

MINERALOGIA E FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS DE MANGUE DO RIO IRIRI NO CANAL DE BERTIOGA (SANTOS, SP)⁽¹⁾

R. M. PRADA-GAMERO⁽²⁾, P. VIDAL-TORRADO⁽³⁾ & T. O. FERREIRA⁽⁴⁾

RESUMO

A influência de condições halomórficas, hidromórficas e sulfato redutoras na mineralogia da fração argila e na geoquímica de três solos de mangue foi estudada no manguezal do rio Iriri. A partir de uma transeção, foram escolhidos três perfis representativos dos solos de mangue da área nos quais foram descritas as condições geoquímicas e sua consequência sobre a mineralogia de seus respectivos solos. A análise mineralógica (DRX e EDS) e as condições físico-químicas encontradas revelam a ocorrência de processos de piritização na área de estudo. A assembléia mineralógica está composta tanto por argilominerais alóctones (caulinitas, micas e esmectitas) como por argilominerais autóctones (micas, esmectitas e pirita). A partir de evidências provenientes da DRX e EDS, especula-se a formação de glauconita nestes solos. As condições de halomorfia e hidromorfia determinam valores de Eh e pH sob os quais elementos como Fe²⁺ e SO encontram-se livres na solução do solo com tendência à estabilidade da pirita (FeS₂), favorecendo, portanto, o processo da piritização.

Termos de indexação: estabilidade de minerais, solos tiomórficos, pirita, glauconita.

⁽¹⁾ Parte de Tese de Mestrado da primeira autora, apresentada à Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP, Piracicaba (SP). Recebido para publicação em dezembro de 2001 e aprovado em novembro de 2003.

⁽²⁾ Engenheira-Agrônoma MS em Solos e Nutrição de Plantas pelo Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP. Av. Pádua Dias 11, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: rprada@lycos.com

⁽³⁾ Professor Associado do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. Bolsista do CNPq. E-mail: pablo@esalq.usp.br

⁽⁴⁾ Doutorando do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. Bolsista da FAPESP. E-mail: tiagoof@esalq.usp.br

SUMMARY: *MINERALOGY AND PHYSICAL CHEMISTRY OF MANGROVE SOILS FROM IRIRI RIVER AT THE BERTIOGA CHANNEL (SANTOS, SÃO PAULO STATE, BRAZIL)*

The present study evaluated the influence of halomorphic, hydromorphic, and sulfate reduction conditions on sand fraction mineralogy and on the geochemistry of three mangrove soils from the Iriri River estuary. Three representative soil profiles selected from a transect had their geochemical conditions characterized and their effects on the mineralogy of the soils were described. The mineralogical analyses (XRD and EDS) and the physicochemical (Eh and pH) conditions found indicate the occurrence of pyritization in the investigated area. The mineralogical soil assembly is composed of both allochthonous (kaolinite, mica, and smectite) and autochthonous clays (mica, smectite, and pyrite). Based on the XRD and EDS data, it is speculated the possibility of glauconite formation in these soils. The halomorphic and hydromorphic conditions determine the Eh and pH values. Under such environment Fe^{2+} and SO are found free the soil solution with a tendency to stabilize as pyrite (FeS_2), thus favoring the pyritization process.

Index terms: mineralogy stability, sulfidic soils, pyrite, glauconite.

INTRODUÇÃO

Em regiões costeiras protegidas e de transição entre o mar e o continente (estuários, lagoas e planícies de maré), é comum o desenvolvimento de espécies vegetais halófitas adaptadas a condições de intensa salinidade e de hidromorfismo, denominadas mangue (Schaeffer-Novelli, 1991; Suguio, 1992).

Os solos de mangue, tidos anteriormente como "solos indiscriminados de mangue" (Lepsch et al., 1983), são solos halomórficos desenvolvidos a partir de sedimentos marinhos e fluviais com presença de matéria orgânica e que ocorrem em regiões de topografia plana na faixa costeira sob a influência constante do mar. Todas as classes de solos dessas áreas estão associadas à influência marcante da água, podendo ocorrer: Areias Quartzosas Marinhas e Podzóis hidromórficos (em terraços arenosos), solos Gley, Orgânicos com tiomorfismo e solos Aluviais, principalmente da era Cenozóica (EMBRAPA, 1978; Lani, 1998).

