Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Mineralogia de solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo

Valdomiro Severino de Souza Júnior

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba 2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Valdomiro Severino de Souza Júnior Engenheiro Agrônomo

Mineralogia de solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. **PABLO VIDAL-TORRADO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba 2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Souza Júnior, Valdomiro Severino de Mineralogia de solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo / Valdomiro Severino de Souza Júnior. - - Piracicaba, 2005. 99 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.

1. Ecossistema de Mangue 2. Datação radiocarbônica 3. Estuário 4. Gênese do solo 5. Granulometria 6. Mineralogia do solo 7. Sedimentodologia 8. Termoluminescência I. Título

CDD 631.411

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICO

Aos meus queridos pais, Valdomiro Souza e Jaideth Buarque pelo amor, compreensão e apoio ilimitado.

Aos meus irmãos Jamesson e Vadja e à Tia Jelvanicy pelo carinho, apoio e confiança.

OFEREÇO

À minha Sarah, com amor e carinho. Pelo seu amor, compreensão e companheirismo.

Agradecimentos

A Deus, pela criação e por tudo.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP através do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas e do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade e apoio na realização deste curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida no país e ao estágio no exterior (Doutorado Sanduíche) através do convênio CAPES-MECD 054/03, entre a Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" e Universidade de Santiago de Compostela.

A Fundação de amparo à pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento ao projeto: Pedologia e impacto antrópico sobre a qualidade dos solos em áreas de mangue no Estado de São Paulo, Processo nº. 2001/02976-8.

A Universidade de Santiago de Compostela – "Departamento de Edafoloxia e Quimica Agrícola", pelo apoio e infra-estrutura na realização das atividades laboratoriais.

Ao Consejo Superior de Investigaciones Científicas – "Centro de ciencia medioambientales" CSIC–CCMA. Pelo apoio e infra-estrutura para o estudo de mineralogia.

Ao Prof. Dr. Pablo Vidal-Torrado pela orientação, aprendizagem, confiança, apoio em todos os momentos e sobre tudo pela amizade e convívio pessoal.

Ao Prof. Dr. Xosé Luis Otero Pérez (Universidade de Santiago de Compostela), pelo apoio, colaboração na realização do estudo e pela grande amizade e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Felipe Macias (Universidade de Santiago de Compostela), pelo enorme apoio e empenho para a realização deste trabalho.

A pesquisadora Dra. Maria Teresa Gárcia-Gonzalvéz (CSIC-CCMA) pelo grande apoio e contribuição ao trabalho, pela atenção pessoal e amizade durante a estada em Madrid.

Ao Prof. Dr. Moysés Tessler, pela valiosa contribuição ao trabalho, aprendizagem, e pela boa vontade, acessibilidade e parceria com nosso estudo.

Aos Profs. Drs. Alexandre Demattê, Álvaro Pires, Célia Regina, Celso Clemente, Luis Alleoni, Luiz Pessenda, Miguel Cooper, Michel Mahiques, Takashi Muraoka, pelos conhecimentos transmitidos e contribuição à minha formação.

Ao Prof. PhD. Mateus Rosas Ribeiro da Universidade Federal Rural de Pernambuco, por me encaminhar à pedologia, confiança e amizade.

Aos familiares e amigos: Tia Jaci, Nilza, Silvano, Deusa, Elsie Ana, Ezequias (*in memorian*), Laura, Marcelo Metri, Marco Túlio e Carla, Nilza, Pinto, Samira, Dag, Venicio e Wagner, pelo apoio, amizade e carinho.

Ao Tiago, o grande amigo e companheiro de todas as horas, inclusive na morada em Santiago de Compostela e Felipe, Flávia Morales (minha madrinha) e Patrícia, pela grande amizade, apoio e convívio de todo o doutorado e momentos de diversão.

À Martinha Molina, amiga, irmã e companheira, pela nossa grande amizade e agradável convivência em Santiago de Compostela.

Ao meu grande amigo e companheiro Cláudio, pela excelente amizade e agradável convívio em nossa república, e à Suzana Melo e Patrícia Lyra pela grande amizade e agradável convivência em Piracicaba.

Aos amigos e companheiros de sempre: Edna e Tonny, Lindomario e Ralini.

Aos amigos e colegas da ESALQ: Aline, Alessandra, Antonio (Coitado), Bruno (Kuek), Camila, Cindy, Cíntia, Dolorice, Eros, Esther Holckman, Fábio, Fernando Perobelli, Fernando Zambrosi, Flávia, Gil Pará, Gláucia Anti, Herdjania, João de Deus, Flavia, Jonas, Josiane, Juliana Galvão, Juliano, Karina Batista, Karina Salomão, Laércio, Lavres, Lílian e Lucia Pittol, Luis Eduardo (Ingrato), Mara Jacinto, Márcia Calegari, Marcio Chiba, Marcio Soares, Maria Luiza, Marta Gonzaléz, Mauricio Coelho, Michel, Michele, Mirian, Ricardo, Silvia Imhoff, Simeire, Tairone, Vanda, Virginia, pela amizade, auxílio e momentos de descontração.

Aos amigos da Universidade de Santiago de Compostela e CSIC-CCMA (Espanha): Em especial à Maria Santiso pela grande ajuda e responsabilidade com os trabalhos em laboratório, e principalmente pela agradável companhia e amizade, além de Luis Lado, Edgar, Esther (Jordi), Carmen, Eva Penteado, Javi, Cruz, Monica, Ruth, Nue, Cristina Santín, Cristina, Naty, Javi 10, Chelo, Angel, Maika, Silvia (Biogea), Eladio, Eva Bujan, Ion, José, Lídia, Zuriñe, Roberto,

Felipe, Esther, Beatriz (CSIC) Javi (CSIC), Clara (CSIC), João Manuel (CSIC), Fernando Garrido (CSIC) pela ajuda e companheirismo durante minha estada em Santiago de Compostela e Madrid.

Aos colegas do Instituto Oceanográfico/USP, Ricardo, Renato e Marília, pela ajuda nos trabalhos de campo e informações sobre os manguezais paulistas.

Aos funcionários da CSIC-CCMA: Alberto e Fernando Pinto pela colaboração nos estudos de mineralogia e amizade.

Aos funcionários do Departamento de Solos da ESALQ: Em especial ao Dorival pela dedicação, companhia nas viagens e esforço nos trabalhos de campo, além da Nancy, Luis Silva, Moisés, Beth, Denise, Fernando, Martinha, Jaqueline, Karina, Marta, Cristina, Udson, Lico, pelo apoio nos serviços realizados e amizade.

Aos funcionários da Base de Cananéia IO/USP, Apolinário, Heloísa e Humberto, pelo apoio na realização dos trabalhos de campo.

A todos aqueles, que por acaso tenha esquecido, mas que contribuíram e me incentivaram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO	9
ABSTRACT	. 10
1 INTRODUÇÃO	. 11
Referências	. 14
2 EVOLUÇÃO QUATERNÁRIA, DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS NOS SOLOS	E
AMBIENTES DE SEDIMENTAÇÃO EM MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO	20
Resumo	20
Abstract	22
2.1 Introdução	24
2.2 Desenvolvimento	26
2.2.1 Material e Métodos	26
2.2.1.1 Localização geográfica da área de estudo	26
2.2.1.2 Geomorfologia e geologia da região	28
2.2.1.3 Clima	29
2.2.1.4. Procedimento de campo	29
2.2.1.5 Procedimentos de laboratório	30
2.2.2 Resultados	31
2.2.3 Discussão	39
2.2.3.1 Constituição granulométrica dos solos e a evolução costeira quaternária	39
2.2.3.2 Distribuição de partículas e seleção na fração areia	44
2.2.3.3 A fração silte em solos de manguezais	45
2.3 Conclusões	45
Referências	. 46
3 MINERALOGIA DAS FRAÇÕES ARGILA E SILTE DE SOLOS DE MANGUEZAIS	DO
ESTADO DE SÃO PAULO	. 51
Resumo	. 51
Abstract	. 53
3.1 Introdução	. 54
3.2 Desenvolvimento	. 56
3.2.1 Material e Métodos	. 56
3.2.2 Resultados	. 59
3.2.2.1 DRX da fração silte	. 59
3.2.2.2 DRX da fração argila	. 62
3.2.2.3 Sedimento em suspensão	. 64
3.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier	. 66
3.2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão e varredura (MET e MEV)	. 66
3.2.2.6 Semiquantificação dos minerais	. 66
3.2.3 Discussão	. 68
3.3 Conclusões	. 74
Referências	. 74

SUMÁRIO

4 ESMECTITA EM SOLOS DE MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO	80
Resumo	
Abstract	
4.1 Introdução	
4.2 Desenvolvimento	
4.2.1 Material e Métodos	
4.2.2 Resultados	
4.2.2.1 Difratogramas de raios-X	
4.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	
4.2.3 Discussão	
4.3 Conclusões	
Referências	
Anexos	

RESUMO

Mineralogia de solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo

Manguezais são formados por grupos de árvores e arbustos que se desenvolvem na zona de intermarés de regiões tropicais. Este ecossistema ao se estabelecer na interface do ambiente marinho e continental, apresenta sua formação relacionada com as flutuações relativas do nível do mar quaternário, através do preenchimento dos vales dos rios, margens de lagunas e baías com sedimentos tanto de origem continental como marinha. O conhecimento da distribuição de partículas e dos minerais constituintes da assembléia mineralógica dos solos em ambiente de planícies estuarinas, auxilia na compreensão de processos de sedimentação e geoquímica dentro dos estuários. O trabalho foi realizado nos manguezais distribuídos ao longo do litoral do Estado de São Paulo, e objetivou-se caracterizar os ambientes de sedimentação de acordo com a granulometria e o processo de evolução quaternária, determinar qualitativamente e semiquantitativamente a assembléia mineralógica e estudar em detalhe os tipos de esmectitas presentes nesses solos. Para tanto foram coletadas amostras de solos de 14 manguezais nas camadas de 0-20 e 60-80cm e de sedimento em suspensão do Rio Ribeira de Iguape, além de amostras de diferentes profundidades para datações. Determinaram-se as frações, argila, silte, areia total e 5 frações da areia, foram realizadas datações ¹⁴C por cintilação líquida e AMS na fração humina da matéria orgânica e por termoluminescência em grãos de quartzo. As análises mineralógicas foram realizadas na fração silte e argila e no sedimento em suspensão através de DRX, IV, MET, MEV com microanálise, ATD e ATG, realizou-se também o teste de Greene-Kelly para identificar o tipo de esmectitas presentes nesses solos. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que os solos dos manguezais do Estado de São Paulo podem apresentar diferentes texturas desde arenosa até muito argilosa, freqüentemente contêm altos teores de silte e todos têm idade holocênica, oscilando entre 410 anos A.P. e 3.700 anos; a distribuição de partículas está relacionada à morfologia atual do estuário e à natureza dos sedimentos costeiros adjacentes; a assembléia mineralógica da fração fina dos solos é constituída de pirita, nontronita, caulinita, illita, gibbsita, quartzo, feldspato, e localmente ocorrem goethita, vermiculita, biotita, halloysita e anatásio; os minerais alóctones são de origem continental e marinha; a distinção entre os cenários geomorfológicos ao longo do litoral condiciona a distribuição de minerais, e ainda foi inferido que ocorre neoformação de esmectita e de caulinita, e que o processo de oxidação de matéria orgânica nesses solos pode estar utilizando o Fe³⁺ da nontronita como receptor de elétrons.

Palavras-chave: solos de manguezal, granulometria, termoluminescência, datação ¹⁴C, evolução costeira, mineralogia de sedimentos costeiros, minerais primários em solos, argilominerais, solos estuarinos, neogênese; nontronita, teste Greene-Kelly, neoformação.

ABSTRACT

Soil mineralogy and sedimentary environment in mangroves of São Paulo State

Mangroves are formed by groups of trees and shrubs that develop in the intertidal zone of tropical regions. This ecosystem to establish in the interface of both marine and continental environment, present its formation related to the sea-level fluctuations during the quaternary period, where the terrigenous and marine sediments are deposited in rivers valleys, edges of lagoons and bays. The knowledge of both particle distribution and minerals constituent of soils in estuarines areas, can aid to understand the processes of sedimentation and geochemistry in this site. This study was carried out with mangroves distributed along the São Paulo State coast, and aims to characterize the sedimentary environments in accordance with grain size and process of quaternary evolution, to determine qualitatively and semiquantitatively the mineralogical assemblage and to identify the smectites types in these soils. Samples were collected from 14 mangroves soils at the layers 0-20 and 60-80cm, and also was collected sediment in suspension of the Ribeira de Iguape River, and samples of different depths for dating. The clay, silt and total sand sizes and 5 sand fractions were determined, radiocarbon dating were carried out by liquid scintillation counting and accelerator mass spectrometry in humin fraction of the soil organic matter and by thermoluminescence of quartz grains. The mineralogical analyses were carried out by XRD, FTIR, TEM, SEM, DTA and GTA in silt and clay sizes and in the sediment in suspension, also was made the Greene-Kelly test to identify the smectites type. According to the results we concluded that the mangroves soils from São Paulo State have different textures varying from sandy up to very clay, also occuring high silt contents. All the mangroves are holocenic, with ages varying from 410 yr B.P. to 3,700 yr; the particle distribution is related to the current geomorphological setting of the estuary and the origin of coastal sediments. The mineralogical assemblage is constituted of pyrite, nontronite, kaolinite, illite, biotite, gibbsite, quartz, feldspars, and locally occurs goethite, vermiculite, halloysite and anatase; the aloctones minerals are from both the terrigenous and marine origin; the difference between geomorphological settings along the coastal plain rules mineral distribution, and still it was inferred the neoformation of esmectita and kaolinite and that the process of organic matter mineralization in these soils may be using Fe^{3+} from nontronite as an electron acceptor.

Keywords: mangroves soils, grain size, thermoluminescence, radiocarbon, coastal evolution, estuarine sediments mineralogy, soils primary minerals, clayminerals, estuarines soils, neoformation; nontronite, Greene-Kelly test.

1 INTRODUÇÃO

Mangues são formados por grupos de árvores e arbustos tropicais que se desenvolvem na zona de intermarés em condições dinâmicas, por estarem sujeitas a mudanças de curto prazo, como são as alternâncias de marés e sazonais, e outras de longo prazo como as mudanças climáticas e as variações no nível do mar (DUKE, 1992). No Brasil, o ambiente é caracterizado pela associação de árvores e arbustos das espécies *Rhizophora mangle*, *Avicennia sp.*, *Laguncularia sp.*, além de gramíneas como a *Spartina sp.* (SUGUIO, 1998).

O manguezal normalmente demonstra uma zonação de espécies paralela à linha de costa (CHAPMAN, 1970 apud WOODROFFE, 1992), essa zonação de espécies reflete uma resposta ecofisiológica das plantas em uma ou várias séries de gradiente ambiental, que é combinado a fatores como freqüência e duração de inundação, saturação do substrato, salinidade e potencial da água que determina onde as plantas se desenvolvem (WOODROFFE, 1992).

As paisagens e as formas desse ecossistema são modeladas por processos construtivos e destrutivos regidos por forças contínuas de água fluvial, das marés e ondas, dentro da qual as espécies florestais de mangue estão inseridas (SCHAEFFER-NOVELLI et al. 2000). Dessa forma, sua estrutura e composição variam em função de fatores geofísicos, geográficos, geológicos, hidrográficos, climáticos e edáficos (VANUCCI, 1999).

Sendo os manguezais ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes terrestre e marinho sujeitos ao regime de marés (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2000), um fator importante nos estudos dessas áreas é a variação do nível relativo médio do mar (n.m.m) (BEHLING; COSTA, 2001). A nível global, o período do quaternário tem sido caracterizado pela existência de várias oscilações no n.r.m.m., as quais tem deixado testemunhos em várias regiões. No litoral do Estado de São Paulo, Suguio e Martin (1978) encontraram evidências de pelo menos duas fases transgressivas com o n.r.m.m. superior ao atual durante o quaternário, identificado-as como a Transgressão Cananéia, onde o n.r.m.m. provavelmente atingiu + 8 metros (+ -2) acima do nível atual há aproximadamente 120.000 anos A.P., e a Transgressão Santos, quando o máximo do n.r.m.m. há aproximadamente 5.100 anos A.P. foi de +4,5 metros (+ -0,5) do nível atual.

As curvas de antigos n.r.m.m. de Suguio & Martin (1978) para o Estado de São Paulo mostram variações de amplitude em diferentes trechos da costa estudada durante a Transgressão Santos, onde o máximo foi de +3,5 metros na região de Cananéia-Iguape (litoral sul), + 4,6 metros na região de Praia Grande/Bertioga (Baixada Santista).

De acordo Woodroffe (1992), independente da flutuação do n.r.m.m., os manguezais têm persistido durante o quaternário, no entanto a morfologia desse ecossistema, que também é controlada pela característica do substrato e modelo de sedimentação ou topografia, tem sido alterada durante o holoceno.

O ecossistema de manguezal, ao se estabelecer na interface do ambiente marinho e continental (COOPER, 2001), apresenta sua formação relacionada com as flutuações relativas do nível do mar quaternário, através do preenchimento dos vales dos rios, margens de lagunas e baías com sedimentos tanto de origem continental como marinha (WOLANSKI; CHAPPELL, 1996).

Do ponto de vista morfológico o litoral do Estado de São Paulo é dividido em duas partes bastante distintas: o norte, onde o embasamento cristalino atinge o mar em quase toda sua extensão e o sul, onde surgem grandes planícies essencialmente formadas por depósitos marinhos ou flúvio-lagunares (SUGUIO; MARTIN, 1978). Unindo as duas regiões e localizando-se na parte central do litoral encontra-se a Baixada Santista, região pouco recortada pelo embasamento cristalino e onde a planície litorânea é mais ampla (LAMPARELLI, 1998).

Quanto à distribuição, ao longo da costa paulista, os manguezais comportam-se da seguinte forma: no litoral norte sua ocorrência é relativamente escassa e os corpos de manguezais são pequenos, concentrando-se na foz de rios; na Baixada Santista são mais numerosos e estão associados ao estuário de Santos e no litoral sul, há grandes áreas ocupadas por manguezais, que são distribuídos ao longo de inúmeros canais e rios, principalmente no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (LAMPARELLI, 1998).

A ocorrência desse ecossistema está relacionada à presença de terrenos baixos e planos das regiões estuarinas às margens de lagunas ou ao longo de canais naturais e dos cursos inferiores de rios, até onde ocorre o fluxo das marés (INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA, 1988). Segundo Cintrón e Schaeffer-Novelli (1983) e Hillier (1995), esses locais são propícios a uma intensa deposição de sedimentos de textura fina, cujo substrato formado apresenta consistência pastosa, denominado genericamente de lama ou sedimento lodoso, podendo ocorrer solos arenosos (CLOUGH, 1992; ROSSI; MATTOS, 2002).

Na paisagem de áreas estuarinas é possível ocorrer vários solos em seus diferentes níveis topográficos, tais como Alfisols com horizontes nátricos ou apresentando acúmulo de materiais sálicos, sódicos ou sulfatados, como os observados na Austrália (FITZPATRICK et al., 1993);

solos salinos com elevada acidez devido à oxidação da pirita (BANDYOPADHYAY; MAJI, 1995); bem como solos hidromórficos como Gleissolos e Organossolos, ambos tiomórficos (LANI, 1998; FERREIRA, 2002; GOMES, 2002; PRADA-GAMERO et al., 2004).

A composição mineralógica é bastante variada nesses solos, onde podem ocorrer quartzo, halita, pirita e jarosita, (MARIUS; LUCAS, 1991), sendo encontrada com maior freqüência seqüências relativas de montmorilonita > caulinita > illita > clorita (PRAKASA; SWAMY, 1987). Estudos realizados em manguezais brasileiros têm apresentado uma composição mineralógica formada por pirita, esmectita, mica, caulinita, quartzo, feldspato, anatásio e gibbsita (BEHLING; COSTA, 2001, 2004; MARIUS et al., 1987; PRADA-GAMERO et al., 2004).

Estudos mineralógicos realizados em sedimentos estuarinos empregando-se difração de raios-X, análise térmica diferencial e gravitacional, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, além de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, têm se mostrado adequados na caracterização qualitativa e quantitativa e distinção entre minerais, e visualizações de suas estruturas (VELDE; CHURCH, 1999; HAJJAJI et al., 2001; BELZUNCE-SEGARRA et al., 2002, FERNANDÉZ-CALIANI et al., 2004; GAUDIN et al., 2005).