Por estarem em ambientes de baixa energia, esses solos apresentam, normalmente, predominância das frações mais finas (argila e silte), elevadas quantidades de matéria orgânica e de sais solúveis em decorrência do contato com o mar. Por causa da decomposição da serapilheira e da saturação pela água, tais solos são de cores acinzentadas a pretas, com presença de H_2S , fracamente consolidados e podendo atingir vários metros de profundidade (Cintrón & Schaeffer-Novelli, 1983).

A combinação dos elevados conteúdos de matéria orgânica com a condição anaeróbia, as fontes de Fe reativo (óxidos dos sedimentos) e as fontes de SO_4^{2-} (água do mar) prontamente disponíveis fazem dos

solos de mangue um ambiente propício à ocorrência da redução bacteriana do sulfato a sulfeto e seu conseqüente acúmulo sob a forma de pirita, desencadeando o processo conhecido como piritização ou sulfidização (Garassini, 1962; Odum, 1972; Doner & Lynn, 1989; Rabenhorst & Fanning, 1989; Breemen & Buurman, 1998; Demas & Rabenhorst, 1999; Boom et al., 1999; Cha et al., 1999; Kelly & Webb, 1999; Böttcher et al., 2000; Otero, 2000).

Em áreas alagadas costeiras, é comum o acúmulo de materiais sulfídricos (Pirita - FeS_2). Estes, se drenados, ou expostos a condições aeróbias, têm a passagem de seus valores de pH normalmente próximos à neutralidade a valores inferiores a três, por causa da oxidação dos sulfetos e da formação de ácido sulfúrico por ela gerada (EMBRAPA, 1999).

Segundo Prakasa & Swamy (1987), a composição mineralógica dos solos de mangue apresenta, com frequência, seqüências relativas de minerais de argila correspondentes, principalmente, a montmorilonita > caulinita > ilita > clorita. Minerais, como o quartzo, halita e jarosita, também podem compor a assembléia mineralógica desses solos (Marius & Lucas, 1991). Outros minerais, como a glauconita (ilita dioctaedral com Fe^{2+} e Fe^{3+} nas posições octaedrais), podem-se formar de acordo com as condições geoquímicas presentes nestes ambientes (Fanning et al., 1989).

O halomorfismo (meio concentrado em sais e com valores de pH entre 5,0 e 9,6), gerado pela influência do mar, e o hidromorfismo (meio não-percolante), causado pela marcante presença da água nos solos de mangue, tornam o intemperismo hidrolítico (perda de sílica e bases), comum em solos bem

drenados, inoperante nestes ambientes. O intemperismo salinolítico é, portanto, priorizado, fazendo com que o processo cristalóquímico da bissialitização predomine nestes solos.

A origem dos argilominerais em ambientes costeiros com influência constante dos aportes marinhos e fluviais pode ser de dois tipos: detrítal (alóctone) ou autóctone. Argilominerais de origem detrítal são trazidos de outros ambientes pela ação hídrica e, ou, eólica, enquanto os argilominerais autóctones são formados *in situ*. A origem autóctone de argilominerais, por sua vez, pode ter dois caminhos: a precipitação direta, a partir de íons presentes na solução (halmirólise), e a transformação, a partir de um mineral precursor (Hillier, 1995).

Partindo da hipótese de que os solos de mangue encontram-se em ambiente halomórfico, hidromórfico, sulfato redutor, devendo, portanto, a mineralogia destes solos corresponder a estas condições, o objetivo deste trabalho foi caracterizar e classificar três solos de mangue do rio Iriri por meio do estudo da sua mineralogia da fração argila e sua geoquímica, com vistas em identificar os possíveis processos mineralógicos atuantes nestes solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização

A área de estudo está inserida no canal de Bertioiga entre as longitudes $46^{\circ} 12' 28'' - 46^{\circ} 12' 29''$ W e latitudes $23^{\circ} 53' 49'' - 23^{\circ} 53' 43''$ S, fazendo parte do município de Santos (SP), (Figura 1).

Meio físico

A região do trabalho é marcada pela associação entre o embasamento pré-cambriano granítico-gnáissico do complexo Paraíba do Sul e as planícies costeiras de origem holocênica chamadas de sedimentos flúvio-marinhos quaternários.

O relevo é caracterizado por terrenos baixos mais ou menos planos, próximos ao nível do mar, com baixa densidade de drenagem, padrão meandrante, estando relacionado com planícies de restinga e com planícies de mangue. O clima atual da região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo tropical com temperatura média do mês mais quente superior a 18°C , precipitação anual em torno de 1.600 a 2.000 mm, ausência de estação seca e elevada umidade nos verões (Rossi, 1999). Segundo um estudo do IPT (1989), a precipitação anual em Bertioiga chega a $2.767,9\text{ mm ano}^{-1}$.

A vegetação das áreas de manguezal da Baixada Santista, inclusive de Bertioiga, é essencialmente homogênea, constituída de árvores dos gêneros *Rhizophora*, *Laguncularia* e *Avicennia*, além do arbusto *Hibiscus* e da erva terrestre *Acrostichum* (Lamberti, 1966).

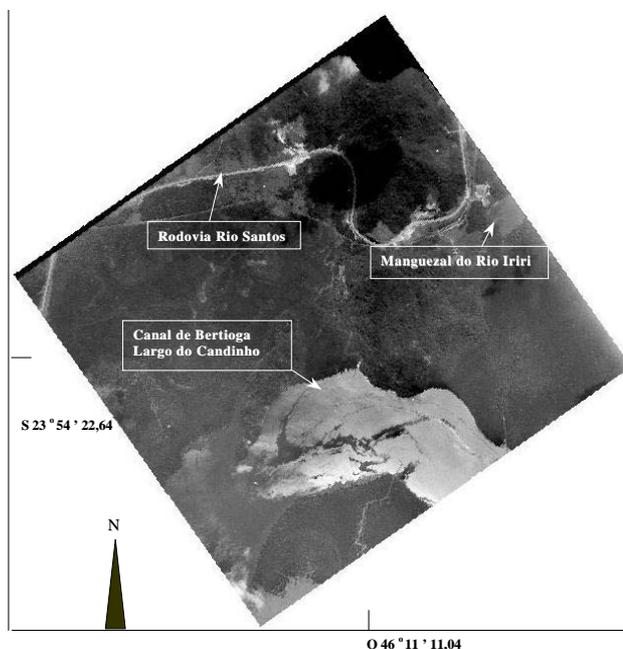


Figura 1. Localização da área de manguezal na Baixada Santista km 93 da rodovia Rio-Santos (Fotografia aérea 1:10.000, 1986).

Trabalhos de campo

Com base nas observações de campo e de fotos aéreas, uma transeção foi definida a partir do rio no sentido da encosta, considerando como zona inicial a área do manguezal no ponto mais próximo à margem do rio Iriri, chamada de zona da margem. A zona intermediária, localizada entre a margem e a encosta, pelas condições de encharcamento permanente, foi denominada zona alagada. Finalmente, a área mais externa e mais distante do leito do rio Iriri recebeu o nome de zona de contato mangue-encosta.

As características dos solos destas zonas foram verificadas por amostragens, com amostrador cilíndrico especial para solos inundados, realizadas a cada 10 m no decorrer da transeção, totalizando 30 perfis. Nestes, foram analisadas amostras de quatro profundidades (0-10, 20-30, 40-50 e 60-80 cm), determinando-se pH e Eh (no campo e, posteriormente, no laboratório), cor e textura.

Verificada a variabilidade espacial dos solos dentro da transeção, com base nas observações de campo e nos resultados das análises de campo e laboratório, foram escolhidos três perfis representativos (P3, P15 e P30) dos solos do manguezal do rio Iriri. Os perfis representativos foram então submetidos a estudos mais detalhados para fins de classificação de solos e de caracterização mineralógica (Figura 2).