Alguns trabalhos realizados buscando a reconstrução ambiental de ambientes costeiros e evolução da linha de costa, têm utilizado como indicador a idade determinada por ¹⁴C (ÂNGULO et al., 1999; SUPARAN et al., 2001; BELPERIO et al., 2002; ALLISON, et al., 2003). Em áreas de manguezais têm-se os estudos realizados por Woodroffe e Grime (1999) na Austrália, por Behling e Costa, (2001), Behling et al., (2001) no Brasil, e Ellison (1993) trabalhando em manguezal do Caribe. Outra metodologia empregada na determinação da idade absoluta de sedimentos, é através da termoluminescência em sedimentos arenosos de áreas litorâneas (ENGELMANN et al., 2001; TATUMI et al., 2003).

O estudo da distribuição de partículas, além do conhecimento dos minerais constituintes da assembléia mineralógica dos solos em ambiente de planícies estuarinas, pode auxiliar na compreensão de processos de sedimentação e geoquímicos dessas partículas dentro dos estuários, cujo entendimento inter-relacionado auxilia nos estudos da geoquímica de metais e efeitos de impactos antrópicos causados por contaminação de metais pesados e derrames de petróleo, que são relativamente comuns nesses ambientes (LEE; PAGE, 1997; CALIANI et al., 1997; WANG; LE, 1997; BIRCH; TAYLOR, 1999; MILLWARD et al., 1999; TAM; WONG, 2000; CLARK et al., 2000; TURNER; MILLWARD, 2002; PREDA; COX, 2002; VRECAA; XIA et al., 2004;

DOLENEC, 2005; MARCHAND et al., 2005). Além de servir como indicadores em estudos de reconstrução paleoambiental, os quais podem revelar fenômenos climáticos pretéritos e seu impacto neste ambiente, servem também como referência para as previsões futuras dos processos de evolução costeira (PETSCHICK et al., 1996; LARIO et al., 2002; HEROY et al., 2003).

Com base no exposto e a despeito dos recentes esforços voltados aos estudos dos solos de manguezais, principalmente os do Estado de São Paulo, ainda são poucas as informações sobre a mineralogia desses solos e a distribuição dos mesmos de acordo com composição granulométrica. As pesquisas que vêm sendo conduzidas, entre outros aspectos, visam sobretudo, realizar uma caracterização geoquímica desses manguezais, procurando fornecer bases científicas para pedogênese e suas funções como substrato para a comunidade vegetal. Dessa forma, a caracterização dos componentes inorgânicos, em particular dos minerais existentes nos solos, além de uma abordagem dos atributos granulométricos relacionados com a geocronologia quaternária, mostra-se importante para a complementação e compreensão sistematizada dos estudos dos solos de manguezais distribuídos ao longo do litoral paulista.

Referências

ALLISON, M.A.; KHAN, S.R.; GOODBRED JR, S.L.; KUEHL, S.A. Stratigraphic evolution of the late Holocene Ganges-Brahmaputra lower delta plain. **Sedimentary Geology,** Amesterdan, v. 155, p. 317-342, 2003.

ANGULO, R.J.; GIANNINI, P.C.F.; SUGUIO, K.; PESSENDA, L.C.R. Relative sea-level changes in the last 5500 years in southern Brazil (Laguna-Imbituba region, Santa Catarina State) based on vermetid ¹⁴C ages. **Marine Geology,** Amesterdan, v.159, p. 323-339, 1999.

BANDYOPADHYAY, B.K.; MAJI, B. Nature of acid soils of Sundarbans delta and suitability of classifying them as acid sulphate or potential acid sulphate soils. Journal Indian Society Soil Science, New Delhi, v.43, p.251-255, 1995.

BEHLING, H.; COSTA, M.L. da. Holocene vegetational and coastal environmental changes from the Lago Crispim in northeastern Pará State, eastern Amazonia. **Review of Palaeonbotany and Palynology,** Amesterdan, v. 114, p. 145-155, 2001.

BEHLING, H.; COSTA, M. L. da. Mineralogy, geochemistry, and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras Formation of Mosqueiro Island, northeastern Pará state, eastern Amazonia. **Journal of South American Earth Sciences,** Oxford, v. 17, p. 285–295, 2004.

BEHLING, H.; COHEN, M.C.L.; LARA, R.J. Studies on Holocene mangrove ecosystem dynamics of the Bragança Peninsula in northeastern Pará, Brazil. **Palaeogeography**, **Palaeoclimatology**, **Palaeoecology**, Amesterdan, v. 167, p. 225-242. 2001.

BELPERIO, A.P.; HARVEY, N.; BOURMAN, R.P. Spatial and temporal variability in the Holocene sea-level record of the South Australian coastline. **Sedimentary Geology,** Amesterdan, v. 150, p. 153-169, 2002.

BELZUNCE-SEGARRA, M.J.; WILSON, M.J.; FRASER, A.R.; LACHOWSKI, E.; DUTHIE, D.M.L. Clay mineralogy of Galician coastal and oceanic surface sediments: contributions from terrigenous and authigenic sources. **Clay Minerals**, London, v. 37, p. 23-37, 2002.

BIRCH, G.; TAYLOR, S. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. **The Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 227, p. 123-138, 1999.

CALIANI, J.C.F.; MUÑOZ, F.R.; GALÁN, E. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 198, p. 181-200, 1997.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Introduccion a la ecologia del manglar. Montevideo: Oficina Regional de Ciência y Tecnologia de la Unesco para América Latina y el Caribe, 1983. 109p.

CLARK, M.W.; DAVIES-McCONCHIE, F.; McCONCHIE, D.; BIRCH, G.F. Selective chemical extraction and grain size normalisation for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 258, p. 149-170, 2000.

CLOUGH, B.F. Primary productivity and growth of mangrove forests. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. **Coastal and Estuarine Studies**. Washington: American Geophysical Union, 1992. p. 225-250.

COOPER, J.A.G. Geomorphological variability among microtidal estuaries from the wavedominated South African coast. **Geomorphology**, Amesterdan, v. 40, 99-122, 2001.

DUKE, N.C. Mangrove floristics and biogeography. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. **Coastal and Estuarine Studies**. Washington: American Geophysical Union, 1992. p. 63-100.

ELLISON, J.C. Mangrove Retreat with Rising Sea-level, Bermuda. Estuarine, Coastal and Shelf Science, London, v. 37, p. 75-87, 1993.

ENGELMANN, A.; NEBER, A.; FRECHEN, M.; BOENIGK, W.; RONEN, A. Luminescence chronology of Upper Pleistocene and Holocene aeolianites from Netanya South Sharon Coastal Plain, Israel. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v. 20, p. 799-804, 2001.

FERNANDEZ-CALIANI, J.C.; CRESPO, E.; RODAS, M.; BARRENECHEA, J.F.; LUQUE, F.J. Formation of nontronite from oxidative dissolution of pyrite disseminated in precambrian felsic metavolcanics of the southern iberian massif (Spain). **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 52, n. 1, p.106–114, 2004.

FERREIRA,T.O. Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP): Pedologia e contaminação por esgoto doméstico. 2002. 113p. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

FITZPATRICK, R.W.; HUDNALL, W.H.; SELF, P.G.; NAIDU, R.; DENT, D.L.; MENSWOORT, M.E.F. **Origin and properties of island and tidal saline and acid sulphate soils South Australia**. Wageningen: Ed. ILRI. 1993. p.71-80.

GAUDIN, A.; BUATIER, M.D.; BEAUFORT, D.; PETIT, S.; GRAUBY, O.; DECARREAU, A. Characterization and origin of Fe3+-montmorillonite in deep-water calcareous sediments (Pacific Ocean, Costa Rica Margin). **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 53, n. 5, p. 452-465, 2005.

GOMES, F.H. **Caracterização de solos de manguezais e de restinga no município de Ilhéus-Bahia**. 2002. 96p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa – Departamento de Solos, Viçosa, 2002. HAJJAJI, M.; KACIM, S.; ALAMI, A.; BOUADILI, A.E.; MOUNTASSIR, M.E. Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. **Apllied Clay Science,** London, v. 20, p. 1-12, 2001.

HEROY, D.C.; KUEHL, S.A.; GOODBRED JR., S.L. Mineralogy of the Ganges and Brahmaputra Rivers: implications for river switching and Late Quaternary climate change. **Sedimentary Geology,** Amsterdam, v. 155, p. 343–359, 2003.

HILLIER, S. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. In: Velde, B. Origin and Minerals of clays- clays and the environment. Berlin: Springer. 1995. p. 162-219.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Carta Geotécnica do Município do Guarujá**. São Paulo: Secretaria de Ciência Tecnologia e Desenvolvimento Econômico, 1988. 115p.

LAMPARELLI, C.C. Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 1998. 108p.

LARIO. J.; SPENCER, C.; PLATER, A. J.; ZAZO, C.; GOY, J. L.; DABRIO, C.J. Particle size characterisation of Holocene back-barrier sequences from North Atlantic coasts (SW Spain and SE England). **Geomorphology,** Amsterdam, v. 42, p. 25–42, 2002.

LEE, R.E.; PAGE, D.S. Petroleum hydrocarbons and their effects subtidal regions after major oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 34, p. 928-940, 1997.

MARIUS, C.; ARCHANJO, D.; LARQUE, P. Les sols de mangroves de la baie de Vitoria (Brésil).**Cahiers Orstom Série Pédologique,** Montpellier, v. 23, n. 3, p. 211-216, 1987.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E.; BALTZER, F.; ALBÉRIC, P.; COSSA, D.; BAILLIF, P. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. **Marine Chemistry**, Amsterdam, 2005. IN PRESS.

MARIUS, C.; LUCAS, J. Holocene mangrove swamps of West Africa: sedimentology and soils. **Journal African Earth Science,** Cidade do Cabo., v.12, p.41-54, 1991.

MILLWARD, G.E.; SANDS, T.K.; JAGO, C.F. Particulate metals and their settling velocities in the Humber Estuary, UK. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 68, p. 145–168, 1999.

PETSCHICK, R.; KUHN, G.; GINGELE, F. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 130, 203-229, 1996.

PRADA-GAMERO, R. M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. Mineralogia e Físico-Química dos Solos de Mangue do Rio Iriri no Canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 28, n. 2, p. 233-244, 2004.

PRAKASA, R.M.; SWAMY, A.S.R. Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta. **Clay Research**, Oxford, v.6, n.2, p.81-86, 1987.

PREDA, M.; COX, M.E. Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves, Pumicestone region, southeast Queensland, Australia. **Environment International,** New York, v.28, p. 433–449, 2002.

ROSSI, M.; MATTOS, I.F.A. Solos de mangue do Estado de São Paulo: Caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia,** São Paulo, v.15, p.101-113, 2002.

SCHAEFERR-NOVELLI, Y.; CINTRÓN, G.M.; SOARES, M.L.G.; ROSA, T. DE. Brazilian Mangroves. Aquatic Ecosystem Health & Management, New York, v.3, p. 561-570, 2000.

SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil. 1998. 1.222p.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense. São Paulo: Instituto Oceanográfico, 1978. 55p.

SUPRAN, P.; DAM, R.A.C.; VAN DE KAARS, S.; WONG, T.E. Late quaternary tropical lowland environments on Halmahera, Indonesia. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,** Amesterdan, v. 171, p. 229-258, 2001.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. **Environmental Pollution**, Barking, v.110, p.195-205, 2000.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E. Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 55, p. 857–883, 2002.

VANUCCI, M. **Os manguezais e nós:** uma síntese de percepções. Tradução de D. Navas-Pereira. São Paulo: EDUSP, 1999. 233p.

VELDE, B.; CHURCH, T. Rapid clay transformation in Delaware salt marshes. Applied Geochemistry, Oxford, v. 14, p. 559-568, 1999.

VRECAA, P.; DOLENEC, T. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. **Environment International**, New York, v. 31, p. 53–61, 2005.

WANG, X.; KE, X. Grain-size characteristics of the extant tidal flat sediments along the Jiangsu coast, China. **Sedimentary Geology,** Amsterdam, v.112, p. 105-122, 1997.

WOLANSKI, E.; CHAPPELL, J. The response of tropical Australian estuaries to a sea level rise. **Journal of Marine Systems**, Amesterdan, v.7, 267-279, 1996.

WOODROFFE, C. D. Mangrove sediments and geomorphology. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. **Coastal and Estuarine Studies**. Washington: American Geophysical Union. 1992. p. 7-42.

WOODROFFE, C.D.; GRIME, D. Storm impact and evolution of a mangrove-fringed chenier plain, Shoal Bay, Darwin, Australia. **Marine Geology**, Amesterdan, v. 159, p. 303-321, 1999.

XIA, X.M.; LIA, Y.; YANGA, H.; WUC, C.Y.; SING, T.H.; PONG, H.K. Observations on the size and settling velocity distributions of suspended sediment in the Pearl River Estuary, China. **Continental Shelf Research,** Oxford, v. 24, p. 1809–1826, 2004.

2 EVOLUÇÃO QUATERNÁRIA, DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS NOS SOLOS E AMBIENTES DE SEDIMENTAÇÃO EM MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Resumo

Evolução quaternária, distribuição de partículas nos solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo

A distribuição de partículas em solos ou sedimentos das planícies litorâneas auxilia no entendimento dos processos de sedimentação em estuários, servindo com um importante atributo para aplicações em estudos de reconstrução paleoambiental, ciclos geoquímicos e poluição ambiental, como contaminação por metais pesados e derrames de petróleo, que devido à ação antrópica são relativamente comuns nesses ambientes. Com o objetivo de caracterizar os ambientes de sedimentação de acordo com a granulometria e com o processo de evolução quaternária ao longo do litoral do Estado de São Paulo, foram estudados solos de catorze manguezais. As análises granulométricas foram realizadas nas camadas de 0-20 e 60-80cm de profundidade, determinando as frações, argila, silte, areia total e 5 frações da areia. Realizaram-se datações ¹⁴C por cintilação líquida, espectrometria de massa acoplada a acelerador de partículas na fração humina da matéria orgânica e por termoluminescência em grãos de quartzo, para amostras de diferentes camadas dos manguezais amostrados. Os resultados de granulometria foram tratados de acordo com os parâmetros estatísticos de Folk e Ward. Os solos dos manguezais do Estado de São Paulo têm idade holocênica oscilando entre 410 anos e 3.700 anos AP. até a profundidade de 80cm. Em alguns casos este substrato holocênico encontra-se sobreposto à camada arenosa pleistocênica, como foi identificado em SG1 (65-77cm= 11.000 anos e 90-95cm= 24.700 anos), P.M. (72-79cm= 60.000 anos), e em RF cuja camada a 40-50cm apresentou idade de 12.200 anos. Os manguezais apresentam solos de diferentes texturas variando de arenosa até argilosa. Os solos de constituição arenosa foram identificados na Ilha do Cardoso, na planície do Rio Guaratuba e ao longo do litoral norte, cujos manguezais foram estabelecidos sobre os sedimentos retrabalhados de antigos cordões arenosos e localizados às margens dos rios que drenam essas planícies litorâneas (SG1, SG2, GUA, RE). Estes solos ocorrem também nas proximidades da desembocadura dos rios onde há maior influência da ação de ondas (RF). Os manguezais cujo substrato são constituídos, predominantemente, de partículas finas (silte e argila) estão localizados nos compartimentos mais protegidos do litoral, como o Canal do Cananéia (PM, BAG), Mar Pequeno (IGUA) e dentro do estuário de Santos na Baixada Santista (ITA, IRI, COS, CRU). O período de maré estacionada que decorre da alternância dos ciclos de enchente e vazante da mesma, favoreceria a sedimentação de partículas da fração silte, explicando a ocorrência de alto teor de silte na superfície dos solos de manguezais de P.M. e BAG e ao longo das camadas estudadas de IGUA e ITA.

Palavras-chave: solos de manguezal, granulometria, termoluminescência, datação ¹⁴C, evolução costeira.

Abstract

Quaternary evolution, particle distribution in soils and sedimentary environment in mangroves from São Paulo State.

The particle distribution in soil or sediments of coastal plains contributes to the understanding of the sedimentation processes in estuaries, being useful as an important attribute for applications in studies of palaeoenvironmental reconstruction, geochemical cycles and environmental pollution such as contamination of heavy metals and oil spills, that due to human impact are relatively common in these sites. With the objective to characterize the sedimentary environments in accordance to the particle size and the process of quaternary evolution along the São Paulo State coast, 14 mangroves were studied. The particle size analyses were carried out with samples from layers 0-20 and 60-80cm. It was determined the clay, silt, total sand size and 5 sand fractions. Radiocarbon dating was carried out by liquid scintillation counting and accelerator mass spectrometry in humin fraction of soil organic matter and by thermoluminescence of quartz grains, with samples of different layers. The results of particle size were treated according to the Folk and Ward statistics parameters. The mangroves soils of São Paulo State are holocenic with ages varying from 410 yr to 3,700 yr B.P. up to 80cm depth. In some cases, this holocenic substratum is overlying a pleistocenic sandy layer, as identified in SG1 (65-77cm = 11,000 years and 90-95cm = 24,700 yr), PM. (72-79cm = 60,000 yr), and in RF where layer of 40-50cm showed an age of 12,200 yr. Mangroves soils showed different textures, varying from sandy up to clayey. The sandy soils were identified in Cardoso Island, in Guaratuba river plain and along the northern coast, these mangroves had been established on reworked sediments of old beach ridges and located on the rivers edges (SG1, SG2, GUA, RE), these soils also occur close to the river mouth where waves have a great influence (RF). The mangroves soils composed mainly by fine particles (silt and clay) are located in protected sites of the coastal plain as the Cananéia Channel (PM, BAG), Mar Pequeno (IGUA) and Santos estuary inside Baixada Santista (ITA, IRI, COS, CRU). Periods of steady tidal, would allow the silt settling, explaining their higher content in PM and BAG and across the studied layers in IGUA and ITA.

Keywords: mangroves soils, particle size, thermoluminescence, radiocarbon dating, coastal evolution.

2.1 Introdução

As oscilações no nível relativo médio do mar (n.r.m.m.) têm desempenhado importante papel na evolução das áreas costeiras (WOODROFFE, 1992; VILLWOCK, 2005). A nível global, o período Quaternário tem sido caracterizado pela existência de várias oscilações no n.r.m.m., as quais tem deixado testemunhos em várias regiões. Assim, em parte do litoral brasileiro, com destaque no litoral do Estado de São Paulo, foi possível evidenciar pelo menos dois eventos de variações relativas do nível do mar ao longo do período Quaternário denominadas de: Transgressão Cananéia e Transgressão Santos ocorridas em seus picos de oscilação positiva máxima, respectivamente, a cerca de 120.000 e 5.100 anos antes do presente (A.P.), (SUGUIO; MARTIN, 1978).

No litoral paulista, a transgressão de idade pleistocênica (Transgressão Cananéia), ao atingir seu máximo transgressivo (aproximadamente +8,0 metros), deslocou o nível do mar para o sopé da Serra do Mar preenchendo as atuais planícies litorâneas com sedimentos marinhos. Este evento corresponde à Penúltima Transgressão entre Bahia e Pernambuco (BITTENCOURT et al., 1979), sistemas de Ilhas-barreira/laguna III no Rio Grande do Sul (VILLWOCK et al., 1986) e é correlacionado na Europa com o interglacial Eemiano (SHACKLETON et al., 2003) e Sangamoniano na América do Norte (CHAPPELL, 1983).

Na evolução do processo transgressivo-regressivo pleistocênico ocorreu o rebaixamento do n.r.m.m. que, ao longo do último máximo glacial (~17.000 A.P.), deslocou o nível de base até profundidades próximas das atuais batimétricas de -110m (SUGUIO; MARTIN, 1978).

Na seqüência é apresentado o processo evolutivo do litoral do Estado de São Paulo durante o Quaternário de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Suguio e Martin (1978) e Suguio e Tessler (1982).

No decorrer do período regressivo, após o último máximo glacial, foram formadas as planícies de cordões litorâneos, de constituição arenosa assentadas sobre os depósitos arenosos e argilo-arenosos transgressivos. Ainda no decorrer do evento regressivo, além da construção das planícies de cordões regressivos, a drenagem continental, no seu processo de evolução sobre o espaço gerado pelo recuo marinho, ocasionou um aprofundamento dos canais fluviais a partir da

erosão dos sedimentos da planície arenosa transgressiva formando, dessa maneira, extensos canais de drenagem, baías e lagunas.

Após o último máximo glacial, por ocasião da transgressão holocênica (Transgressão Santos), o mar transgrediu novamente em direção ao continente, penetrando prioritariamente pelas partes mais deprimidas, ou seja, através dos canais de drenagem formados durante a regressão mencionada anteriormente.

Este avanço marinho promoveu a deposição de sedimentos arenosos e areno-argilosos nos canais, baías e lagunas, através do retrabalhamento dos sedimentos pré-existentes e dos sedimentos carreados pela drenagem afogada pelo avanço do nível marinho. Além disso, proporcionou a erosão de cordões arenosos pleistocênicos, disponibilizando os sedimentos erodidos para a construção das planícies costeiras holocênicas regressivas.

Após a Transgressão Santos, o n.r.m.m. passou por um processo de descensão contínua até o nível atual. Porém, durante esse período ocorreram ao menos duas rápidas oscilações do nível marinho ocasionando, a cerca de 3.800 anos A.P. uma oscilação positiva entre 3,0 a 4,0 metros acima do nível atual, e entre 0,5 e 2,0 metros a cerca de 2.000 anos A.P. (SUGUIO; MARTIN, 1978).

No evento regressivo holocênico, iniciado após o pico de oscilação positiva da Transgressão Santos, além da formação dos atuais cordões arenosos litorâneos holocênicos, foram também redefinidas as configurações espaciais das atuais baías e lagunas localizadas ao longo de litoral do Estado de São Paulo.

Neste contexto, o ecossistema de manguezal ao se estabelecer na interface do ambiente marinho e continental (COOPER, 2001), apresenta sua formação relacionada com as flutuações relativas do nível do mar quaternário, através do preenchimento dos vales dos rios, margens de lagunas e baías com sedimentos tanto de origem continental como marinha (WOLANSKI; CHAPPELL, 1996).

A ocorrência desse ecossistema está relacionada à presença de terrenos baixos e planos das regiões estuarinas às margens de lagunas ou ao longo de canais naturais e dos cursos inferiores de rios, até onde ocorre o fluxo das marés (INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA, 1988). Segundo Cintrón e Schaeffer-Novelli (1983) e Hillier (1995), esses locais são propícios a uma intensa deposição de sedimentos de textura fina, cujo substrato

formado apresenta consistência pastosa, denominado genericamente de lama ou sedimento lodoso.

No entanto, de acordo com Clough (1992), podem ocorrer solos arenosos, como os encontrados ao longo do litoral do Estado de São Paulo por Rossi e Mattos (2002), que ao caracterizarem os solos de 18 manguezais, constataram o predomínio da textura areia e areia franca na camada superficial de todos os locais estudados.

O entendimento da distribuição de partículas em solos de planícies estuarinas auxilia na compreensão dos processos que dominam a sedimentação dessas partículas dentro do estuário (WANG; LE, 1997; XIA et al., 2004) e em estudos de reconstrução paleoambiental de região costeira (LARIO et al., 2002). Além disso é um atributo utilizado em estudos de impactos antrópicos como contaminação por metais pesados e derrames de petróleo, que são relativamente comuns nesses ambientes (LEE; PAGE, 1997; BIRCH; TAYLOR, 1999; MILLWARD et al., 1999; TAM; WONG, 2000), bem como em estudos geoquímicos de metais (CLARK et al., 2000; TURNER; MILLWARD, 2002; VRECAA; DOLENEC, 2005).

De acordo com a evolução da linha de costa paulista durante o Quaternário, têm-se por hipótese que os atuais manguezais foram estabelecidos após o máximo da Transgressão Santos, e que a compartimentação geomorfológica ao longo do litoral é condicionante para a sedimentação nas áreas de mangues. Dessa maneira, o presente estudo teve como objetivo, caracterizar os ambientes de sedimentação dos solos dos manguezais do Estado de São Paulo, de acordo com sua granulometria e o processo de evolução do litoral ao longo do Quaternário.

2.2 Desenvolvimento

2.2.1 Material e métodos

2.2.1.1 Localização geográfica da área de estudo

Os manguezais estudados estão localizados nos três macro-compartimentos do litoral do Estado de São Paulo, genericamente denominados de Litoral Sul, Baixada Santista e Litoral Norte, apresentados na figura 2.1 e cujas coordenadas geográficas dos pontos coletados encontram-se na tabela 2.1.

No litoral sul, os pontos amostrados estão localizados no Sistema Cananéia-Iguape, da seguinte forma: Ilha do Cardoso: Manguezal do Rio Sítio Grande, neste foram coletados dois



Figura 2.1- Geologia e compartimentação geomorfológica das planícies costeiras do Estado de São Paulo modificado de (Suguio; Tessler, 1992) com a localização dos pontos amostrados

pontos, um no baixo curso e outro no médio curso do rio (SG1 e SG2); Manguezal do Rio Ipaneminha (IPA) e da Transição Restinga-Mangue do Rio Ipaneminha (TRA); Canal de Cananéia: Manguezal da Ilha de Pai Matos (PM) e Manguezal da Ilha de Baguaçu (BAG). Nas proximidades do município de Iguape, no canal do Mar Pequeno, foi amostrado o manguezal da Ilha do Caranguejo (IGUA), localizado imediatamente após a desembocadura do Valo Grande,

que trata-se de um canal construído artificialmente para ligar o Rio Ribeira do Iguape ao Mar Pequeno, obra concluída em 1855 (BESNARD, 1950).

Manguezal	Código	Latitude	Longitude				
Ilha do Cardoso (Litoral Sul)							
Rio Sítio Grande (1)	SG1	25° 04' 48" S	47° 56' 53" W				
Rio Sítio Grande (2)	SG2	25° 04' 57" S	47° 56' 54" W				
Transição mangue-restinga	TRA	25° 04' 37" S	47° 56' 16" W				
Rio Ipaneminha	IPA	25° 04' 44" S	47° 56' 13" W				
Canal de Cananéia e Mar Pequeno (Litoral Sul)							
Ilha Pai Matos	PM	24° 59' 48" S	47° 54' 19" W				
Ilha Baguaçu	BAG	24° 58' 39" S	47° 53' 50" W				
Ilha Caranguejo	IGUA	24° 43' 28" S	47° 34' 00" W				
	Baixada Santi	sta					
Rio Crumahú	CRU	23° 56' 07" S	46° 14' 36" W				
Rio Iriri	IRI	23° 53' 36'' S	46° 12' 16'' W				
Canal da Cosipa	COS	23° 52' 44'' S	46° 22' 21'' W				
Rio Itapanhaú	ITA	23° 51' 17" S	46° 09' 16" W				
Rio Guaratuba	GUA	23° 44' 44" S	45° 53' 43" W				
Litoral Norte							
Rio Escuro	RE	23° 29' 20" S	45° 09' 55" W				
Rio da Fazenda	RF	23° 21' 34" S	44° 50' 48" W				

Tabela 2.1- Identificação e coordenadas geográficas dos manguezais amostrados ao longo do litoral paulista

Na baixada santista, foram efetuadas as coletas no manguezal do Rio Crumahú no município do Guarujá (CRU), nos manguezais dos Rios Itapanhaú (ITA), Iriri (IRI) e Guaratuba (GUA) no município de Bertioga, e no manguezal do Canal da Cosipa em Cubatão (COS).

No setor norte do litoral, foram amostrados os manguezais do Rio Escuro (RE) e do Rio da Fazenda (RF), localizados respectivamente ao sul e ao norte do município de Ubatuba.

2.2.1.2 Geomorfologia e geologia da região

A região litorânea do Estado de São Paulo pode ser genericamente subdivida em duas partes bastante distintas: Litoral Sul, onde se desenvolvem grandes planícies essencialmente formadas por depósitos marinhos e flúvio-lagunares; Baixada Santista deslocando-se ao norte com amplas planícies preenchidas com sedimentos quaternários; Litoral Norte do Estado, onde a planície é estreita devido à proximidade da Serra do Mar constituída basicamente de granito e gnaisse e que está em contato com o mar em quase toda sua extensão (SUGUIO; MARTIN, 1978), (figura 2.1).

2.2.1.3 Clima

O clima que caracteriza grande parte do litoral, segundo a classificação de Köppen, é do tipo tropical, com a temperatura média do mês mais quente superior a 18° C, o total de chuvas do mês mais seco é de 60 mm e a precipitação anual variando entre 1.600 e 2.000 mm; não apresenta estação seca invernal, apenas diminuição de pluviosidade, enquanto os verões são excessivamente úmidos (ROSSI, 1999). As características climáticas ao longo do litoral paulista são bem homogêneas, com exceção na região de Cananéia (litoral sul) onde a temperatura média de inverno é ligeiramente mais baixa do que no litoral norte e Baixada Santista (LAMPARELLI, 1998).

2.2.1.4. Procedimento de campo

As amostragens foram realizadas nos manguezais citados na tabela 2.1, retirando as amostras de acordo com os objetivos analíticos a seguir. No anexo A encontram-se as figuras referentes às atividades de amostragem.

Determinação da granulometria: As coletas foram realizadas com o amostrador para solos inundados, retirando amostras nas profundidades de 0-20 (camada superficial) e 60-80cm (camada subsuperficial), que em seguida, foram acondicionadas em sacos plásticos, identificadas e encaminhadas ao laboratório.

Datação por ¹⁴C: As coletas para este fim foram realizadas com um amostrador para solos inundados "Eijkelkamp", retirando as amostras nas áreas centrais dos manguezais, denominado "núcleo de mangue", as quais foram encaminhadas para o laboratório nos próprios tubos de coleta.

Datação por termoluminescência (TL): A finalidade dessa coleta foi amostrar níveis determinados da seqüência sedimentar para obtenção de idades dos diferentes níveis dos depósitos arenosos. Nesse procedimento foi dispensada uma atenção especial a fim de evitar que a luminosidade incidisse na amostra e com isso, comprometesse a precisão do dado de datação. Portanto, estas amostragens foram realizadas com o auxílio de tubos de PVC pretos de 5 polegadas de diâmetro e 1,5 metro de comprimento, adaptados ao amostrador "Eijkelkamp". Em seguida os tubos foram encaminhados ao laboratório, onde foi realizado o seccionamento das amostras, as quais foram posteriormente enviadas para análise.

2.2.1.5 Procedimentos de laboratório

Determinação granulométrica foi realizada por meio do método da pipeta após a eliminação da matéria orgânica com H_2O_2 a 10% e lavagem dos sais solúveis, como preconizado por Gee e Bauder (1986).

Os diferentes diâmetros de partículas foram definidos de acordo com a escala de Atterberg modificada, e estabelecidos da seguinte forma: areia total (2-0,05mm); silte (0,05-0,002mm) e argila (>0,002mm), areia muito grossa (2-1mm); areia grossa (1-0,5mm); areia média (0,5-0,25mm); areia fina (0,25-0,1mm) e areia muito fina (0,1-0,05mm) (UNITED STATE, 1993). A partir dos dados de distribuição granulométrica, os solos foram enquadrados em classes texturais de forma simplificada (Arenoso, Franca e Argiloso) de acordo com Soil Survey Manual (UNITED STATE, 1993), estabelecido da seguinte forma: Textura arenosa: areia e areia franca; textura franca: franca arenoso, franca, franco siltoso, silte, franco argiloso, franco-argilo-arenoso e franco-argilo-siltoso; Textura argilosa: argila arenosa, argila siltosa e argila.

Os resultados da distribuição granulométrica (silte, argila e das frações da areia isoladas) foram tratados estatisticamente pelo programa PHI (Programa de microcomputador para análise estatística da granulometria) desenvolvido por Jong van Lier e Vidal-Torrado (1992), o qual utiliza os parâmetros estatísticos de Folk e Ward (1957). No programa PHI os dados de entrada correspondem às porcentagens absolutas de cada fração granulométrica por amostra e seu respectivo diâmetro na escala phi [ϕ = -log₂ D (mm)] descrita por Krumbein (1934). Os diâmetros em mm foram transformados para escala phi, estabelecidos da seguinte forma: ϕ -1 a 0= 2 a 1mm; ϕ 0 a 1= 1 a 0,5mm; ϕ 1 a 2= 0,5 a 0,25mm; ϕ 2 a 3,32= 0,25 a 0,1mm; ϕ 3,32 a 4,32= 0,1 a 0,05mm; ϕ 4,32 a 8,97= 0,05 a 0,002 e ϕ > 8,97= > 0,002mm.

Elaborou-se as curvas de freqüência acumulada da distribuição de partículas das frações totais do solo e também da fração areia.

Durante a separação das amostras em camadas os tubos destinados à datação por TL foram seccionados longitudinalmente retirando seções arenosas de acordo com a profundidade escolhida para estudo. Esta atividade foi desenvolvida em sala iluminada com luz vermelha, colocando as amostras em sacos plásticos pretos enrolados em papel alumínio, identificados e posteriormente encaminhado para procedimento analítico no laboratório de Datação e Vidros da Faculdade Tecnológica de São Paulo (Fatec). As amostras para datação por ¹⁴C foram retiradas

dos tubos através de pressão com êmbolo, realizando em seguida a separação das camadas e acondicionando-as em sacos plásticos.

Os procedimentos analíticos para datação por ¹⁴C foram realizados no Laboratório de ¹⁴C do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (Cena/USP). As datações foram determinadas a partir da fração humina da matéria orgânica do solo através do método da síntese do benzeno e detecção de ¹⁴C por espectrometria de cintilação líquida, de acordo com o método preconizado por Pessenda e Camargo (1991). Houve amostras que não produziram quantidade suficiente de gás CO₂ para permitir a datação por cintilação líquida. Para esses casos, o referido gás de cada amostra foi encaminhado para o *"Isotrace Laboratory*" na Universidade de Toronto (Canadá), sendo analisadas através da técnica de espectrometria de massa acoplada a acelerador de partículas (AMS) (STUIVER et al., 1998).

Todas as idades radiocarbônicas foram normalizadas para δ^{13} C de -25‰ e expressas em anos AP (antes do presente), sendo o presente o ano de 1950 (STUIVER et al., 1998).

A datação por termoluminescência foi realizada de acordo com o procedimento analítico citado por Tatumi et al., (2003), a idade absoluta foi obtida através da termoluminescência dos grãos de quartzo.

2.2.2 Resultados

As figuras 2.2 (a, b) apresentam os diagramas de classe textural dos solos dos manguezais localizados no litoral sul. Os pontos localizados na Ilha do Cardoso, apresentaram na camada superficial (0-20cm) significativa presença de areia em sua composição granulométrica, conferindo-lhes textura arenosa, com exceção do manguezal do Rio Ipaneminha, o qual apresentou textura franca. A camada subsuperficial (60-80cm) apresentou um significativo incremento na quantidade de silte e argila como se observa na tabela 2.2, de forma que nesta profundidade os solos em S.G.1 e IPA foram enquadrados como textura franca, atingindo a classe Argilosa no manguezal TRA. A continuação em profundidade da textura arenosa ocorreu apenas em S.G.2.

As figuras 2.3 (a,b) apresentam as curvas de freqüência acumulada entre as frações totais dos solos analisados. A caracterização arenosa dos solos de manguezais da Ilha do Cardoso foi representada através do manguezal SG2 e ilustrada na forma de curva de freqüência acumulada, demonstrando a predominância de fração grosseira nesses manguezais.

Manguezal	Argila	Silte	Areia total	AMG	AG	AM	AF	AMF
Ilha do Cardoso (Litoral Sul)								
SG1 0-20	8	6	86	0	7	9	77	7
SG1 60-80	23	21	56	0	7	10	64	19
SG2 0-20	4	6	90	0	0	1	63	36
SG2 60-80	5	8	87	0	0	1	82	17
TRA 0-20	9	6	85	0	0	3	94	3
TRA 60-80	41	24	35	0	0	2	91	7
IPA 0-20	25	16	59	0	0	1	91	8
IPA 60-80	22	13	65	0	0	0	91	9
Canal de Cananéia e Mar Pequeno (Litoral Sul)								
PM 0-20	38	30	32	0	1	1	81	17
PM 60-80	10	6	84	0	0	0	89	11
BAG 0-20	42	45	13	0	0	0	61	39
BAG 60-80	9	5	86	0	0	0	95	5
IGUA 0-20	31	51	18	0	0	0	28	72
IGUA 60-80	33	54	13	0	0	0	30	69
			Baixada San	tista				
CRU 0-20	37	21	42	0	19	36	33	12
CRU 60-80	72	23	5	0	0	0	60	40
COS 0-20	57	34	9	Х	Х	Х	Х	Х
IRI 0-20	30	31	39	Х	Х	Х	Х	Х
ITA 0-20	32	56	12	0	0	6	37	56
ITA 60-80	31	45	24	0	1	1	41	57
GUA 0-20	4	8	88	0	0	0	85	15
GUA 60-80	12	14	74	0	0	0	83	17
Litoral Norte								
RE 0-20	3	4	93	0	0	0	88	11
RE 60-80	7	8	85	0	0	0	77	23
RF 0-20	3	3	94	8	8	5	58	21
RF 60-80	1	2	97	25	55	10	8	2

Tabela 2.2- Distribuição percentual de partículas dos solos dos manguezais estudados ao longo do litoral paulista

AMG: Areia muito grossa; AG: Areia grossa; AM: Areia média; AF: Areia fina; AMF: Areia muito fina.

Ainda no trecho sul do litoral, os manguezais estabelecidos no Canal de Cananéia e no Mar Pequeno, apresentaram em superfície maiores quantidades de silte e argila, em relação aos encontrados na Ilha do Cardoso. Assim, como mostra a figura 2.2a, a textura franca foi estabelecida em PM e IGUA, onde destacamos teores relativamente altos de silte nesses solos (tabela 2.2), atingindo 51% em IGUA e 30% em PM. Este comportamento segue em BAG, que tem mais partículas finas e foi enquadrado na classe argilosa. Na figura 2.3a temos também representado os manguezais P.M. e IGUA. Apesar de estarem localizadas no mesmo setor do litoral, as curvas de freqüência acumulada destes são bem distintas da determinada em SG2, evidenciando nos primeiros o maior acúmulo de partículas finas.

A amostragem realizada em subsuperfície apresenta uma distinção entre os manguezais localizados no Canal de Cananéia (BAG e PM) e o no Mar Pequeno (IGUA). No primeiro grupo, foram encontrados teores de areia superiores a 80% (tabela 2.2), ou seja, textura arenosa (figura 2.2b). Por outro lado, no manguezal do Mar Pequeno praticamente não houve variação na distribuição granulométrica entres as camadas, conferindo-lhe, também, textura Franca em subsuperfície. A distinção entre os grupos de manguezais citados acima está ilustrada na figura 2.3b.

Manguezal	Mz	$\sigma_{\rm I}$	Grau de seleção	M(mm)	Classe da areia
SG2 0-20	2,532	0,677	bem selecionado	0,17	AF
SG2 60-80	2,670	0,832	bem seleccionado	0,16	AF
PM 0-20	2,905	0,470	bem seleccionado	0,13	AF
PM 60-80	2,865	0,404	bem selecionado	0,14	AF
IGUA 0-20	3,464	0,451	bem selecionado	0,09	AMF
IGUA 60-80	3,444	0,459	bem selecionado	0,09	AMF
CRU 0-20	1,962	1,037	pobremente selecionado	0,26	AM
CRU 60-80	3,183	0,498	bem selecionado	0,11	AF
ITA 0-20	3,238	0,641	moderadamente selecionado	0,11	AF
ITA 60-80	3,307	0,528	moderadamente selecionado	0,10	AF
RE 0-20	2,865	0,404	bem selecionado	0,14	AF
RE 60-80	3,019	0,469	bem selecionado	0,12	AF
RF 0-20	2,368	1,237	pobremente selecionado	0,19	AF
RF 60-80	0,533	0,872	moderadamente selecionado	0,69	AG

Tabela 2.3- Valores de medidas estatísticas de acordo com os parâmetros de Folk e Wald (1957), realizadas nas partículas da fração areia em manguezais estudados ao longo do litoral do Estado de São Paulo

 $Mz = Diâmetro médio na escala \phi (Mz); \sigma I = Desvio-padrão gráfico inclusivo; M (mm)= Diâmetro médio em milímetro; AG= areia grossa; AM= areia média; AF=areia fina; AMF= areia muito fina.$



Figura 2.2- Classes texturais dos solos de manguezais estudados do litoral paulista: a) litoral sul (0-20cm), b) litoral sul (60-80cm), c) Baixada Santista (0-20cm), d) Baixada Santista (60-80cm), e) litoral norte (0-20cm), f) litoral norte (60-80cm)


Figura 2.3- Curvas de freqüência acumuladas das frações totais e frações da areia dos solos de manguezais ao longo do litoral paulista. a) frações totais (0-20cm), b) frações totais (60-80cm), c) frações da areia (0-20cm), d) frações da areia (60-80cm)

Na camada superficial dos manguezais amostrados na Baixada Santista, como apresentados na figura 2.2c, foram encontradas as três classes texturais, porém os dados apresentados na tabela 2.2 mostram o predomínio das frações finas (silte e argila) nos manguezais de IRI, ITA, CRU e da COS, onde os dois primeiros foram enquadrados na classe textural franca e os dois últimos na classe argilosa. A distribuição granulométrica encontrada em GUA difere completamente das demais, com predomínio absoluto da fração areia (88%) na superfície, sendo este um típico manguezal de substrato arenoso.