Análises laboratoriais

Para estimar a salinidade dos solos e constatar a possível presença de caráter salino ou sálico,

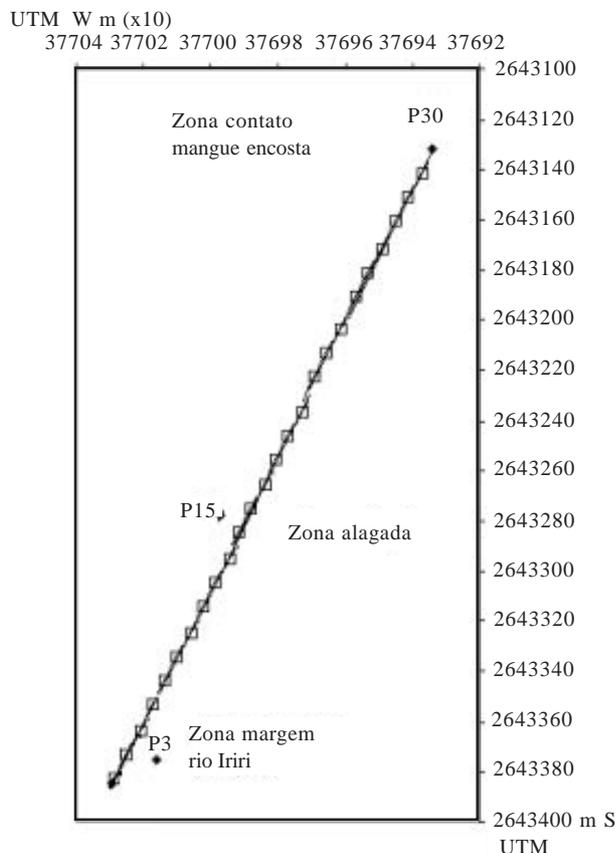


Figura 2. Croqui da transeção de 300 m, pontos de amostragem a cada 10 m e zonas descritas na área do manguezal do rio Iriri (Bertioga, SP). Destacados os perfis representativos dos solos de mangue do rio Iriri. Cada ponto de amostragem representa uma coluna de solo e quatro camadas em profundidades de 0-10, 20-30, 40-50 e 60-80 cm.

determinou-se a condutividade elétrica (CE) no extrato de saturação (EMBRAPA, 1997). Em virtude da elevada salinidade dos solos estudados, para a análise química dos perfis representativos, foi necessária a eliminação prévia de sais solúveis, segundo método utilizado para a análise da CTC a pH 7,0 (Camargo et al., 1986).

Efetuuou-se a análise química (pH em H₂O, matéria orgânica, fósforo assimilável, cátions trocáveis Ca, Mg, K, Na, Al e acidez potencial (H + Al) pelo método do acetato de cálcio), bem com a análise física de rotina, de acordo com o método descrito pela EMBRAPA (1997), além dos testes complementares para a caracterização de Organossolos (determinação da percentagem de fibra esfregada e não esfregada, determinação do grau de decomposição do material orgânico segundo a escala de von Post, e a cor do extrato de pirofosfato), segundo o método proposto pela EMBRAPA (1999), para classificar os solos representativos da área de estudo.

Com vistas em evidenciar possível tiomorfismo, a presença de horizontes sulfúricos e, ou, materiais sulfídricos (pirita - FeS₂) foi analisada por meio da determinação do sulfato solúvel em água, segundo o método do turbidímetro em 10 mL de TFSA, utilizando a solução extratora de acetato de amônio (Vitti, 1988).

A análise mineralógica da fração argila foi realizada em amostras orientadas e em pó, pela difração de raios-X. O preparo e o tratamento das amostras seguiram o método descrito por Jackson (1969). Após a eliminação da matéria orgânica e dos óxidos de ferro, a fração argila (< 2 µm) foi separada, e subamostras foram saturadas com K⁺ ou com Mg²⁺ e secas à temperatura ambiente. Difrátogramas de raios-X foram obtidos no difratômetro Phillips, com tubo de Co e filtro de Fe, no intervalo 3 a 40 ° 2θ de com velocidade 0,02 ° θ/seg. As subamostras saturadas com K⁺ foram aquecidas a 350 e 550 °C enquanto as saturadas com Mg²⁺ foram solvatadas com etileno-glicol e logo submetidas aos raios-X no intervalo de 3 a 20 ° 2θ.