As amostras de subsuperfície coletadas em ITA e CRU permanecem na mesma classe textural daquela obtida na camada superior, porém evidencia-se um significativo incremento no teor de argila em CRU, o qual atinge 72%. Enquanto que em GUA ocorre um pequeno incremento na quantidade de partículas finas (tabela 2.2) suficiente para modificar a classe textural para Franca.



Figura 2.4- Modelos dos manguezais localizados às margens de rios. a) substrato arenoso ao longo do perfil; b) substrato argiloso ao longo do perfil; c) substrato arenoso na superfície e textura franca na base; d) tipo bacia com substrato de textura franca ao longo do perfil. Modelos dos manguezais do tipo ilha, e) substrato argiloso sobre uma camada arenosa; f) substrato de textura argilosa ao longo do perfil

De forma semelhante ao que ocorre nos manguezais do Canal de Cananéia e Mar Pequeno, há muito silte nos pontos amostrados na Baixada Santista. Os resultados da tabela 2.2 mostram valores de 34, 31 e 56% em COS, IRI e ITA, respectivamente para a camada superficial, e 45% em ITA na subsuperfície. O comportamento dos manguezais localizados na Baixada Santista, mais precisamente no estuário de Santos, é semelhante ao encontrado em IGUA, como pode ser visto nas figuras 2.3 (a,b), nelas fica evidenciado o maior acúmulo de partículas finas nesses locais estudados para ambas as profundidades analisadas.

Nos manguezais do litoral norte os solos estudados de RE e RF, são arenosos nas duas camadas analisadas [figuras 2.2 (e,f)]. A curva de freqüência acumulada e representada por RE comporta-se semelhantemente à encontrada em SG2 [figura 2.3 (a,b)].

O predomínio das frações mais finas da areia em praticamente todos os solos dos manguezais estudados está graficamente demonstrado através de curvas de freqüência acumulada nas figuras 2.3 (c,d) e representadas pelos manguezais SG2, BAG, IGUA, ITA, RE e RF. O comportamento deste atributo analisado através das referidas curvas diferiu apenas na camada subsuperficial de RF, onde a areia total é predominantemente constituída da fração areia grossa e muito grossa (figura 2.3d).

A análise estatística da distribuição das 5 frações de areia, realizada em solos de 7 manguezais representando os distintos setores do litoral estudado é apresentada na tabela 2.3. Foram determinados os valores de diâmetro médio das partículas em escala ϕ e o desvio padrão, este último utilizado para classificar as partículas quanto ao grau de seleção. Os resultados obtidos mostram que o diâmetro médio (Mz) variou entre 0,533 a 3,464 ϕ , estando a grande maioria dos valores entre 2,368 e 3,464 ϕ . Os valores de desvio padrão (σ) variaram entre 0,404 e 1,237, ocorrendo, dessa maneira, predomínio de areias bem selecionadas, com algumas ocorrências de grãos moderadamente selecionados e pobremente selecionados.

Os resultados obtidos a partir das datações realizadas nos substratos dos manguezais distribuídos ao longo da costa do Estado de São Paulo encontram-se na tabela 2.4. Na Ilha do Cardoso foi datado o manguezal do Sítio Grande 1, o qual apresentou na camada superficial (5-15cm) a idade de 1.900 anos A.P. +-130 e sob está camada, nas profundidades de 65-77 e 90-95cm foi obtida a idade de 11.000 anos +-1.300 e 24.700 anos +- 2.800, respectivamente.

No Canal de Cananéia e Mar Pequeno foi datado o manguezal da Ilha de Pai Matos e do Caranguejo. No primeiro foi obtida a idade de 450 anos A.P. +- 95 (5-15cm), idade moderna (40-50cm) e 60.000 anos +- 6.800 (72-79cm). No segundo, a camada de 5-15cm apresentou a idade de 410 anos A.P. +- 95, de 40-50cm foi de idade moderna e 60-70cm a idade foi de 500 anos A.P. +- 70. O ponto de estudo datado dentro da Baixada Santista corresponde às camadas de 5-

15, 40-50 e 60-70cm em ITA que apresentaram idades de 90 anos A.P. +- 50, 1.060 anos A.P.+-60 e 1.740 anos A.P. +- 90.

Mangue	Prof. (cm)	Prof. (cm) Idade		Época					
Ilha do Cardoso (Litoral Sul)									
Sítio Grande 1	5-15	1.900 A.P. +-130	¹⁴ C AMS *	HOLOCÊNICA					
Sítio Grande 1	65-77	11.000 A. +-1.300	TL ***	PLEISTOCÊNICA					
Sítio Grande 1	90-95	24.700 A. +- 2.800	TL	PLEISTOCÊNICA					
Canal de Cananéia e Mar Pequeno (Litoral Sul)									
Pai Matos	5-15	450 A.P. +- 95	¹⁴ C (CL) **	HOLOCÊNICA					
Pai Matos	40-50	Atual	¹⁴ C AMS	HOLOCÊNICA					
Pai Matos	72-79	60.000 A. +- 6.800	TL	TL PLEISTOCÊNICA					
Caranguejo	5-15	410 A.P. +- 95	¹⁴ C (CL)	HOLOCÊNICA					
Caranguejo	40-50	Atual	¹⁴ C AMS	HOLOCÊNICA					
Caranguejo	60-70	500 A.P. +- 70	¹⁴ C AMS	HOLOCÊNICA					
Baixada Santista									
Itapanhaú	5-15	90 A.P. + - 50	¹⁴ C (CL)	HOLOCÊNICA					
Itapanhaú	40-50	1.060 A.P. + - 60	¹⁴ C (CL)	HOLOCÊNICA					
Itapanhaú	70-80	1.740 A.P. +- 90	¹⁴ C AMS	HOLOCÊNICA					
Litoral Norte									
Rio Escuro	15-25	2.350 A. +- 270	TL	HOLOCÊNICA					
Rio Escuro	40-50	3.700 A. +- 430	TL	HOLOCÊNICA					
Rio Escuro	70-80	3.650 A. +- 430	TL	HOLOCÊNICA					
Praia da Fazenda	10-20	3.550 A. +- 440	TL	HOLOCÊNICA					
Praia da Fazenda	40-50	12.200 A. +- 1.500	TL	PLEISTOCÊNICA					
Praia da Fazenda	70-80	9.200 A. +- 1.100	TL	PLEISTOCÊNICA					

Tabela 2.4- Idades dos substratos dos manguezais estudados, determinadas por ¹⁴C na fração humina da matéria orgânica e por TL de grão de quartzo

* Datação radiocarbônica por espectrometria de aceleração de massa; ** Datação radiocarbônica por cintilação líquida; *** Datação por termoluminescência.

Os dois manguezais estudados no litoral norte foram datados em três profundidades. Os resultados encontrados na tabela 2.4 mostram idades em RE de 2.350 anos +- 270; 3.700 anos +- 430 e 3.650 anos +- 430, respectivas às camadas 15-25, 40-50 e 70-80cm. Em RF as idades foram 3.550 A. +- 440 (10-20cm), 12.200 A. +- 1.500 (40-50cm) e 9.200 A. +- 1.100 (70-80cm).

2.2.3 Discussão

2.2.3.1 Constituição granulométrica dos solos e a evolução costeira quaternária

As áreas de planície da Ilha do Cardoso são constituídas de depósitos arenosos deixados pelos eventos transgressivos/regressivos pleistocênico e holocênico. Durante o processo evolutivo Quaternário, as áreas baixas da Ilha foram recobertas por depósitos arenosos pleistocênicos, que posteriormente foram retrabalhados durante a Transgressão Santos, contribuindo, dessa maneira, para a formação dos atuais depósitos arenosos. Acrescenta-se, também, que a Ilha do Cardoso é constituída por uma Serra formada de rochas do pré-cambriano, a qual forneceria sedimentos arenosos diretamente às planícies que também foram retrabalhadas após este último evento transgressivo.

Dessa maneira, podemos inferir que, na Ilha do Cardoso, os atuais manguezais estão se desenvolvendo sobre os depósitos arenosos holocênicos, o que é corroborado pela idade holocênica obtida na camada de 5-15cm em S.G.1 (1.900 anos AP). No entanto podemos afirmar que tal substrato está assentado sobre depósitos referentes à penúltima transgressão, ou seja, de origem pleistocênica, visto que foram encontradas idades de 11.000 e 24.700 anos para as duas camadas amostradas a partir de 65cm do mesmo manguezal.

As camadas arenosas encontradas nos manguezais da Ilha do Cardoso, podem também estar relacionadas com a ação erosiva, hídrica ou eólica, dos cordões arenosos das terras altas adjacentes aos manguezais (restingas).

As figuras 2.4 (a-f) apresentam os modelos esquemáticos dos manguezais estudados. Os manguezais da Ilha do Cardoso podem ser enquadrados nos modelos das figuras 2.4 (a, c, d), onde foram estabelecidos às margens de rios, e que podem apresentar em toda seqüência das camadas com textura arenosa (figura 2.4a) ou pode apresentar uma camada arenosa sobre uma camada de textura franca (figura 2.4c), ainda temos o caso do IPA que apresenta uma seqüência de camadas de textura franca, provavelmente condicionado por estar localizado em uma pequena bacia a margem do rio Ipaneminha (figura 2.4d), cujo microrelevo favoreceu a sedimentação de partículas finas dentro de um ambiente que é formado por substrato arenoso.





Localizados no leito do Canal de Cananéia estão os manguezais de PM e BAG (figura 2.5a), os quais apresentaram o predomínio das frações finas em sua constituição granulométrica

da camada superficial, que de acordo com a datação realizada na camada de 5-15cm em P.M. corresponde a depósitos holocênicos. Este canal faz parte de um sistema costeiro protegido da ação de ondas por uma feição barreira arenosa, denominada Ilha Comprida. Esta ilha barreira condiciona um sistema hídrico de baixa energia cinética, que permite a deposição de partículas finas transportadas pelo Rio Ribeira do Iguape através do canal do Valo Grande que deságua diretamente no Sistema.

A sedimentação dessas partículas ocorre sobre os bancos de areia localizados ao longo do canal, que podem corresponder a antigos depósitos pleistocênicos, como os encontrados no manguezal de P.M., cuja camada de constituição arenosa localizada a 72-79cm (60.000anos) corresponde à época pleistocênica.

O manguezal IGUA, situado a 70km ao norte de P.M. também se encontra protegido da ação direta dos agentes marinhos, particularmente da ação dos sistemas de ondas incidentes sobre a linha de costa pela mesma Ilha Comprida, à semelhança do que ocorre no Canal de Cananéia (figura 2.5a). De forma análoga àqueles, IGUA apresenta a camada superficial constituída, predominantemente, das frações finas, característica que segue em profundidade, distinguindo-o, neste aspecto, dos manguezais do Canal de Cananéia.

O aporte significativo de sedimentos finos, carreados em suspensão pela drenagem continental através do Valo Grande, o qual encontra-se nas proximidades do local amostrado, pode ser a explicação da ocorrência de uma maior espessura do substrato de textura mais fina em IGUA.

A abertura do Valo Grande, provavelmente deve ter proporcionado um maior aporte de sedimentos para o sistema estuarino-lagunar, nos levando a crer que a idade da superfície desses manguezais seria mais recente do que a determinada em IGUA na profundidade de 5-15 (tabela 2.4). Uma explicação plausível para esta inversão de idade poderia estar associada à ação da macrofauna do solo através do retrabalhamento do substrato pelos caranguejos, transportando parte do substrato das camadas mais profundas para as camadas mais superficiais. Esta ação poderia explicar, inclusive, a contemporaneidade entre as camadas de 5-15 e 60-70cm (tabela 2.4).

De acordo com Suguio e Martin (1978), a Ilha Comprida teve seu crescimento iniciado após a Transgressão Santos no sentido sudoeste-nordeste, e cujo esquema evolutivo é apresentado na figura 2.5b. Assim, a região estuarina do Sistema Cananéia-Iguape, em sua parte sudoeste

esteve protegida da ação de ondas durante esta última transgressão, evitando a erosão mais pronunciada de antigos cordões arenosos pleistocênicos. E é sobre os sedimentos arenosos de antigos cordões litorâneos pleistocênicos desta área abrigada que, provavelmente, deve estar estabelecido o manguezal da Ilha de Pai Matos, o que explicaria uma camada arenosa pleistocênica (60.000 anos) a partir de 72cm neste ponto.

Enquanto isso, os possíveis depósitos arenosos pleistocênicos localizados mais ao norte poderiam ter sofrido um processo erosivo mais intenso durante a última transgressão e também a maior energia cinética gerada pela ação de ondas evitaria a sedimentação de partículas finas, tudo isso proporcionado pela ausência da feição barreira arenosa protegendo o Sistema.

Assim, apenas após o completo desenvolvimento do sistema costeiro e de seus canais localizados à retaguarda da feição barreira arenosa, e conseqüentemente com a diminuição como um todo da energia cinética do sistema, pôde ter início a sedimentação mais pronunciada de sedimentos finos de origem continental, iniciando uma fase de ampliação pronunciada das áreas de manguezal, em especial daqueles vinculados às ilhas com base arenosa dispostas ao longo dos canais internos do Sistema.

Os manguezais de PM, BAG e IGUA são do tipo "ilha" cujos modelos encontram-se na figuras 2.4 (e, f), se diferenciando entre si pela espessura da camada de textura fina, que em PM e BAG encontram-se sobre uma camada arenosa, enquanto em IGUA temos uma continuidade da camada argilosa até 80cm de profundidade.

A origem da textura franca e argilosa nos manguezais localizados na Baixada Santista, pode estar relacionada com os sedimentos finos depositados nos leitos de baías, canais e cursos inferiores dos rios dessa região após a Transgressão Santos. Também pode estar relacionada ao aporte de material fino de origem continental carreado ao sistema através dos vários rios que drenam a planície litorânea dessa região, a partir da erosão dos solos das encostas adjacentes da Serra do Mar.

As características geomorfológicas locais constituem um sistema estuarino bem abrigado da ação de ondas, protegido pela Ilhas de São Vicente a sudoeste e Santo Amaro a nordeste, formando um verdadeiro golfo (LAMPARELLI, 1998) [figura 2.6a]. Este cenário, bem característico nos manguezais COS, CRU, IRI e ITA, favorece a sedimentação de partículas finas, de forma semelhante ao que ocorre no Canal de Cananéia e Mar Pequeno, onde a baixa energia cinética do sistema hídrico não consegue transportar partículas grosseiras.

De toda forma, também na Baixada Santista assegura-se que os sedimentos que atualmente constituem o substrato de manguezais têm origem holocênica, como mostra a idade de 1.740 anos AP. obtida na camada de 60-70cm do manguezal do Rio Itapanhaú.

A porção da Baixada Santista onde se localiza o manguezal do Rio Guaratuba encontra-se fora do cenário geomorfológico citado anteriormente, e corresponde a uma planície litorânea retilínea e paralela à atual linha de costa que está ao norte da cidade Bertioga, cujos sedimentos remanescentes após estabilização do n.r.m.m. provavelmente sejam os cordões arenosos regressivos holocênicos. Nas margens do Rio Guaratuba e provavelmente sobre esses cordões está localizado o manguezal GUA, que apresentou nas duas camadas estudadas do solo uma composição granulométrica com predomínio da fração areia (figura 2.6b).



Figura 2.6- Localização dos manguezais da Baixada Santista e litoral norte. a) manguezais dentro do estuário de Santos, b) manguezal de Guaratuba, c) manguezal do Rio Escuro, d) manguezal do Rio da Fazenda

O modelo representativo para os manguezais localizados dentro do estuário de Santos foi resumido no esquema da figura 2.4b, que estão localizados nas margens de rios cujo substrato é constituídos de partículas finas ao longo das profundidades estudadas.

Geomorfologicamente distinto das demais porções do litoral estudado, o setor norte do litoral paulista é caracterizado pela proximidade do embasamento cristalino (Serra do Mar) com a atual linha de costa e pela projeção desse embasamento atingir o mar em quase toda sua extensão. Fato que proporcionou, ao longo dos eventos oscilatórios do nível marinho quaternário, a formação e preservação de estreitas planícies sedimentares e que, atualmente, são formadas por depósitos arenosos holocênicos [figura 2.6 (c,d)].

Dentro deste cenário, foi amostrado o manguezal do Rio Escuro (figura 2.6c), estabelecido às margens deste rio, cuja composição granulométrica das camadas em superfície e subsuperfície, nos faz correlacionar o atual substrato deste manguezal com a presença de cordões litorâneos holocênicos, visto que as idades obtidas a partir da superfície até 80cm de profundidade (~2350 a 3700 anos) correspondem aos períodos de descida do nível relativo do mar após o máximo da Transgressão Santos.

Com base no mesmo processo evolutivo, podemos explicar a existência do manguezal RF, localizado ao norte de Ubatuba (SP), nas margens do Rio da Fazenda, cujos atributos granulométricos são semelhantes aos manguezais anteriores, porém diferindo daqueles por apresentar idade pleistocênica em subsuperfície (tabela 2.4) e (figura 2.6d).

Esta distinção entre as épocas da seqüência de camadas de solos entre RE e RF se deve ao fato que a planície do primeiro está protegida da ação direta de agentes marinhos, preservando, dessa maneira, os depósitos arenosos acumulados após a estabilização do n.r.m.m, enquanto em RF processos hidrodinâmicos com maior energia cinética, podem estar causando a erosão da superfície, promovendo assim uma menor espessura do substrato de origem mais recente.

Esses últimos manguezais podem ser caracterizados do tipo fluvial à semelhança do SG2, cujas camadas são de textura arenosa (figura 2.4a).

2.2.3.2 Distribuição de partículas e seleção na fração areia

Os sedimentos arenosos dos últimos eventos transgressivos e regressivos são constituídos de areia fina e muito fina selecionadas, como apresentado por Suguio (1993) e Villwock et al. (2005). De forma análoga foi caracterizada a areia dos solos dos manguezais deste estudo, mostrando que independente do setor da linha de costa estudado, ocorre o predomínio da fração areia fina e muito fina, com exceção da camada subsuperficial amostrada em RF. Em relação à

distribuição de partícula da fração areia, Rossi e Mattos (2002) identificaram o predomínio de areia fina e muito fina em manguezais em várias camadas de solos distribuídos ao longo da costa paulista, com exceção, semelhantemente a este estudo, à camada subsuperficial de um manguezal na Baía de Picinguaba.

Esta seleção de partículas provavelmente foi realizada por retrabalhamento desses sedimentos arenosos durante o evento regressivo após a Transgressão Santos, culminando com a formação das atuais planícies costeiras formadas de solos cuja fração areia é constituída basicamente de areia fina e muito fina, como observado neste estudo.

A conservação de depósitos arenosos pleistocênicos constituídos de areia mais grossa pode estar associada à geomorfologia deste setor do litoral norte, que esteve sujeito a uma maior ação de ondas durante a estabilização para o atual n.r.m.m., o que explicaria a existência de camada subsuperficial dominada por areia grossa e muito grossa no manguezal do Rio da Fazenda.

2.2.3.3 A fração silte em solos de manguezais

Entre os ciclos de enchente e vazante das marés ocorre um período de parada na corrente da maré o qual favorece a sedimentação das partículas em suspensão em ambientes estuarinos (GANJU et al., 2004). Ainda considerando que as correntes de maré mantém em suspensão predominantemente as partículas de tamanho silte e argila como observado por Wang e Ke (1997), Christiansen et al. (2000) e Anthony (2004) e que a velocidade de sedimentação segue a Lei de Stockes, explicaria o favorecimento da sedimentação de altos teores de silte em solos de manguezais a exemplo dos pontos amostrados em BAG, P.M. IGUA e ITA.

2.3 Conclusões

- Os solos dos manguezais do Estado de São Paulo podem apresentar diferentes texturas desde arenosa até muito argilosa e têm idade holocênica, oscilando entre 410 anos A.P. e 3.700 anos. Porém em alguns casos este substrato holocênico é pouco espesso e está sobre as camadas arenosas pleistocênicas;

- A distribuição de partículas está relacionada à morfologia atual do estuário e à natureza dos sedimentos costeiros adjacentes;

- Solos de manguezais podem apresentar altos teores de silte, o que está relacionado à posição no estuário e a dinâmica das marés;

- Os solos de constituição arenosa foram identificados na Ilha do Cardoso, na planície do Rio Guaratuba e ao longo do litoral norte, cujos manguezais foram estabelecidos sobre os sedimentos retrabalhados de antigos cordões arenosos e localizados às margens dos rios que drenam essas planícies litorâneas (SG1, SG2, GUA, RE). Ocorrem também nas proximidades da desembocadura dos rios, onde há maior influência da ação de ondas (RF);

- Os manguezais cujo substrato são constituídos, predominantemente, de partículas finas (silte e argila) estão localizados nos compartimentos mais protegidos do litoral como o Canal do Cananéia (PM, BAG), Mar Pequeno (IGUA) e dentro do estuário de Santos na Baixada Santista (ITA, IRI, COS, CRU);

Referências

ANTHONY, E.J..Sediment dynamics and morphological stability of estuarine mangrove swamps in Sherbro Bay, West Africa. **Marine Geology.** Amsterdam, v. 208, p. 207–224, 2004.

BESNARD, W. Considerações gerais em torno da região lagunar de Cananéia-Iguape II. **Boletim** Instituto Paulista Oceanográfico, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 3-28, 1950.

BIRCH, G.; TAYLOR, S. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. **The Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 227, p. 123-138, 1999.

BITTENCOURT, A.C.S.P.; MARTIN, L.; VILAS-BOAS, G.S.; FLEXOR, J.M. The marine formations of the coast of the State of Bahia, Brazil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY, 1979, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: IO, 1979. p.232-253.

CHAPPELL, J.M.A. A revised sea-level records of the last 300.000 years from Papua-New Guinea. **Search**, Sidney, v.14, p. 99-104, 1983.

CHRISTIANSEN, T.; WIBERG, P. L.; MILLIGAN, T. G. Flow and Sediment Transport on a Tidal Salt Marsh Surface. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 50, p. 315–331, 2000.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a la ecología del manglar**. Montevideo: Oficina Regional de Ciencia y Tecnologia de la Unesco para América Latina y el Caribe, 1983. 109p.

CLARK, M.W.; DAVIES-McCONCHIE, F.; McCONCHIE, D.; BIRCH, G.F. Selective chemical extraction and grain size normalisation for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. **The Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 258, p. 149-170, 2000.

CLOUGH, B.F. Primary productivity and growth of mangrove forests. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. **Coastal and Estuarine Studies**. Washington: American Geophysical Union, 1992. p. 225-250.

COOPER, J.A.G. Geomorphological variability among microtidal estuaries from the wavedominated South African coast. **Geomorphology**, Amsterdam, v. 40, p. 99-122, 2001.

FOLK, R.L.; WARD, W.C. Brazos river bar: a study on the significance of grain-size parameters. Journal Sedimentary and Petrology, Tulsa, v. 27, p. 3-26, 1957.

GANJU, N. K.; SCHOELLHAMER, D. H; WARNER, J.C.; BARAD, M. F.; SCHLADOW, S.G. Tidal oscillation of sediment between a river and a bay: a conceptual model. Estuarine,Coastal and Shelf Science, London, v. 60, p. 81-90, 2004.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.). **Methods of Soil Analysis:** Part 1, Physical and Mineralogical Methods. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1986. p. 383–412.

HILLIER, S. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. In: Velde, B. Origin and Minerals of clays- clays and the environment. Berlin: Springer, 1995. p. 162-219.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Carta Geotécnica do Município do Guarujá**. São Paulo: Secretaria de Ciência Tecnologia e Desenvolvimento Econômico, 1988. 115p. JONG van LIER, Q.; VIDAL-TORRADO, P. PHI: Programa de microcomputador para análise estatística da granulometria de sedimentos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v. 16, p. 277-281, 1992.

KRUMBEIN, W.C. Size frequency distribution of sediments. Journal Sedimentary Petrology, Tulsa, v. 4, p.65-77, 1934.

LAMPARELLI, C.C. Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 1998. 108p.

LARIO. J.; SPENCER, C.; PLATER, A. J.; ZAZO, C.; GOY, J. L.; DABRIO, C.J. Particle size characterisation of Holocene back-barrier sequences from North Atlantic coasts (SW Spain and SE England). **Geomorphology**, Amsterdam, v. 42, p. 25–42, 2002.

LEE, R.E.; PAGE, D.S. Petroleum hydrocarbons and their effects subtidal regions after major oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 34, p. 928-940, 1997.

MILLWARD, G.E.; SANDS, T.K.; JAGO, C.F. Particulate metals and their settling velocities in the Humber Estuary, UK. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 68, p. 145–168, 1999.

PESSENDA, L.C.R.; CAMARGO, P.B. Datação radiocarbônica de amostras de interesse arqueológico e geológico por espectroscopia de cintilação líquida de baixa radiação de fundo. **Química Nova,** São Paulo, v.4, p.98-103, 1991.

ROSSI, M. Fatores **formadores da paisagem litorânea:** A bacia do Guaratuba, São Paulo – Brasil. 1999. 159p. Tese (Doutorado em Geografia Física) Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1999.

ROSSI, M.; MATTOS, I.F.A. Solos de mangue do Estado de São Paulo: Caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia,** São Paulo, v.15, p.101-113, 2002.

SHACKLETON, N. J., SÁNCHEZ-GOÑI, M. F.; PAILLERC, D.; LANCELOT, Y. Marine Isotope Substage 5e and the Eemian Interglacial. **Global and Planetary Change,** Amsterdam, v. 36, p.151–155, 2003.

STUIVER, M., REIMER, P., BRAZIUNAS, T.F. High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples. **Radiocarbon**, New Haven, v. 40, p.1127–1151, 1998.

SUGUIO, K. A Ilha do Cardoso no contexto geomorfológico do litoral sul – paulista da província costeira. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA BRASILEIRA, 3., 1993. São Paulo, **Anais...** São Paulo: ACIES, p. 154-171.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense. São Paulo: Instituto Oceanográfico, 1978. 55p.

SUGUIO, K.; TESSLER, M.G. Depósitos quaternários da planície costeira de Cananéia-Iguape (SP). **Publicação Especial Instituto Oceanográfico**, São Paulo, n. 9, p.1-33, 1992.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. **Environmental Pollution**, Barking, v.110, p.195-205, 2000.

TATUMI, S.H.; KOWATA, E.A.; GOZZI, G.; KASSAB, L.R.P.; SUGUIO, K.; BARRETO, A.M.F.; BEZERRA, F.H.R. Optical dating results of beachrock, eolic dunes and sediments applied to sea-level changes study. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v.102/103, p.562–565, 2003.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E. Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 55, p. 857–883, 2002.

UNITED STATE. **Soil survey manual**. Washington: Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture, 1993. 325p.

VILLWOCK, J. A.; LESSA, G. C.; SUGUIO, K.; ANGULO, R. J.; DILLENBURG, S. R. Geologia e geomorfologia de regiões costeiras. In: SOUZA, C. R. DE G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. DOS S.; OLIVEIRA, P. E. **Quaternário do Brasil**. Ribeirão Preto: Hollos, 2005. p. 94-113.

VRECAA, P.; DOLENEC, T. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. **Environment International**, New York, v. 31, p. 53–61, 2005.

WANG, X.; KE, X. Grain-size characteristics of the extant tidal flat sediments along the Jiangsu coast, China. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v.112, p. 105-122, 1997.

WOLANSKI, E.; CHAPPELL, J. The response of tropical Australian estuaries to a sea level rise. **Journal of Marine Systems**, Amsterdam, v.7, 267-279, 1996.

WOODROFFE, C. Mangrove sediments and geomorphology. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. **Coastal and Estuarine Studies**. Washington: American Geophysical Union, 1992. p. 7-42.

XIA, X.M.; LIA, Y.; YANGA, H.; WUC, C.Y.; SING, T.H.; PONG, H.K. Observations on the size and settling velocity distributions of suspended sediment in the Pearl River Estuary, China. **Continental Shelf Research,** Oxford, v. 24, p. 1809–1826, 2004.

3 MINERALOGIA DAS FRAÇÕES ARGILA E SILTE DE SOLOS DE MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Resumo

Mineralogia das frações argila e silte de solos de manguezais do Estado de São Paulo

Os minerais que ocorrem na fração argila nas áreas de planícies estuarinas podem ser predominantemente de origem detrital com misturas de sedimentos continentais e marinhos, e também podem ter sua origem no local. O estudo da composição mineralógica do solo pode complementar o entendimento de processos geoquímicos com metais ou poluentes, além de permitir a elucubração sobre as condições físico-químicas que ocorrem em determinado ambiente, servindo para diagnosticar a estabilidade ou formação de minerais. Atualmente, a composição mineralógica é amplamente empregada como traçador da origem de sedimentos em estudos de reconstruções paleoambientais. Diante da falta de estudos mais abrangentes sobre a composição mineralógica dos solos de manguezais e da importância do tema para a comunidade científica que estuda os ambientes costeiros, o presente estudo teve o objetivo de determinar qualitativamente e semiquantitativamente a assembléia mineralógica e identificar possíveis contrastes ao longo do litoral do Estado de São Paulo. Para tanto, foram amostrados 11 manguezais distribuídos em toda zona costeira paulista, coletando as amostras de solos nas profundidades de 0-20 e 60-80cm, e amostras de sedimento em suspensão do Rio Ribeira de Iguape. As análises mineralógicas foram realizadas na fração silte e argila e no sedimento em suspensão através de DRX, IV, MET e MEV-EDS, além de ATD e ATG. De acordo com os resultados encontrados a fração fina dos solos dos manguezais paulistas apresentam uma assembléia constituída de pirita, esmectita, caulinita, illita, muscovita, gibbsita, quartzo, feldspato. Localmente ocorrem vermiculita, biotita, halloysita, anatásio e goethita, esta última relacionada com o aporte recente de sedimentos ao sistema, não permanecendo no mesmo por muito tempo. Os minerais alóctones encontrados nos manguezais paulistas são provenientes do continente, chegando ao sistema através dos rios que drenam a planície costeira ou são oriundos da plataforma continental transportados através de eventos transgressivos pretéritos. Há possibilidade de neoformação de esmectita e caulinita em solos de manguezais. Constatou-se que a distinção entre os cenários geomorfológicos ao longo do litoral do Estado de São Paulo condiciona a distribuição de minerais nos solos de manguezais e que esses solos contêm freqüentemente minerais primários (quartzo, feldspatos e micas) na fração argila.

Palavras-chave: solos de mangue, mineralogia de sedimentos costeiros, minerais primários em solos, argilominerais, solos estuarinos, neogênese.

Abstract

Mineralogy of silt and clay size in mangroves soils from São Paulo State

The minerals that occur in clay size in estuarine plain areas can predominantly be detrital with mixtures of both terrigenous and marine sediments, and they can also be authigenic. Mineralogical composition studies can support the understanding of geochemical processes related to metals or pollutants, allowing inferences on physico-chemical conditions that occur in specific sites, and provide means for determining minerals stability conditions or formation. Currently, the mineralogical composition is widely used as proxy of sediments origin in palaeoenvironmental reconstruction studies. Because thee lack of studies about the soil mineralogy composition in mangroves and the importance of this subject for academic community of coastal studies, this work had the objective to determine qualitatively and semiquantitatively the mineralogical assemblage and to identify possible differences along the coastal plain of São Paulo State. 11 mangroves were sampled, with soil samples drilled at the depths of 0-20 and 60-80cm and was also collected sediments in suspension of Ribeira de Iguape River. The mineralogical analyses were carried out by XRD, FTIR, TEM, SEM, DTA and GTA in silt and clay size and for the collected sediments. According to the results São Paulo mangroves soils showed a mineralogical assemblage formed of pyrite, smectite, kaolinite, illite, muscovite, gibbsite, quartz, feldspar. Locally occur vermiculite, biotite, halloysite, anatase and goethite, the being the last one related to recent settling sediments in the system, but not remaining for long time. The alloctones minerals found in these mangroves are both of terrigenous and marine origins, the first from rivers draining of the coastal plain and the second from shelf continental last transgressives events. The neoformation of smectite and kaolinite in mangroves soils is possible. We found that the distinct settings along São Paulo State coast conditioned the mineral distribution, and that these soils often contain primary mineral (quartz, feldspars and micas) in the clay size.

Keywords: mangroves soils, mineralogy of coastal sediments, soils primary minerals, clayminerals, estuarines soils, neogenesis.

3.1 Introdução

Do ponto de vista morfológico, o litoral do Estado de São Paulo é dividido em duas partes bem distintas, o norte onde o embasamento cristalino atinge o mar em quase toda sua extensão e o sul onde surgem grandes planícies essencialmente formadas por depósitos marinhos ou flúviolagunares (SUGUIO; MARTIN, 1978), unindo as duas regiões e, localizando-se na parte central do litoral tem-se a Baixada Santista, região que é pouco recortada pelo embasamento cristalino e onde a planície litorânea também é ampla (LAMPARELLI, 1998).

Quanto à ocorrência ao longo da costa paulista, os manguezais se distribuem da seguinte forma: no litoral norte são relativamente escassos, pequenos e concentram-se na foz dos rios; na Baixada Santista são mais numerosos e estão associados ao estuário de Santos e no litoral sul há grandes áreas ocupadas por manguezais, que são distribuídos ao longo de inúmeros canais e rios do sistema estuarino-lagunar Cananéia-Iguape (LAMPARELLI, 1998).

Os manguezais, ao se estabelecerem em ambientes estuarinos, estão localizados na interface de ambientes marinhos e continentais (COOPER, 2001) e são afetados pelas descargas fluviais, pelas correntes de maré e pela ação de ondas no fornecimento de sedimentos para sua formação (ANTHONY et al., 2002). Desenvolvem-se nos terrenos baixos até onde ocorre o fluxo das marés, às margens de lagunas, ao longo de rios e canais naturais (INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA, 1988). De acordo com Cintrón e Schaeffer-Novelli (1983) os solos desse ecossistema são constituídos predominantemente de argila e silte com altos teores de matéria orgânica, mas também ocorrem solos de textura arenosa (CLOUGH, 1992; ROSSI; MATTOS, 2002).

Os principais estudos realizados em solos desses ambientes são voltados à geoquímica de metais e ciclagem de nutrientes e matéria orgânica (ALONGI 1998, 2005; CLARCK, 1998; PREDA; COX, 2002). Estudos realizados por Behling e Costa (2001, 2004) em manguezais do Estado do Pará, cujo objetivo central foi a reconstrução paleoambiental, identificaram caulinita, esmectita, pirita, anatásio e feldspato, com predomínio da caulinita na assembléia analisada.

Trabalhos voltados especificamente ao estudo mineralógico foram realizados por Marius et al. (1987) em manguezal de Vitória no Estado do Espírito Santo, onde identificaram uma assembléia constituída predominantemente por caulinita e gibbsita, além de illita e interestratificado esmectita-illita, frisando que a presença de gibbsita nesses manguezais estaria relacionada ao fornecimento de sedimentos da Formação Barreiras, que corresponde às áreas adjacentes ao estuário. Recentemente, no Estado de São Paulo, Prada-Gamero et al. (2004) identificaram na fração argila de solos de um manguezal da Baixada Santista, minerais de origem alóctone no caso caulinita e mica, e outros de origem autóctone como a esmectita e a mica-Fe (possivelmente glauconita).

Os minerais que ocorrem na fração argila em áreas de estuários são predominantemente de origem detrital com misturas de sedimentos continentais e marinhos, sendo que os primeiros chegam como carga em suspensão dos rios e os últimos são depositados durante os eventos de transgressões pretéritas ou são atualmente depositados por correntes litorâneas, porém considerase também que ocorre autigênese nesses ambientes (CHAMLEY, 1989).

A despeito de outros atributos dos solos, a composição mineralógica pode complementar o entendimento de processos geoquímicos entre os minerais e metais ou poluentes neste ambiente (CALIANI et al., 1997; PREDA; COX, 2002; MARCHAND et al., 2005). Além disso, o conhecimento da assembléia mineralógica nos permite elucubrar sobre as condições físicoquímicas que ocorrem no ambiente servindo para diagnosticar a estabilidade ou autigênese de minerais (VELDE; CHURCH, 1999; DILLENBURG et al.; 2000; KU; WALTER, 2003) e também pode ser utilizada como traçador da origem de sedimentos em estudos paleoambientais (PETSCHICK et al., 1996; HEROY et al., 2003).

Diante do exposto, cabe defender que os substratos dos manguezais são originados do retrabalhamento de sedimentos dentro do estuário e de novos aportes continentais e/ou marinhos, e que as diferenças no cenário geomorfológico ao longo do litoral paulista condicionam a deposição diferenciada de sedimentos continentais mais recentes nas planícies costeiras. Dessa maneira, os solos dos distintos manguezais podem apresentar diferenças tanto na constituição da assembléia mineralógica como nas proporções entre os minerais presentes.

Diante da falta de estudos mais abrangentes sobre a composição mineralógica dos solos de manguezais do Estado de São Paulo e da importância do tema para a comunidade científica que estuda os ambientes costeiros, o presente estudo teve o objetivo de determinar qualitativamente e semiquantitativamente a assembléia mineralógica representativa e identificar possíveis contrastes entre elas nos diferentes setores do litoral paulista.

3.2 Desenvolvimento

3.2.1 Material e métodos

A região litorânea do Estado de São Paulo pode ser genericamente subdivida em duas partes bastante distintas. É no litoral sul que a planície costeira paulista tem suas maiores dimensões, com amplos depósitos marinhos e flúvio-lagunares quaternários. Pouco mais ao norte, na porção central do litoral do Estado de São Paulo, têm-se a Baixada Santista com importante estuário composto por rios e canais, onde se destacam os canais do porto de Santos e o de Bertioga. No setor norte do litoral há poucas planícies devido ao embasamento cristalino de rochas do pré-cambriano atingir o mar em quase toda sua extensão tornando dessa maneira as planícies existentes muito pouco preenchidas com sedimentos quaternários (SUGUIO et al., 1978), (figura 3.1). O complexo cristalino da Serra do Mar tem uma constituição litológica formada basicamente por granitos, gnaisses, xistos (micaxistos e quartzoxistos) e migmatitos com algumas ocorrências localizadas de rochas alcalinas (BRASIL, 1960).

O clima que caracteriza grande parte do litoral, segundo a classificação de Köppen é do tipo tropical com a temperatura média do mês mais quente superior a 18° C com precipitação anual variando entre 1.600 e 2.000 mm e não apresenta estação seca invernal (ROSSI, 1999).

Os manguezais estudados estão localizados nos três compartimentos do litoral do Estado de São Paulo, genericamente denominados de Litoral Sul, Baixada Santista e Litoral Norte, apresentados na figura 3.1.

No litoral sul, foram coletados 7 manguezais: Rio Sítio Grande, onde foram coletados 2 pontos (SG1 e SG2), referentes respectivamente aos pontos de amostragem no baixo e médio curso do rio; Rio Ipaneminha (IPA) e Transição Restinga-Mangue do Rio Ipaneminha (TRA); Ilha de Pai Matos (PM), Ilha de Baguaçu (BAG) e a Ilha do Caranguejo (IGUA). Esses manguezais estão localizados no sistema estuarino-lagunar Cananéia-Iguape, estando os pontos SG1, SG2, IPA e TRA na Ilha do Cardoso; PM e BAG no Canal de Cananéia e IGUA que encontra-se no Mar Pequeno imediatamente após a desembocadura do Valo Grande. Na baixada santista, foram coletados 2 manguezais estabelecidos às margens do Rio Itapanhaú (ITA) e Guaratuba (GUA) ambos no município de Bertioga. No litoral norte, foram amostrados os manguezais do Rio Escuro (RE) e do Rio da Fazenda (RF), localizados respectivamente ao sul e ao norte do município de Ubatuba (figura 3.1).



Figura 3.1- Geologia e compartimentação geomorfológica das planícies costeiras do Estado de São Paulo modificado de (Suguio; Tessler, 1992) com a localização dos pontos amostrados

As amostras foram coletadas com um amostrador para solos inundados nas profundidades de 0-20 (camada superficial) e 60-80cm (camada subsuperficial). Em campo, foram aferidos o potencial de oxi-redução e pH nas camadas amostradas com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh, obtidas com um eletrodo de platina, foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244mV) enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrões de pH 4,0 e 7,0.

Coletou-se sedimento em suspensão do Rio Ribeira de Iguape próximo à antiga barragem no Valo Grande, retirando 200 litros de água do rio através de bombeamento para reservatórios de plástico (ANEXO A). Após decantação em laboratório, foi obtido o sedimento.

As amostras de solos foram submetidas a tratamentos para eliminação da matéria orgânica e lavagem de sais solúveis. Posteriormente, as frações areia, silte e argila foram separadas por peneiramento úmido, sendo silte e argila separados entre si por decantação (JACKSON, 1969).

O preparo das amostras foi realizado em lâminas de vidro na forma de agregados orientados, no caso das argilas saturadas com Mg^{+2} e K⁺, e na forma de pó não orientado, para as argilas não saturadas e silte. As amostras saturadas com K⁺ foram analisadas a 25° (K25) e após aquecimento a 300°C (K300) e 550°C (K550) durante 3 horas, enquanto as amostras em Mg^{2+} foram processadas nesta forma e também solvatadas em etilenoglicol (Mg-E). Ainda foi realizada a concentração de ferro com NaOH (5 mol/L), de acordo com o método preconizado por (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982) em amostra da fração argila de IGUA e PM, as quais foram processadas na forma de pó não orientado. A análise da amostra do sedimento em suspensão foi realizada na forma de agregado orientado sem pré-tratamentos.