Após a análise dos difratogramas, realizou-se a obtenção de imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV), juntamente com a microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), para registrar a presença e o hábito dos minerais identificados na difração de raios-X, assim como seus elementos constituintes (Souza-Santos, 1989).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Classificação dos solos

Com base nas análises químicas e físicas de rotina (Quadro 1) e nos testes complementares para caracterização de Organossolos (Quadro 2), os perfis da zona da margem, da zona alagada e da zona de contato mangue-encosta foram classificados, respectivamente, como: Organossolo Tiomórfico Hêmico térrico (OJy), Organossolo Tiomórfico Fíbrico térrico (OJy) e Gleissolo Tiomórfico Hístico sódico (GJi).

De maneira geral, os três solos revelaram características morfológicas semelhantes, principalmente em profundidade, já que os dois Organossolos apresentaram material mineral inconsolidado característico de horizonte Cg, ocasionando-lhes um enquadramento no mesmo subgrupo no 4º nível categórico (térrico). A exemplo do horizonte Cg, foi marcante nos três solos o intenso acúmulo de matéria orgânica, conferindo-lhes o aparecimento de horizonte hístico. No caso do Gleissolo, entretanto, o acúmulo de matéria orgânica

Quadro 1. Análises (química e física) de rotina para fins de levantamento dos perfis representativos

Perfil	Prof.	pH ⁽¹⁾	M.O.	C org	P	Na	K	Ca	Mg	Al	H + Al	SB	CTCe	CTC	V	m	Areia	Silte	Argila
	cm		— g kg ⁻¹ —	mg dm ⁻³		cmolc dm ⁻³						%							
Organossolo Tiomórfico Hêmico térrico																			
P3	0-10	6,4	140	82,0	49	13,8	0,9	5,2	13	0,2	5	32,9	33,1	37,9	87	1	43	31	26
	20-30	6,7	240	139,2	18	9,43	0,8	4,1	8	0,7	10,1	22,33	23,03	32,43	67	5	51	27	22
	40-50	6,7	270	156,6	18	9,32	0,8	3,9	9	0,3	6,6	23,02	23,32	29,62	77	2	56	22	22
	60-80	6,6	54	32,5	73	14,9	1,46	14	14	0,1	1	44,36	44,46	45,36	97	1	20	25	55
Organossolo Tiomórfico Fíbrico térrico																			
P15	0-10	6,7	290	168,2	22	11,5	1,04	6,0	11,5	0,1	5,5	30,04	30,14	35,54	84	1	68	15	17
	20-30	6,5	140	81,2	10	8,86	0,6	3,6	7,0	0,1	5,7	20,06	20,16	25,76	78	1	72	16	12
	40-50	6,6	59	34,2	97	5,87	0,5	3,5	4,5	0,6	8,1	14,37	14,97	22,47	64	7	71	15	14
	60-80	6,6	64	37,1	33	7,82	0,7	10,7	7,5	0,3	7,5	26,72	27,02	34,22	78	2	52	19	29
Gleissolo Tiomórfico Hístico sódico																			
P30	0-10	6,4	320	185,6	19	6,33	1	5,4	9	0,7	8,7	21,73	22,43	30,43	71	4	25	45	30
	20-30	6,7	340	197,2	28	7,13	0,8	4,7	9,5	0,3	7,1	22,13	22,43	29,23	75	2	27	42	31
	40-50	6,7	62	35,9	32	8,63	1,32	3,2	9	1,0	7,3	22,15	23,15	29,45	75	7	11	43	46
	60-80	6,6	34	19,7	35	10,93	1,37	2,6	9	1,8	7,2	23,9	25,7	31,1	77	12	32	30	38

⁽¹⁾ Valores de pH medidos em campo.

não atingiu a profundidade necessária para incluí-lo na classe dos Organossolos.

Os elevados teores de Na nos três solos podem ser explicados pela influência da cunha salina, ou seja, pela freqüente invasão das águas salobras na área, levando ao surgimento do caráter sódico (definido pela fórmula $100\text{Na}^+/\text{T} \geq 15\%$ segundo EMBRAPA, 1999) no 4º nível categórico da classificação do Gleissolo.