A identificação mineralógica foi realizada por difração de raios-X (DRX). Em amostras selecionadas procedeu-se os estudos de microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura acoplada a microanálise de raios-X por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) e Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (IV).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos através de um difratômetro Philips PW 1130 com monocromador de grafite, empregando tensão de 45 KV e corrente de 40mA, usando a radiação Cu-K α ao passo de 0,02 °2 θ na velocidade de 1 passo s⁻¹. As amostras de argilas orientadas foram processadas na faixa de 3 a 35° 2 θ , enquanto as amostras na forma de pó não orientado de argila e silte no intervalo de 3 a 70° 2 θ .

Os estudos de microscopia eletrônica foram realizados através de MET, onde as imagens de minerais foram obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão modelo STEM LEO 910, para tanto, as amostras foram dispersas em solução diluída de NH₃, depois secas sobre porta-amostra de cobre e finalmente foram revestidas por uma película de carbono. Para o estudo através da MEV-EDS, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Zeiss Digital Scanning Microscope 960, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva modelo Oxford UNK ISIS, estando a amostra na forma de agregados e revestida por uma película de carbono.

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IV) foram realizadas em um espectrômetro modelo Shimadzu- FTIR-8400, operando na banda de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram confeccionados discos com 1mg da amostra e 200mg de brometo de potássio e, para aumentar a transparência dos discos e obter mais detalhes dos picos na banda de 4000 a 3000 cm-1, foi adicionado pequena quantidade de "fluorolube" no preparo das amostras (RUSSELL, 1987).

A determinação semiquantitativa de quartzo, goethita, gibbsita e filossilicatos totais foi obtida a partir dos difratogramas das amostras de argila em pó não orientado, integrando a área de difração máxima em 0,426; 0,325; 0,483 e 0,444 nm, respectivamente para os minerais citados anteriormente, e usando os fatores de intensidade de acordo com Schultz (1964) e Biscaye (1965). A abundância relativa de caulinita, esmectita, vermiculita e mica foi estimada de forma similar, usando os difratogramas das amostras saturadas com Mg²⁺ nas áreas de pico 0,72nm para caulinita, 1,00nm para mica, 1,41 para vermiculita e 16,4nm para esmectita a partir das amostras em Mg-E. Devido ao método empregado, os valores apresentados não são verdadeiramente quantitativos, mas foram usados como medida relativa de cada amostra.

Por meio de análises térmicas diferenciais e gravimétricas (ATD e ATG) quantificaram-se gibbsita e caulinita nas amostras de PM, IGUA, ITA e RE. Para tanto utilizou-se um equipamento modelo Setaram Setsys 1750 cujo processo térmico foi desenvolvido entre 35 e 1000°C, na velocidade de 10°C/minuto.

3.2.2 Resultados

3.2.2.1 DRX da fração silte

Para o estudo desta fração foram elaborados os difratogramas das amostras de PM, IGUA, ITA, RE e RF, que estão apresentados na figura 3.2. Os minerais identificados foram: quartzo, feldspato, gibbsita, caulinita, mica e vermiculita, com exceção desse último, identificado apenas em RF.

O quartzo foi identificado através dos picos de 0,426, 0,334 e 0,237nm; os feldspatos através dos picos das regiões 0,64 e 0,65; 0,403 a 0,405; 0,374 a 0,378e 0,317 a 0,322nm. Observou-se a ocorrência de gibbsita em todas as amostras analisadas, havendo um gradiente entre os extremos do litoral, onde as maiores intensidades dos picos foram encontradas no litoral

norte, diminuindo na direção do litoral sul. Este mineral foi identificado através dos picos de 0,483 e 0,437nm.



Figura 3.2- DRX da fração silte dos solos dos manguezais PM, IGUA, ITA, RE e RF, nas profundidades de 0-20 e 60-80cm

A identificação da mica foi realizada pelos picos de 1,00, 0,5 e 0,334nm, porém nas amostras referentes ao litoral norte (RE e RF) observou-se uma intensidade muito baixa ou mesmo ausência do pico de 0,5nm. Através da presença dos picos de 0,712 e 0,356nm foi identificada a caulinita na fração silte desses solos (figura 3.2).

A presença de vermiculita foi constada no manguezal RF, principalmente na profundidade de 60-80cm. Na figura 3.3a temos os difratogramas obtidos com silte em pó, silte na forma de

agregado orientado, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 550°C. De acordo com o conjunto apresentado tem-se o pico de 1,4nm, o qual não expande após tratamento com etilenoglicol e colapsa após aquecimento a 550°C.



Figura 3.3- a) DRX fração silte em RE (60-80cm) em amostras ao natural e saturadas com etilenoglicol e aquecidas a 550°C, b) DRX da fração argila após concentração de ferro dos manguezais PM e IGUA nas profundidades de 0-20 e 60-80cm

3.2.2.2 DRX da fração argila

Foram realizados os DRX para todas as amostras coletadas, no entanto, são apresentados neste trabalho apenas dados referentes às amostras de PM e IGUA, representando o litoral sul; ITA representando os manguezais da Baixada Santista; RE e RF que foram os manguezais amostrados no litoral norte, considerados representativos de toda área estudada. Os demais DRX encontram-se no ANEXO B (SG2, IPA, TRA, BAG e GUA).



Figura 3.4- DRX da fração argila em PM nas profundidades de 0-20 e 60-80cm

De acordo com os difratogramas obtidos e apresentados nas figuras de 3.4 a 3.7, a assembléia mineralógica da fração argila dos solos é formada por esmectita, vermiculita, mica, caulinita, gibbsita, goethita, quartzo, feldspato.

Semelhante ao silte, os minerais acessórios identificados e encontrados em todas as amostras foram quartzo, feldspato e principalmente gibbsita.

A goethita foi identificada em IGUA através do pico de 0,418nm (figuras 3.3b, 3.5). O tratamento de concentração de ferro e aquecimento a 550°C evidenciou a presença de anatásio na fração argila, identificado através do pico 0,351nm nas amostras de PM e IGUA (figura 3.3b), e também na fração silte (figura 3.2).



Figura 3.5- DRX da fração argila em IGUA nas profundidades de 0-20 e 60-80cm



Figura 3.6- DRX da fração argila em ITA nas profundidades de 0-20 e 60-80cm

Mica e caulinita foram encontradas em todos os pontos amostrados, sendo a primeira identificada através dos picos 1,00, 0,50 e 0,334nm, cabendo ressaltar que nos manguezais do litoral norte (figura 3.7) o pico de 0,5nm ocorreu numa intensidade muito baixa quando comparados aos de 1,00nm. Enquanto a segunda, foi evidenciada pela presença dos picos de 0,712 e 0,356nm, os quais colapsaram após aquecimento a 550° C. A caulinita apresentou, de uma forma geral, picos intensos e em níveis semelhantes em quase todas as amostras, havendo baixa intensidade apenas nas amostras de subsuperfície de ITA e RF.



Figura 3.7- DRX da fração argila dos manguezais RE e RF nas profundidades de 0-20 e 60-80cm

Com exceção do manguezal RF, a esmectita foi identificada em todas as amostras pela presença do pico de 1,4nm o qual expandiu a 1,68nm em Mg-E. A maior intensidade dos picos foi encontrada no manguezal de PM, por outro lado, IGUA apresentou a menor intensidade, principalmente na camada subsuperficial. Enquanto as amostras em ITA e RE apresentaram comportamento semelhante entre si, cujo nível de intensidade de pico foi intermediário entre os dois manguezais anteriores. A presença do pico de 1,4nm o qual não expandiu em Mg-E e colapsou em K550, evidencia a presença de vermiculita nos solos de RF (figura 3.7).

3.2.2.3 Sedimento em suspensão

O DRX da amostra de sedimento do Rio Ribeira de Iguape encontra-se na figura 3.8a. A maioria dos minerais identificados corresponde aos encontrados nas frações silte e argila dos manguezais estudados (mica, caulinita, gibbsita, quartzo, feldspatos), além da ocorrência de um

mineral de 1,4nm, porém não foi possível identificá-lo especificamente. A goethita também foi identificada no sedimento, porém não foi encontrada em todos os manguezais.



Figura 3.8- a) sedimento em suspensão do Rio Ribeira de Iguape, b) espectros de IV obtidas da fração argila dos manguezais PM, IGUA, ITA, RE e RF

3.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier

Na figura 3.8b encontram-se os espectros de IV processados de PM, IGUA, ITA, RE e RF, os resultados encontrados complementam as informações obtidas por DRX, confirmando a presença de gibbsita em todos os solos amostrados através dos picos 3618, 3525, 3391 e 3375 cm⁻¹, que estão de acordo com os picos diagnóstico para este mineral (3620, 3527, 3391 e 3373cm⁻¹) (RUSSEL, 1987). Os resultados de IV também atestam a presença de caulinita, cujos espectros apresentam os picos de 3695, 3666, 3653, 3620 e 912, Russel (1987) cita os seguintes picos diagnósticos para caulinita: bandas próximas a 3700, além de 3669, 3652, 3620 e 916.

3.2.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão e varredura (MET e MEV)

Através da MET foi possível visualizar estruturas em forma de tubos alongados evidenciando a presença de halloysita de forma tubular na amostra superficial do manguezal RE (figuras 3.9 a,b), a mesma técnica permitiu a obtenção de uma imagem de vermiculita na camada superficial de RF (figuras 3.9 c,d). Através do estudo de microscopia eletrônica de varredura e o auxílio da microanálise pôde-se identificar a presença de frambóides de pirita da amostra do manguezal ITA (figura 9 e).

3.2.2.6 Semiquantificação dos minerais

Os dados de semiquantificação dos filossilicatos e de alguns minerais acessórios estão apresentados na tabela 3.1. De acordo com os resultados encontrados, o filossilicato mais abundante em PM e IGUA é caulinita (38 a 55%), exceto na camada subsuperficial de PM onde predomina esmectita (36%). Nestes manguezais são encontrados traços de gibbsita e quartzo, porém este último ocorre na proporção de 11% na camada subsuperficial de PM. Em IGUA foi encontrada goethita na proporção de 1% (0-20cm) e 3% (60-80cm). Na Baixada Santista o manguezal ITA apresenta a esmectita como o filossilicato mais abundante (36 e 66% na camada superficial e subsuperficial, respectivamente), além de gibbsita (1%) e traços de quartzo. Os manguezais do litoral norte apresentaram uma quantidade significativamente superior de gibbsita em relação aos demais, onde os valores variaram entre 2 e 22%, estando as maiores concentrações em RF (14 e 22%). O quartzo ocorre como traços e quanto aos filossilicatos há predominância de esmectita em RE (39 e 38%), enquanto RF apresenta maior abundância de caulinita em superficie (54%) e mica na subsuperficie (60%).

Os valores de quantificação de caulinita e gibbsita determinados por ATD encontram-se na tabela 3.1. Os dados obtidos por DRX e ATD apresentaram diferenças entre os resultados de 28 a 36% para gibbsita e de 11 a 47% para caulinita. No entanto, os dados relativos a gibbsita apresentam o mesmo comportamento aos encontrados por DRX, ou seja, a ocorrência de gradiente entre os setores do litoral, havendo um decréscimo nos teores na direção do litoral sul.



Figura 3.9- Imagens de MET identificando: a, b) halloysita de forma tubular; c,d) vermiculita no manguezal de RE;e) imagem de MEV com o espectro de EDS em amostra de ITA, demonstrando a presença de frambóides de pirita em solos de manguezais

Quanto à caulinita, os dados mostram maior concentração em IGUA (43%) e menores em ITA (28,6%), RE 0-20 (22,6%) e em RE 60-80 (16,2%), correspondendo ao mesmo comportamento observado por DRX, porém houve uma discrepância no valor obtido por ATD em PM (20,2%) que foi bem inferior quando comparado ao de 38% obtido por DRX. As diferenças entre os métodos eram esperadas, visto que são princípios distintos. Neste caso podese assumir os dados de ATD como mais precisos.

Tabela 3.1- Composição semiquantitativa (% relativa entre as amostras) das amostras referentes aos manguezais de PM, IGUA, ITA, RE e RF, e os valores obtidos da quantificação de gibbsita e caulinita nos manguezais (PM, IGUA, ITA e RE) determinado por ATD

Manguezal	Gibbsita	Goethita	Quartzo	Esmectita	Mica	Caulinita		
Litoral Sul								
PM 0-20	TR (0,37*)	ND	TR	30	32	38 (20,6*)		
PM 60-80	TR	ND	11	36	27	26		
IGUA 0-20	TR (0,53*)	1	TR	19	25	55 (43,1*)		
IGUA 60-80	1	3	TR	15	26	55		
Baixada Santista								
ITA 0-20	1 (1,28*)	ND	TR	36	32	32 (28,6*)		
ITA 60-80	1	ND	TR	66	10	23		
Litoral Norte								
R.E. 0-20	2 (2,73*)	ND	TR	39	28	31 (22,6*)		
R.E. 60-80	5 (3,37*)	ND	ND	38	27	30 (16,2*)		
R.F. 0-20	14	ND	ND	13**	19	54		
R.F. 60-80	24	ND	TR	2**	60	14		

* Valores obtidos por ATD; ** refere-se a vermiculita

3.2.3 Discussão

As diferentes faixas de picos de feldspatos podem indicar a presença tanto de feldspatos potássicos como plagioclásios. Quando esses minerais ocorrem nos solos, normalmente isso se dá nas frações areia e silte, porém há registros de sua ocorrência na fração argila grossa e em raros casos, na argila fina (BROWN, 1980). O quartzo segue tendência similar à dos feldspatos quanto a ocorrência de acordo com a granulometria, como apresentado em revisão realizada por Drees et al. (1989). Os minerais supracitados possivelmente são herdados da intemperização das rochas do

complexo cristalino da Serra do Mar e também poderiam ser herdados dos sedimentos arenosos costeiros retrabalhados durante os últimos eventos transgressivos holocênicos.

A abrasão entre partículas, própria do ambiente de sedimentação estudado, explica o fracionamento e a permanência desses minerais primários na fração argila dos solos de manguezais, a qual deve estar relacionada com a estabilidade garantida pelo meio geoquímico rico em cátions básicos fornecidos pelo mar e concentração elevada de Si biogênico como descrito por (MICHALOPOULOS; ALLER, 2004). Este raciocínio é apoiado pelo diagrama de estabilidade em um sistema K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O copilado de (GARRELS; CHRIST, 1965) (figura 3.10a). O anatásio encontrado nos manguezais está relacionado com a herança de sedimentos provenientes do continente e com sua forte resistência ao intemperismo (MILNES; FITZPATRICK, 1989).

Oxidróxidos de ferro, como a goethita, são instáveis nas condições de pH e Eh encontradas nos solos de manguezais, como demonstrado no diagrama Eh-pH (figura 3.10b), onde as amostras se encontram no campo de estabilidade de sulfetos de ferro (FANNING et al., 2002). Assim, embora a goethita tenha sido encontrada em solos de manguezais, esta não permanece por muito tempo e sua presença está relacionada à chegada de sedimentos mais recentes no estuário. Neste estudo, a goethita só foi identificada no manguezal de IGUA (figuras 3.3b e 3.5), o qual está localizado nas proximidades do Valo Grande, ou seja, na desembocadura de parte do Rio Ribeira de Iguape, cujo sedimento em suspensão também apresenta goethita (figura 3.8a).

Os solos das áreas adjacentes às planícies costeiras paulistas apresentam uma assembléia mineralógica constituída principalmente de caulinita e gibbsita (ROSSI, 1999; FURIAN et al., 2002; ISHIDA, 2005), dessa maneira pode-se explicar a presença de gibbsita nos manguezais estudados. Como apresentado anteriormente nos resultados (figuras 3.4 a 3.7 e na tabela 3.1), há uma diminuição nos teores de gibbsita na direção do litoral sul, e possivelmente isto está relacionado ao afastamento das áreas de manguezais da Serra do Mar. Assim, os manguezais do norte, localizados mais próximos da área fonte, apresentam maiores teores da gibbsita, enquanto os manguezais do litoral sul, por estarem mais afastados, apresentam os menores teores de gibbsita. A presença de quantidades significativas de gibbsita em solos de manguezais foi relatada por Marius et al. (1987) que estudaram os manguezais de Vitória (ES), relacionando a presença de gibbsita com os solos de áreas vizinhas e originados da Formação Barreiras.



Figura 3.10- a) Diagrama de estabilidade em um sistema K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O copilado de GARRELS e CHRIST, 1965; b) diagrama de pH-Eh em um sistema Fe-S-O (Fanning et al. 1993 apud Fanning et al. 2002)
É provável que gibbsita em solos dos manguezais não se encontre em condições estáveis porque, de acordo com Michalopoulos e Aller (2004), a presença de elevadas concentrações de sílica biogênica e de cátions básicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), principalmente em ambientes estuarinos, favorece o intemperismo reverso, ou seja, a neoformação de aluminossilicatos a partir de óxidos e/ou oxidróxidos de Fe e Al. Este processo envolveria a readsorção de silício na estrutura de gibbsita formando minerais cauliníticos, como defendido por Macías e Ojea (1980). Portanto, não é mesmo esperado que a gibbsita fosse encontrada em grandes proporções nos solos de manguezais, pois não se encontra em seu meio mais estável, como é demonstrado no diagrama de estabilidade entre gibbsita e caulinita (figura 3.10a), mostrando que a maior concentração de Si conduz o sistema a formar ou manter estável a caulinita (GARRELS; CHRIST, 1965).

Assim, pôde-se inferir que a diminuição dos teores de gibbsita na direção do litoral sul pode estar relacionada com a dinâmica de sedimentação, onde a Baixada Santista e litoral sul são ambientes mais fechados e que o sedimento nestes sistemas estejam sendo remobilizados interiormente, promovendo maior tempo de residência das partículas no sistema, favorecendo o processo de transformação de gibbsita em mineral caulinítico, como citado acima.

Caulinita é um mineral amplamente encontrado em ambientes estuarinos tanto de clima tropical como temperado (BEHLING; COSTA, 2001, 2004; BELZUNCE-SEGARRA et al., 2002; PRADA-GAMERO et al., 2004). De forma similar, foi observado neste estudo que a caulinita ocorre amplamente na fração silte e argila de todos os manguezais estudados. De forma análoga à gibbsita trata-se de mineral alóctone proveniente dos solos cauliníticos adjacentes à planície costeira. Apesar da ampla ocorrência, os maiores teores relativos e intensidades de pico foram encontrados em IGUA, isto é explicado pela chegada constante deste sedimento através do Rio Ribeira de Iguape, o qual possui caulinita (tabela 3.1 e figuras 3.5, 3.8a).

Deve ser considerada também a neogênese de caulinita em solos de manguezais através do processo de intemperismo reverso como apresentado anteriormente para gibbsita. Quanto a presença de caulinita na fração silte, possivelmente trata-se de caulinita pseudoamorfa originada da intemperização de biotita (KRETZSCHMAR et al., 1997; JOLICOEUR et al., 2000).

Esmectitas detritais de origem marinha podem estar relacionadas com os últimos eventos transgressivos e regressivos, denominados Transgressão Cananéia a ~ 120.000 anos antes do presente (A.P.) e Transgressão Santos a cerca de 5.100 anos A.P. Após a Transgressão Cananéia, quando o nível relativo médio do mar (n.r.m.m.) atingiu aproximadamente 8 metros acima do

nível atual, ocorreu o Último Máximo Glacial (UMG.) há cerca de 17.000 anos A.P., estando o n.r.m.m. naquele momento a 110m abaixo do atual nível no litoral paulista. Por ocasião da Transgressão Santos, a cerca de 5.100 anos A.P., o n.r.m.m subiu novamente, atingindo 5m acima do nível atual (MARTIN; SUGUIO, 1978). Interpretando esses últimos eventos transgressivos se pode inferir que ao menos parte das esmectitas poderiam ter sido formadas na plataforma continental durante a Transgressão Cananéia, porque de acordo com Hillier (1995), são prioritariamente formadas neste ambiente, e que posteriormente estariam expostas durante UMG, sendo transportadas para atual linha de costa por ocasião da Transgressão Santos.

A origem continental das esmectitas não é muito provável para os solos de manguezais de regiões tropicais úmidas. Os solos continentais do entorno da planície litorânea estudada raramente possuem esmectitas (SAKAI; LEPSCH, 1984; ROSSI, 1999; FURIAN et al., 2002; ISHIDA, 2005).

A autigênese de esmectita em solos de manguezais também deve ser considerada. Chamley (1989) explica que pode ocorrer precipitação de íons Fe e Si dissolvidos na água intersticial, formando nontronita neogênica. Em um estudo realizado por Velde e Church (1999) ficou constatado que mudança cíclica no potencial redox na superfície de solos de marismas, conduziu à formação de minerais esmectíticos a partir da transformação de illita e clorita. Sendo os manguezais o ambiente análogo às marisma em clima tropical, podemos elucubrar sobre a formação de esmectita por essa via.