Nos Organossolos, também se percebeu presença do caráter sódico, porém, em razão da ausência deste subgrupo no 4º nível categórico desta classe no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, os solos foram classificados como térricos.

Os valores de sulfato solúvel em água (Quadro 2), em todos os solos, mostraram-se superiores ao limite de 0,05 % necessário para constatar tiomorfismo (EMBRAPA, 1999) e a presença de materiais sulfídricos (Pirita – FeS₂) nos perfis estudados. Estes dados evidenciam a ocorrência, atual ou pretérita, do processo de piritização.

Apesar das camadas ricas em S (> 0,05 % sulfatos solúveis em água), que indicariam a presença de horizontes sulfúricos sob condições de saturação, estes solos não apresentaram valores de pH inferiores a 3,5 devido ao efeito tampão dos sais, o que impossibilitou a classificação de seus horizontes como sulfúricos, segundo EMBRAPA (1999).

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) nos três perfis, há dominância de cores com valor < 4 e croma ≤ 1 (Quadro 2), o que evidencia também o processo

de gleização desencadeado pelas condições de hidromorfismo presente nos solos.

Características químicas e físicas

Do ponto de vista do complexo sortivo, os solos apresentaram também similaridades como CTC elevada graças à grande quantidade de matéria orgânica e dominância dos cátions Mg e Na, seguidos por Ca e K, conferido aos solos o caráter eutrófico.

Os valores de pH dos três solos representativos encontram-se entre 6,4 e 6,7, caracterizando, segundo a EMBRAPA (1999), classe de reação do tipo “praticamente neutra”, sendo os baixos teores de Al e H um reflexo desta neutralidade. Além disso, os valores de pH e Eh se encontram na faixa característica de solos sob condições anaeróbicas, conforme os valores estipulados pela USDA (Estados Unidos, 1998) e, portanto, dentro das condições definidas como hidromórficas.

A partir dos resultados de condutividade elétrica (CE) (Quadro 2), pode-se observar um decréscimo na salinidade no sentido margem-encosta, considerando a maior influência da cunha salina no solo próximo à margem do rio. Apesar deste gradiente, todos os solos apresentam valores superiores a 7dS/m, o que, além de evidenciar o caráter sálico (EMBRAPA, 1999), caracteriza o ambiente halomórfico (meio concentrado em sais e com valores de pH entre 5,0 e 9,6) a que estão submetidos os solos do mangue do rio Iriri.

A composição granulométrica nos perfis varia de franco-arenosa no perfil da zona alagada (P15) a franco-argilosa no perfil próximo ao contato com a

Quadro 2. Análises complementares para caracterização de Organossolos

Perfil	Prof. cm	Proporção de fibra		Escala decomposição	CE dS m ⁻¹	Teste Fe ²⁺		Cor		Classe textu- ral ⁽¹⁾	SO ₄ ²⁻ solúvel %	pH CaCl ₂
		não esfregada	esfregada			A	B	Úmido	Pirofosfato			
Organossolo Tiomórfico Hêmico térrico												
P3	0-10	32,0	24,0	5-moderadamente	15,87	+	-	5Y 3/1	10YR 7/1	F	0,26	5,1
Margem	20-30	40,0	24,0	6-bem	23,40	+	-	5Y 3/1	10YR 7/1	FAa	0,49	4,6
rio Iriri	40-50	36,0	20,0	-	21,40	+	-	2.5Y 3/1	10YR 7/2	FAa	0,35	7,0
	60-80	8,0	8,0	-	18,00	-	-	GLEY 3/N	10YR 7/2	A	0,28	4,9
Organossolo Tiomórfico Fibrício térrico												
P15	0-10	56,0	40,0	2-ligeiramente	14,40	-	-	5Y 2.5/1	10YR 7/2	FA	0,21	5,6
Alagada	20-30	48,0	40,0	2-ligeiramente	15,55	-	-	5Y 2.5/1	10YR 7/2	FA	0,28	4,9
	40-50	40,0	32,0	-	13,25	+	+	5Y 2.5/1	10YR 8/1	FA	0,38	4,2
	60-80	36,0	24,0	-	15,35	+	+	5Y 3/1	10YR 7/2	FAa	0,53	4,6
Gleissolo Tiomórfico Hístico sódico												
P30	0-10	32,0	16,0	7-fortemente	5,74	+	-	5Y 2.5/1	10YR 6/2	Fa	0,44	4,3
Contato	20-30	12,0	12,0	8-fortemente	11,63	+	-	5Y 3/1	10YR 7/2	Fa	0,38	4,5
Mangue	40-50	8,0	8,0	-	9,98	+	+	GLEY 3/5GY	10YR 7/2	As	0,42	4,0
Encosta	60-80	8,0	8,0	-	12,43	+	+	GLEY 2.5/5G	10YR 8/2	Fa	0,46	4,5

⁽¹⁾ F = Franca; FAa = Franco Argilo Arenosa; A = Argilosa; FA = Franco Arenosa; Fa = Franco Argilosa; AS = Argilo Siltosa. Escala de decomposição do material orgânico de Von Post (EMBRAPA, 1999): (1) não descomposta (d.) (2) Ligeiramente d. (3) Muito fracamente d. (4) Fracamente d. (5) Moderadamente d. (6) bem descomposta (7) fortemente d. (8) muito fortemente d. (9) quase completamente d. (10) completamente d. Teste de campo para ferro ferroso e complexos férrico-orgânicos A = escurecido, B = Luz, (+) apresenta coloração vermelha, (-) sem coloração. Solubilidade em pirofosfato de sódio (EMBRAPA, 1999). % sulfato solúvel em água (Vitti, 1988). pH do material orgânico em CaCl₂ (20:1), (EMBRAPA, 1999).

encosta (P30), devendo-se destacar uma maior participação da fração areia no solo P15 em relação aos outros. Este comportamento da fração areia se deve à localização do perfil em uma área de estagnação de água onde o fluxo hídrico perde força, causando maior deposição de areia.

Difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura

A partir de difratogramas de raios-X da fração argila, foram identificadas as assembléias mineralógicas dos perfis das zonas descritas anteriormente, compostas essencialmente pelos mesmos minerais: esmectita (ES), mica (MI) e caulinita (KK) (Figura 3). Os três solos estudados, por não apresentarem diferença na composição mineralógica, indicam a existência de condições geoquímicas similares nos três compartimentos do manguezal do rio Iriri (zona alagada, zona de contato mangue-encosta e zona da margem).

Além dos picos característicos de mica, picos intensos em 0,7 e 0,35 nm marcaram a presença da caulinita nestes solos, assim como os picos de 1,45, 1,77 e 0,98 nm para amostras saturadas com Mg, glicoladas e calcinadas (550 °C), respectivamente, indicaram a presença de um mineral do grupo das esmectitas (ES) (Figura 3).

Nas imagens de microscopia eletrônica, foram encontrados minerais com morfologia típica de ilita, porém, utilizando-se o EDS (microanálise pontual), picos pronunciados de Fe e K, característicos da estrutura da glauconita (K₂(Mg,Fe)₂Al₆(Si₄O₁₀)₈(OH)₁₂) foram obtidos (Figura 4).

Apesar da dificuldade em discriminar uma ilita de uma glauconita em difratogramas de raios-X, não se deve descartar a possibilidade de que a mica presente nos difratogramas seja a glauconita por causa da presença de seus picos característicos, como descrito por Moore & Reynolds (1989) e Sraa & Trabelsi-Ayedi (2000). Esses autores destacam as reflexões em 1,0 e 0,333 nm como os principais picos para a identificação da glauconita, os quais foram observados (Figura 3). Além disso, segundo Vanderaveroot (2000), intensas reflexões em 1,0 nm (97 %), como as observadas nas amostras aquecidas a 550 °C, reforçam a existência da glauconita, assim como a fraca intensidade do pico em 0,5 nm, causada pela presença do Fe nos octaedros deste argilomineral (Moore & Reynolds, 1989).

Em outra imagem de microscopia eletrônica (Figura 5), massas granulares formadas por cristais cúbicos, típicos da estrutura da pirita, podem ser observadas. De acordo com a microanálise, evidenciou-se que esses cristais correspondem a uma