A mica presente nos manguezais do litoral sul e Baixada Santista possivelmente trata-se de muscovita na fração silte e illita na fração argila. Por outro lado, nos manguezais do litoral norte, devido à ausência ou intensidade muito baixa do pico de 0,5nm, deve tratar-se de biotita ou mesmo de um mineral glauconítico nas frações silte e argila (FANNING et al., 1989; MOORE; REYNOLDS, 1989). Neste estudo podemos considerar a presença de biotita na fração argila nos manguezais do litoral norte (RE e RF), visto que a maior proximidade entre o complexo de rochas cristalinas da Serra do Mar e as áreas de manguezais provavelmente pode explicar a ocorrência de biotita nestes solos. Além disso, o complexo cristalino no entorno dos manguezais do litoral norte têm em sua composição maiores teores de minerais máficos (INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA, 1981).

A vermiculita identificada no silte, bem como na fração argila, em RF deve ser herdada dos solos da Serra do Mar, visto que este mineral pode ocorrer secundariamente nestes solos (FURIAN et al., 2002; ISHIDA, 2005). Neste estudo podemos estar tratando de vermiculita trioctaedral originada da transformação direta da biotita (DOUGLAS, 1989) o que é apoiado pela presença desta mica na fração silte e argila em RF.

A partir de imagens de MET foi constatada a presença de halloysita tubular no solo de RE. Halloysita pode se formar do intemperismo de biotita a partir de rochas de granito e gnaisse como apresentado por Kretzschmar et al. (1997) ou de feldspato como relata Dixon (1989). Este último autor também menciona que este mineral só se conservaria caso o ambiente se mantenha constantemente úmido, o que indica ser possível a ocorrência de halloysita em outros manguezais, principalmente no litoral norte, imaginando uma relação desse mineral com a presença de biotita.

Durante o pré-tratamento das amostras com H_2O_2 , visando a eliminação da matéria orgânica certamente houve oxidação da pirita (FeS₂) não permitindo sua identificação por DRX. Com base em sua identificação na amostra de ITA através da imagem de MEV e em conjunto com o resultado de microanálise (figura 3.9 e), assume-se neste estudo que esse mineral está presente em todos os manguezais, visto que sempre é encontrada na constituição mineralógica desse ecossistema (BEHLING; COSTA, 2001, 2004; PRADA-GAMERO et al, 2004). A pirita é formada através do processo de redução de (Fe³⁺) fornecido por sedimentos continentais e SO₄²⁺ fornecido pela água do mar, cuja reação é promovida principalmente pelas bactérias redutoras de sulfato (*Desulfovibrio* spp.) (DONER; LYNN, 1989). Este mineral quando na forma de cubos individualizados encontra-se na fração argila e na forma de frambóides é encontrado na fração silte (FANNING et. al., 2002). Sua presença na assembléia mineralógica de solos de manguezais é muito importante, já que sua formação e presença revelam um ambiente biogeoquímico redutor e que sua ocorrência aplica-se na compreensão dos processos biogeoquímicos que regem a disponibilidade de metais nestes solos (CALMANO et al., 1993; FORTIN et al., 1993; OTERO et al., 2003).

Buscando continuidade dos estudos desenvolvidos com os minerais em solos de manguezais, sugere-se: Análises mais detalhadas sobre a presença de biotita na fração argila nos solos dos manguezais do litoral norte, utilizando análises químicas e ultramicroscópicas para atingir detalhes de sua estrutura, possíveis interestratificações e composição química. Também é sugerido realizar a especiação de ferro e aplicação de espectroscopia de Mössbauer para identificar outras possíveis formas de ferro nestes solos. Identificada apenas por imagem de

MET, a halloysita nesses solos poderá ser confirmada e diferenciada da caulinita através de estudo específico por DRX com pré-tratamento com N-methylyformamida.

3.3 Conclusões

- A fração fina dos solos dos manguezais paulistas apresenta uma assembléia constituída de pirita, esmectita, caulinita, illita, gibbsita, quartzo, feldspato. Localmente ocorrem goethita, biotita, vermiculita e halloysita e anatásio;

- Os minerais alóctones encontrados nos manguezais paulistas são provenientes do continente trazidos pelos rios que drenam a planície costeira e também podem ser oriundos da plataforma continental através da ação de correntes litorâneas ou através dos eventos transgressivos pretéritos (Transgressão Cananéia e Santos);

- É provável que ocorra neoformação de esmectita, e a partir da ressilicatização de gibbsita pode-se formar caulinita em solos de manguezais, processo que explicaria a diminuição de gibbsita em manguezais cujos sedimentos têm maior tempo de residência no estuário;

- A distinção entre os cenários geomorfológicos ao longo do litoral do Estado de São Paulo condiciona a distribuição de minerais nos solos de manguezais;

- Goethita em solos de manguezais está relacionada com o aporte recente de sedimentos ao sistema;

- Solos de manguezais contêm freqüentemente minerais primários (quartzo, feldspatos e micas) na fração argila.

Referências

ALONGI, D.M.; CLOUGH, B.F.;ROBERTSON, A.I. Nutrient-use efficiency in arid-zone forests of the mangroves Rhizophora stylosa and Avicennia marina. **Aquatic Botany**, Amsterdam, v. 82, p. 121–131, 2005.

ALONGI, D.M.; SASEKUMAR, A.; TIRENDI, F.; DIXON, P. The influence of stand age on benthic decomposition and recycling of organic matter in managed mangrove forests of Malaysia. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v. 225, p.197–218, 1998.

ANTHONY, E.J. Sediment dynamics and morphological stability of estuarine mangrove swamps in Sherbro Bay, West Africa. **Marine Geology,** Amsterdam, v. 208, p. 207–224, 2004.

BEHLING, H.; COSTA, M. L. da. Holocene vegetacional and coastal environmental changes from the Lago Crispin Record in northeastern Pará State, eastern Amazonia. **Review of Palaeobotany and Palynology,** Amsterdam, v. 114, p. 145-155, 2001.

BEHLING, H.; COSTA, M. L. da. Mineralogy, geochemistry, and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras Formation of Mosqueiro Island, northeastern Pará state, eastern Amazonia. **Journal of South American Earth Sciences,** Oxford, v. 17, p. 285–295, 2004.

BELZUNCE-SEGARRA, M.J.; WILSON, M.J.; FRASER, A.R.; LACHOWSKI, E.; DUTHIE, D.M.L. Clay mineralogy of Galician coastal and oceanic surface sediments: contributions from terrigenous and authigenic sources. **Clay Minerals**, London, v. 37, p. 23-37, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas. Comissão de Solo. (1960). **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo:** contribuição à carta de solos do Brasil. Rio de Janeiro, 1960. 634p. (Boletim, 12).

BROWN, G. Associated minerals. In: BRINDLY, G.W.; BROWN, G. Cristal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Mineralogical society, 1980. p. 361-410.

CALIANI, J.C.F.; MUÑOZ, F.R.; GALÁN, E. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 198, p. 181-200, 1997.

CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 28, n. 8-9, p. 223/235, 1993.

CHAMLEY, H.. Clay sedimentology. Giessen: Springer-Verlag, 1989. 623p.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a la ecología del manglar**. Montevideo: Oficina Regional de Ciencia y Tecnologia de la Unesco para América Latina y el Caribe, 1983. 109p. CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology,** Amsterdam, v. 149, p. 147–171, 1998.

CLOUGH, B.F. Primary productivity and growth of mangrove forests. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. **Coastal and Estuarine Studies**. Washington: American Geophysical Union, 1992. p. 225-250.

COOPER, J.A.G. Geomorphological variability among microtidal estuaries from the wavedominated South African coast. **Geomorphology**, Amsterdam, v. 40, p. 99-122, 2001.

DILLENBURG, S.R.; LAYBAUER, L.; MEXIAS, A.S; DANI, N.; BARBOZA, E.G.; LUMMERTZ NETTO, C. Significado estratigráfico de minerais glauconíticos da planície costeira do Rio Grande do Sul, região da Laguna de Tramandaí. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 30, n. 4, p.649-654, 2000.

DIXON, J.B. Kaolin and Serpentine group minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2 nd ed. Madison: SSSA, 1989. p. 467-525.

DONER, H.E.; LYNN, W.C. Carbonete, Halide, Sulfate, and Sulfide minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2 nd ed. Madison: SSSA, 1989. p. 279-330.

DREES, L.R.; WILDING, L.P.; SMECK, N.E.; SENKAYI, A.L. Silica in soils: Quartz and disordered Silica Plymorphs. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: SSSA, 1989. p. 913-974.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: SSSA, 1989. p. 551-634.

FANNING, D.S.; RABENHORST, M.C.; BURCH, S.N.; ISLAM, K.R.; TANGREN, A. Sulfides and Sulfates. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. Soil mineralogy with environmental applications. Madison: SSSA, 2002. p. 229-260.

FORTIN, D.; LEPPARD, G.; TESSIER, A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica**, London, v. 27, p. 4391-4404, 1993.

FURIAN, S.; BARBIERO, L.; BOULET, R.; CURMI, P.; GRIMALDI, M.; GRIMALDI, C. Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma,** Amsterdam, v. 106, p. 83–100, 2002.

GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. Solutions, minerals, and equilibria. San Francisco: Freeman, Cooper, 1965. 450 p.

HEROY, D.C.; KUEHL, S.A.; GOODBRED JR., S.L. Mineralogy of the Ganges and Brahmaputra Rivers: implications for river switching and Late Quaternary climate change. **Sedimentary Geology,** Amsterdam, v. 155, p. 343–359, 2003.

HILLIER, S. Erosion, Sedimentation and Sedimentary Origin of Clays. In: VELDE, B. (Ed). **Origin and Mineralogy of Clays "Clays and the Environment"**. Berlin: Springer. 1995. p. 162-219.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria de Ciência Tecnologia e Desenvolvimento Econômico, 1981. 145p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Carta Geotécnica do Município do Guarujá**. São Paulo: Secretaria de Ciência Tecnologia e Desenvolvimento Econômico, 1988. 115p.

ISHIDA, D. A. Estudo macro e micromorfológico de seqüência de solos em microbacia hidrográfica no núcleo Cunha-Indaiá no Parque Estadual da Serra do Mar – SP. 2005. 93p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis** – Advanced course. Madison: Department of Soil Science, University of Wisconsin. 1969. 895p.

JOLICOEUR, S.; ILDEFONSE, P.; BOUCHARD, M. Kaolinite and Gibbsite Weathering of Biotite within Saprolites and Soils of Central Virginia. Soil Science Society of American Journal, Madison, v. 64, p.1118–1129, 2000.

KRETZSCHMAR, R.; ROBARGE, W.P.; MOOZEGAR, A.; VEPRASKAS, M.J. Biotite alteration to halloysite and kaolinite in soil-saprolite profiles developed from mica schist and granite gneiss. **Geoderma**, Amsterdam, v. 75, p. 155-170, 1997.

KU, T.C.W.; WALTER, L.M. Syndepositional formation of Fe-rich clays in tropical shelf sediments, San Blas Archipelago, Panama. **Chemical Geology,** Amsterdam, v. 197, p.197–213, 2003.

LAMPARELLI, C.C. **Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1998. 108p.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E.; BALTZER, F.; ALBÉRIC, P.; COSSA, D.; BAILLIF, P. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. **Marine Chemistry**, Amsterdam, 2005. IN PRESS.

MARIUS, C.; ARCHANJO, D.; LARQUE, P. Les sols de mangroves de la baie de Vitoria (Brésil). **Cahiers Orstom Série Pédologique,** Montpellier, v. 23, n. 3, p. 211-216, 1987.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C. Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: Alteration, authigenic clay formation, and storage.. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 68, n. 5, p. 1061–1085, 2004.

MILNES, A.R.; FITZPATRICK, R.W. Titanium and Zirconium Minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2 nd ed. Madison: SSSA, 1989. p. 1131-1205.

MOORE, D.M.; REYNOLDS JR, R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of Clay Minerals. New York: Oxford University Press, 1989. 332p.

OTERO, X.L.; HUERTA-DIAS, M.A.; MACÍAS, F. Influence of a turbidite deposit on the extent of pyritization of iron, manganese and trace metals in sediments from the Guaymas Basin, Gula of California (Mexico). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, 1149-1163, 2003.

PETSCHICK, R.; KUHN, G.; GINGELE, F. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 130, 203-229, 1996.

PRADA-GAMERO, R. M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. Mineralogia e Físico-Química dos Solos de Mangue do Rio Iriri no Canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 28, n. 2, p. 233-244, 2004.

PREDA, M.; COX, M.E. Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves, Pumicestone region, southeast Queensland, Australia. **Environment International,** New York, v.28, p. 433–449, 2002.

ROSSI, M. Fatores **formadores da paisagem litorânea:** A bacia do Guaratuba, São Paulo – Brasil. 1999. 159p. Tese (Doutorado em Geografia Física) Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1999.

ROSSI, M.; MATTOS, I.F.A. Solos de mangue do Estado de São Paulo: Caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia,** São Paulo, v.15, p.101-113, 2002.

RUSSELL, J.D. Infrared methods. In: WILSON, M.J. Handbook of determinative methods in clay mineralogy. New York: Blackie, 1987. p. 133-173.

SAKAI, E.; LEPSCH, I.F. Levantamento pedológico detalhado da estação experimental de Pariqüera Açú. Campinas: Instituto Agronômico, 1984. 56 p. (Boletim técnico, 83).

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense. São Paulo: Instituto Oceanográfico, 1978. 55p.

SUGUIO, K.; TESSLER, M.G. Depósitos quaternários da planície costeira de Cananéia-Iguape (SP). **Publicação Especial Instituto Oceanográfico**, São Paulo, n. 9, p.1-33, 1992.

VELDE, B.; CHURCH, T. Rapid clay transformations in Delaware salt marshes. Applied Geochemistry, Oxford, v. 14, p. 559-568, 1999.

4 ESMECTITA EM SOLOS DE MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Resumo

Esmectita em solos de manguezais do Estado de São Paulo

Juntamente com outros minerais como a caulinita e as micas, minerais esmectíticos são freqüentemente identificados em assembléias mineralógicas de solos de manguezais, mas são escassas as informações sobre os tipos encontrados e a relação destes com sua origem. A despeito da importância sempre destacada das esmectitas para a agronomia e geotecnia, esses minerais têm também importante papel no âmbito ambiental pois, devido às suas propriedades químicas e físicas, são grandes adsorventes de nutrientes, poluentes e metais pesados. Esmectitas em solos de manguezais podem ser de origem detrital, marinha ou continental, e também neoformadas. Assim, o presente estudo objetivou identificar os tipos de esmectitas presentes nos solos de manguezais do Estado de São Paulo e relacioná-las com suas possíveis origens. Para tanto, foram amostrados solos de 5 manguezais distribuídos ao longo do litoral paulista, cuja identificação dos constituintes mineralógicos foram determinados por DRX com aplicação do teste de Greene-Kelly, e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Os resultados obtidos permitiram identificar o predomínio de nontronitas e possivelmente uma menor participação de esmectitas férricas nos solos estudados, onde sua presença está relacionada com pretéritas transgressões marinha e/ou neoformação. Inferiu-se também que a mineralização da matéria orgânica em ambiente redutor de manguezal pode utilizar o Fe³⁺ da nontronita como receptor de elétrons.

Palavras-chave: nontronita, teste Greene-Kelly, neoformação, solos de mangue.

Abstract

Smectite in mangroves soils of São Paulo State

Like other minerals such as kaolinite and micas, smectitics minerals are often identified in mangroves soils mineralogical assemblages, but there are scarce studies about the smectites types and its origin. Besides the importance of smectites for agronomy and geotechnical, these minerals also have important role in the environmental scope, due to their chemical and physical properties which characterize these minerals as good adsorbents of nutrients, pollutants and heavy metals. Smectites in mangroves soils can be of detrital, marine or continental origin, and also neogenic. Therefore, the study objectives were to identify smectites types in mangroves soils of São Paulo State and asses their possible origins. 5 mangroves were sampled along São Paulo coast. The identification of mineralogical constituent were carried out by XRD, applied Greene-Kelly test and also FTIR. The results allowed to identify the predominance of nontronites and possible lower contents of Fe-smectites in the studied soils, where its occurrence is related with past transgressives events and/or neoformation. It was also inferred that the organic matter mineralization in mangroves soils could use the Fe³⁺ of the nontronite as electrons acceptors.

Keywords: nontronite, Greene-Kelly test, neoformation, mangrove soils.

4.1 Introdução

As esmectitas são filossilicatos 2:1 expansíveis, dioctaedrais ou trioctaedrais, que apresentam a carga das camadas <0,6 por célula unitária. As dioctaédricas são mais comuns em solos são representadas por três minerais principais: montmorilonita, beidelita e nontronita. (BROWN, 1980). Na montmorilonita a substituição isomórfica ocorre na camada octaédrica, onde o Al³⁺ é substituído por Mg²⁺. Na beidelita e na nontronita a substituição isomórfica ocorre na camada tetraédrica com substituição do Si⁴⁺ por Al³⁺, porém na beidelita o Al³⁺ é o cátion que compõe a camada octaédrica, enquanto na nontronita esta camada é composta por Fe³⁺. (REID-SOUKUP; ULERY, 2002).

A identificação de esmectita se baseia principalmente na reflexão basal 001 a qual varia de acordo com o cátion dominante nas entrecamadas (1,4 a 1,5 nm) e também em função da presença de moléculas orgânicas como glicerol ou o etilenoglicol, (1,7 a 1,8 nm) (KÄMPF; CURI, 2003). Para a distinção entre montmorilonita e beidelita ou nontronita é empregado o tratamento com Li seguido de aquecimento a 300°C, onde a presença de Li impede a reexpansão da montmorilonita por possuir predomínio de carga octaedral e permite a reexpansão, no caso da beidelita ou nontronita, devido ao predomínio de carga tetraedral (GREENE-KELLY, 1953; LIM; JACKSON, 1986).

Esses minerais podem ter origem detrital, quando herdados diretamente do material de origem, ou autigênica, neste caso por meio da transformação de outros filossilicatos ou por neoformação a partir de precipitados da fração líquida do solo (ALLEN; HAJEK, 1989). No caso da montmorilonita e beidelita, são esmectitas relacionadas a processos pedogenéticos e seriam comumente encontradas em ambiente continental. Por outro lado, a nontronita é um mineral ao qual normalmente se atribuí uma origem autigênica marinha, formada a partir de alteração de rochas vulcânicas, formação hidrotermal ou por halmirólise na superfície do fundo oceânico (HILLIER, 1995).

O ecossistema de manguezal, ao se estabelecer na transição entre o ambiente continental e marinho (COOPER, 2001), torna-se subordinado às descargas fluviais, às correntes de marés e à ação de ondas para o fornecimento de sedimentos para sua formação (ANTHONY et al., 2002).

Minerais esmectíticos são encontrados freqüentemente em assembléias mineralógicas de solos de manguezais (MARIUS et al., 1987; BEHLING; COSTA, 2001, 2004; PRADA-

GAMERO et al, 2004), porém neste ambiente, são escassas as informações sobre o tipo de esmectita presente nos solos.

A despeito da grande importância desses minerais para o uso na agronomia e geotecnia (KÄMPF; CURI, 2003), as esmectitas têm grande emprego de âmbito ambiental. Devido suas propriedades químicas e físicas, descritas anteriormente, são grande adsorventes de poluentes e metais. E dessa forma, são utilizadas como barreiras para impedir percolação de água poluída, podendo remover vários tipos de contaminantes metálicos e orgânicos (REID-SOUKUP; ULERY, 2002).

Sendo o ambiente estuarino área predominantemente de deposição, e um importante reservatório para metais pesados e nutrientes, onde os metais são transferidos da solução para os sedimentos, adsorvidos sobre os mesmos e, posteriormente, depositados por um período de tempo relativamente longo (SPENCER et al., 2003), é de grande importância o conhecimento dos constituintes específicos da assembléia mineralógica, com vistas ao entendimento dos processos físicos e químicos passíveis de ocorrerem nestes ambientes.

Diante do exposto, acredita-se que as esmectitas dos solos de manguezais apresentam origem mixta, parte relacionada ao continente e parte ao mar, podendo dessa forma ocorrer tipos diversificados desses minerais nos solos dos manguezais do Estado de São Paulo. Assim, o presente estudo tem o objetivo de identificar o tipo de esmectita presente nesses solos e relacioná-lo com suas possíveis origens.

4.2 Desenvolvimento

4.2.1 Material e métodos

Os manguezais estudados estão localizados nos três compartimentos do litoral do Estado de São Paulo: Litoral Sul, Baixada Santista e Litoral Norte, apresentados na figura 4.1, ao longo dos quais foram coletados solos de 5 manguezais. No litoral sul foram amostrados os manguezais do Rio Sítio Grande (SG 1), Ilha de Pai Matos (PM) e a Ilha do Caranguejo (IGUA), localizados respectivamente na Ilha do Cardoso, Canal de Cananéia e no Mar Pequeno, imediatamente após a desembocadura do Valo Grande; todos fazem parte do sistema estuarino Cananéia-Iguape. Na baixada santista foi coletado o manguezal do Rio Itapanhaú (ITA) no município de Bertioga e no



litoral norte amostrou-se o manguezal do Rio Escuro (RE) localizado ao sul do município de Ubatuba.

Figura 4.1- Geologia e compartimentação geomorfológica das planícies costeiras do Estado de São Paulo modificado de (Suguio; Tessler, 1992) com a localização dos pontos amostrados

A amostragem foi realizada com um amostrador para solos inundados nas profundidades de 0-20 (camada superficial) e 60-80cm (camada subsuperficial). Os pré-tratamentos consistiram da eliminação da matéria orgânica com H_2O_2 e lavagem de sais solúveis. Posteriormente obtevese a fração argila através de peneiramento úmido seguido por decantação (JACKSON, 1969).

As amostras foram saturadas com K^+ e Mg2+, sendo as primeiras tratadas a 25° (K25) e aquecidas durante 3 horas a 300°C (K300) e 550°C (K550), enquanto as amostras em Mg²⁺ foram processadas nesta forma e também solvatadas em etilenoglicol (Mg-E). Com o objetivo de

verificar o efeito Hofmann and Klemen, as amostras foram submetidas ao teste de Li (GREENE-KELLY, 1953), realizando a saturação em LiCl 1mol/L seguida de aquecimento a 270° C durante 9 horas. Ao final, preparou-se agregados orientados sobre lâminas de vidro (Li270a) e solvatadas em glicerol Li270G para análise por difração de raios-X (LIM; JACKSON, 1986).

A identificação mineralógica foi realizada por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (IV). Os difratogramas de raios-X foram obtidos através de um difratômetro Philips PW 1130 com monocromador de grafite, empregando tensão de 45 KV e corrente de 40mA, usando a radiação Cu-K α ao passo de 0,02 °2 θ na velocidade de 1 passo s⁻¹ e processadas na faixa de 3 a 35° 2 θ .

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IV) foram realizadas em um espectrômetro modelo Shimadzu- FTIR-8400, operando na banda de 4000 a 400 cm⁻¹. Para isso, foram confeccionados discos com 1mg da amostra e 200mg de brometo de potássio e para aumentar a transparência dos discos e obter mais detalhes dos picos na banda de 4000 a 3000 cm-1, foi adicionado pequena quantidade de "fluorolube" no preparo das amostras (RUSSEL, 1987).

4.2.2 Resultados

4.2.2.1 Difratogramas de raios-X

De acordo com os difratogramas obtidos e apresentados nas figura 4.2, 4.3 e 4.4, a assembléia mineralógica da fração argila dos solos é formada por esmectita, mica, caulinita, gibbsita, goethita, quartzo e feldspato.

Mica e caulinita foram encontradas em todos os pontos amostrados, a primeira foi identificada através do pico 1,00, 0,50 e 0,334nm, enquanto a segunda foi evidenciada pela presença dos picos de 0,712 e 0,356nm, os quais colapsaram após aquecimento a 550° C. A caulinita apresentou, de uma forma geral, picos intensos e em níveis semelhantes em todas as amostras. O quartzo foi identificado através dos picos de 0,426, 0,334 e 0,237nm; os feldspatos através dos picos das regiões 0,64 e 0,65; 0,403 a 0,405; 0,374 a 0,378e 0,317 a 0,322nm. Observou-se a ocorrência de gibbsita em todas as amostras analisadas, identificada através dos picos de 0,483 e 0,437nm. A goethita foi identificada apenas em IGUA através do pico de 0,418nm (figura 4.2).



Figura 4.2- DRX da fração argila (pó não orientado) dos solos dos manguezais SG 1, PM, IGUA, ITA e RE, na profundidade de 0-20cm



Figura 4.3- DRX da fração argila (Mg e Mg-etilenoglicol) nas profundidades de 0-20 e 60-80cm dos manguezais de SG 1, PM e IGUA

A esmectita esteve presente em todas as amostras, sendo identificada pela presença do pico de 1,4nm que expandiu a 1,68nm após solvatação com etilenoglicol. O manguezal de PM destaca-se por apresentar maior intensidade do pico e comportamento semelhante entre camadas, enquanto o manguezal de SG 1 apresenta na camada subsuperficial o mesmo nível de PM, porém ocorre diminuição na intensidade do pico em superfície. IGUA e ITA apresentaram as menores intensidades de pico, principalmente na camada de 60-80cm, e o manguezal de RE apresenta na superfície comportamento semelhante ao SG 1, porém foi notado um decréscimo significativo na intensidade do pico na camada de 60-80cm (figuras 4.3 e 4.4).



Figura 4.4- DRX da fração argila (Mg e Mg-etilenoglicol) nas profundidades de 0-20 e 60-80cm dos manguezais de ITA e RE

Os difratogramas analisados das amostras saturadas com Li (Li270a e Li270G) encontram-se na figura 4.5, onde se comparam as diferenças entre as amostras dos diferentes pontos estudados. Os resultados obtidos evidenciam a expansão das amostras SG1, PM, IGUA e RE após solvatação com glicerol, indicando que as cargas das esmectitas desses solos encontram-se na camada tetraédrica.



Figura 4.5- DRX da fração argila, demonstrando o teste de Greene-Kelly nas amostras de SG 1, PM, IGUA, ITA e RE na profundidade 0-20cm

Neste caso, tem-se esmectitas do tipo beidelita ou nontronita. Esse mesmo comportamento foi muito tênue na amostra de ITA, o que pode indicar um mineral esmectítico com maior carga na camada octaédrica com tendência ao membro final montmorilonita, como indicam Lim e Jackson (1986). Esses mesmos autores citam que membros finais (nontronita, beidelita ou montmorilonita) não são muito comuns na natureza, pois é mais freqüente ocorrer misturas.

4.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Nas figuras 4.6 (a,b) encontram-se os espectros de IV das amostras analisadas. De acordo com os espectros obtidos e procurando diferenciar nontronita de beidelita, destaca-se a presença dos picos na banda de 3560cm⁻¹ e na região próxima a 798 e 820cm⁻¹, indicando a presença de nontronita nas amostras analisadas, visto que a beidelita apresenta os picos nas bandas de 920 e 3660 a 3630 cm⁻¹ (BORCHARDT, 1989). Os resultados estão de acordo com os encontrados por Kock et al. (1995). No entanto, a intensidade do pico na banda próximo a 820cm⁻¹ é mais intensa nos manguezais de SG1, PM e IGUA, um pouco menor em ITA e muito tênue em RE. A pequena intensidade em RE está corroborando as informações de DRX, a qual demonstra um a pequena expansão das entrecamadas após o tratamento de lítio, indicando que o mineral presente pode tratar-se de esmectita rica em ferro ao invés de nontronita (KÖSTER et al., 1999).



Figura 4.6- Espectros de IV obtidos da fração argila dos manguezais SG 1, PM, IGUA, ITA e RE

De acordo com Frost e Kloprogge (2000) o pico na banda de 3560 cm⁻¹ corresponde a vibração devido ao estiramento das ligações AlFeOH e às vibrações devido a deformação das ligações FeFeOH correspondem as bandas de 780 a 820 cm⁻¹.

Os resultados de IV também complementam as informações obtidas por DRX, confirmando a presença de gibbsita em todos os solos amostrados através dos picos nas bandas 3618, 3525, 3391 e 3375 cm⁻¹, que estão de acordo com as bandas diagnósticas para este mineral (3620, 3527, 3391 e 3373cm⁻¹), e também foi evidenciado os picos que correspondem à caulinita nas bandas de 3695, 3666, 3653, 3620 e 912 cm⁻¹, cujas picos diagnósticos estão nas bandas 3700, 3669, 3652, 3620 e 916 cm⁻¹ (RUSSEL, 1987).

4.2.3 Discussão

Os resultados apresentados nos revelam a presença generalizada de nontronita nos manguezais do litoral sul e da Baixada Santista, porém alguma dúvida recai sobre o manguezal RE no litoral norte que, de acordo, com as informações obtidas por DRX e IV para este manguezal, pode-se inferir que trata-se de uma esmectita férrica.

Considerando que os solos das áreas das bacias hidrográficas, cujos rios drenam para as planícies litorâneas estudadas, normalmente não apresentam esmectitas em sua composição mineralógica (SAKAI; LEPSCH, 1984; ROSSI, 1999; FURIAN et al., 2002; ISHIDA, 2005), pode-se afirmar que a de nontronita nos solos dos manguezais estudados trata-se de um mineral herdado de sedimentos marinhos provenientes da plataforma continental, os quais foram

transportados durante a Transgressão Santos (último grande evento transgressivo, o qual ocorreu há cerca de 5.100 anos antes do presente) ou que é um mineral autigênico, ou ainda a mistura de ambas origens.

A nontronita, quando formada em ambiente marinho, é originada a partir de alterações de rochas vulcânicas, fluidos hidrotermais ou por halmirólise (HILLIER, 1995). Segundo Borchardt (1989), a montmorilonita também pode ser formada neste ambiente. Por outro lado, em revisão realizada por Kloprogge et al. (1999), em estudos de sínteses em laboratório, a cristalização de beidelita ocorre a temperaturas sempre superiores a 150° C.

Dessa forma, a esmectita autigênica de superfície de fundo oceânico, está relacionada, num primeiro instante, a neoformação de nontronita ou mesmo montmorilonita. Em trabalho recente desenvolvido por Gaudin et al. (2005) foi apresentada a formação de montmorilonita férrica em fundo oceânico a partir da oxidação da pirita, denominando o processo como o início de glauconitização.

Assim, é possível compreender a preponderância de nontronita ou esmectita férrica em ambiente de plataforma e daí sua presença em solos estuarinos, visto que a assembléia mineralógica neste último ambiente pode ser constituída tanto de fontes marinhas como continentais (CHAMLEY, 1989).

De acordo com Fernandez-Caliani et al. (2004), as mudanças cíclicas do potencial redox em solos submersos podem favorecer a oxidação da pirita e formação de nontronita, desde que o meio seja rico em Si, Mg e Al, essas condições podem ser encontradas em manguezais (MICHALOPOULOS; ALLER, 2004). Considerando que em solos de manguezais sempre há presença de pirita (BEHLING; COSTA, 2001, 2004; PRADA-GAMERO, et al, 2004), este processo poder contribuir para a neoformação de nontronita ou esmectita rica em ferro nos solos estudados. A autigênese de nontronita em solos de manguezais a partir de Fe e Si dissolvidos na água intersticial também é abordada em revisão realizada por Chamley (1989).

Seguindo o modelo das variações cíclicas do potencial redox na superfície de solos de estuarinos, Velde e Church (1999) observaram em solos de marismas a rápida transformação de illita em esmectita. Neste estudo não foi identificado o tipo de esmectita formada, porém poderíamos considerar a ocorrência de uma formação semelhante em manguezais, visto que são ambientes análogos do ponto de vista geomorfológico.

Por outro lado, a presença de bactérias redutoras de ferro pode promover a redução do Fe^{3+} da estrutura de nontronita formando compostos de H₂S (KOSTKA et al., 1996, 1999). Na presença de sulfato (a exemplo de ambientes marinhos) esse processo pode ser significativamente maior. Dessa maneira, pode-se inferir que o Fe^{3+} presente na estrutura da nontronita serve como receptor de elétrons durante a oxidação da matéria orgânica, diminuindo sua quantidade e/ou alterando a cristalinidade, agindo assim diretamente no processo de ciclagem de ferro e enxofre em solos de manguezais. E subsidiando a produção de compostos reduzidos desses elementos, como pirita (LI et al., 2004). Esse processo pode explicar a diminuição da intensidade e a maior largura dos picos das esmectitas nas camadas subsuperficiais, como ocorrem em IGUA, ITA e RE.

4.3 Conclusões

- As esmectitas de solos de manguezais do Estado de São Paulo são nontronitas, podendo ainda ocorrer esmectitas férricas;

- A presença de esmectitas nos solos estudados está relacionada com eventos pretéritos de transgressão marinha e/ou neoformação de nontronita;

- O processo de oxidação de matéria orgânica no manguezal pode estar utilizando o Fe^{3+} da nontronita como receptor de elétrons.

Referências

ALLEN, B.L.; HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: SSSA, 1989. p. 199-278.

ANTHONY, E.J. Sediment dynamics and morphological stability of estuarine mangrove swamps in Sherbro Bay, West Africa. **Marine Geology,** Amsterdam, v. 208, p. 207–224, 2004.

BEHLING, H.; COSTA, M. L. da. Holocene vegetacional and coastal environmental changes from the Lago Crispin Record in northeastern Pará State, eastern Amazonia. **Review of Palaeobotany and Palynology,** Amsterdam, v. 114, p. 145-155, 2001.

BEHLING, H.; COSTA, M. L. da. Mineralogy, geochemistry, and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras Formation of Mosqueiro Island, northeastern Pará state, eastern Amazonia. Journal of South American Earth Sciences, Oxford, v.17, p. 285–295, 2004.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2nd ed. Madison: SSSA, 1989. p. 675-727.

BROWN, G. Associated minerals. In: BRINDLY, G.W.; BROWN, G. Cristal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Mineralogical society, 1980. p. 361-410.

CHAMLEY, H. Clay sedimentology. Huyesen: Springer-Verlag, 1989. 623p.

COOPER, J.A.G. Geomorphological variability among microtidal estuaries from the wavedominated South African coast. **Geomorphology**, Amsterdam, v. 40, p.99-122, 2001.

FERNANDEZ-CALIANI, J.C.; CRESPO, E.; RODAS, M.; BARRENECHEA, J.F.; LUQUE, F.J. Formation of nontronite from oxidative dissolution of pyrite disseminated in precambrian felsic metavolcanics of the southern iberian massif (Spain). **Clays and Clay minerals**, New York, v. 52, n. 1, p.106–114, 2004.

FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T. Vibrational spectroscopy of ferruginous smectite and nontronita. **Spectrochimica Acta. Part A**, Oxford, v.56, p. 2177–2189, 2000.

FURIAN, S.; BARBIERO, L.; BOULET, R.; CURMI, P.; GRIMALDI, M.; GRIMALDI, C. Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma,** Amsterdam, v. 106, p. 83–100, 2002.

GAUDIN, A.; BUATIER, M.D.; BEAUFORT, D.; PETIT, S.; GRAUBY, O.; DECARREAU, A. Characterization and origin of Fe3+-montmorillonite in deep-water calcareous sediments (Pacific Ocean, Costa Rica Margin). **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 53, n. 5, p. 452-465, 2005.

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorilonitoids in clays. Journal of Soil Science, Oxford, v.4, n. 2, p. 233-237, 1953.

HILLIER, S. Erosion, Sedimentation and Sedimentary Origin of Clays. In: VELDE, B. (Ed). Origin and Mineralogy of Clays "Clays and the Environment". Berlin: Springer. 1995. p. 162-219.

ISHIDA, D. A. Estudo macro e micromorfológico de seqüência de solos em microbacia hidrográfica no núcleo Cunha-Indaiá no Parque Estadual da Serra do Mar – SP. 2005. 93p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis** – Advanced course. Madison: Department of Soil Science, University of Wisconsin. 1969. 895p.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3, cap. 1, p. 1-54.

KLOPROGGE, J.T.; KOMARNENI, S.; AMONETTE, J.E. Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. **Clays and Clay Minerals**, New York, v.47, n.5, p. 529-554, 1999.

KOCH, C.B.; MΦRUP, S.; MADSEN, M.B.; VISTISEN, L. Iron-containing weathering products of basalt in a cold, dry climate. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 122, p. 109-119, 1995.

KÖSTER, H.M.; EHRLICHER, U.; GILG, H.A.; JORDAN, R.; MURAD, E.; ONNICH, K. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. **Clay Minerals**, London, v. 34, p. 579-599, 1999.

KOSTKA, J.E.; STUCKI, J.W.; NEALSON, K.H.; WU, J. Reduction of structural Fe (III) in smectite by a pure culture of *Shewanella putrefaciens* strain MR1.**Clays and Clay Minerals**, New York, v. 44, p. 522-529, 1996.

KOSTKA, J.E.; WU, J.; NEALSON, K.H.; STUCKI, J.W. The impact of structural Fe(III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, n. 22, p. 3705–3713, 1999.

LI, Y.L.; VALI, H.; SEARS, K.; YANG, J.; DENG, B.; ZHANG, C.L. Iron reduction and alteration of nontronite NAu-2 by a sulfate-reducing bacterium. **Geochimica et Cosmochimica** Acta, London, v. 68, n. 15, p. 3251–3260, 2004.

LIM, C.H.; JACKSON, M.L. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. Clays and Clay Minerals, New York, v. 34, n. 3, p. 346-352, 1986.

MARIUS, C.; ARCHANJO, D.; LARQUE, P. Les sols de mangroves de la baie de Vitoria (Brésil). **Cahiers Orstom Série Pédologique,** Montpellier, v. 23, n. 3, p. 211-216, 1987.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C. Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: Alteration, authigenic clay formation, and storage. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 68, n. 5, p. 1061–1085, 2004.

PRADA-GAMERO, R. M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. Mineralogia e Físico-Química dos Solos de Mangue do Rio Iriri no Canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 28, n. 2, p. 233-244, 2004.

REID-SOUKUP, D.A.; ULERY, A.L. Smectites. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. (Ed.). Soil Mineralogy with Environmental Applications. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 467-500.

ROSSI, M. **Fatores formadores da paisagem litorânea:** A bacia do Guaratuba, São Paulo – Brasil. 1999. 159p. Tese (Doutorado em Geografia Física) Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1999.

RUSSELL, J.D. Infrared methods. In: WILSON, M.J. Handbook of determinative methods in clay mineralogy. New York: Blackie, 1987. p. 133-173.

SAKAI, E.; LEPSCH, I.F. Levantamento pedológico detalhado da estação experimental de Pariqüera Açú. Campinas: Instituto Agronômico, 1984. 56 p. (Boletim técnico, 83).

SPENCER, K.L.; CUNDY, A.B.; CROUDACE, I.W. Heavy metal distribution and earlydiagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. **Estuarine, Coastal and Shelf Science,** London, v. 57, p. 43–54, 2003.

SUGUIO, K. & TESSLER, M.G. Depósitos quaternários da planície costeira de Cananéia-Iguape (SP). **Publicação Especial Instituto Oceanográfico**, São Paulo, n. 9, p.1-33, 1992.

VELDE, B.; CHURCH, T.; BAUER, A. Contrasting trace element geochemistry in two American and French salt marshes. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 83, p.131–144, 2003.

ANEXOS

ANEXO A



ANEXO A-1. amostrador "Eijkelkamp", com a bomba de sucção e os tubos de amostragem, sendo os tubos pretos para coleta para datação por termoluminescência (TL); 2 e 3. detalhes da ponteira do amostrador "Eijkelkamp"; destacando a membrana inflável a qual permite a coleta do solo saturado com água; 4. amostrador para solos inundados; 5 e 6. amostragem em campo com o amostrador "Eijkelkamp", na figura 6, destaca-se a amostragem com o manguezal inundado; 7 e 8.amostragem com o amostrador para solos inundados



Anexo A- 9. coleta de sedimento em suspensão no Rio Ribeira de Iguape; 10. transporte dos equipamentos para as áreas de estudo; 11 e 12. locomoção dentro dos manguezais; 13. vista de manguezal vegetado por Avicennia spp. (PM); 14. manguezal da Ilha do Caranguejo (IGUA), notar sedimento recente (coloração amarelada), único manguezal onde se identificou goethita





ANEXO B- DRX da fração argila das amostras de SG2, IPA e TRA nas duas profundidades estudadas. Mg-E (saturada com Mg^{2+} e solvatada etilenoglicol), Mg (saturada com Mg^{2+}), K550 (saturada com K⁺ e aquecida a 550° C), k300 (saturada com K⁺ e aquecida a 300° C), K25 (saturada com K⁺ a temperatura ambiente) e Natural (argila pó não orientado)





ANEXO B- DRX da fração argila das amostras em BAG e GUA nas duas profundidades estudadas. Mg-E (saturada com Mg^{2+} e solvatada etilenoglicol), Mg (saturada com Mg^{2+}), K550 (saturada com K⁺ e aquecida a 550° C), k300 (saturada com K⁺ e aquecida a 300° C), K25 (saturada com K⁺ a temperatura ambiente) e Natural (argila pó não orientado)

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo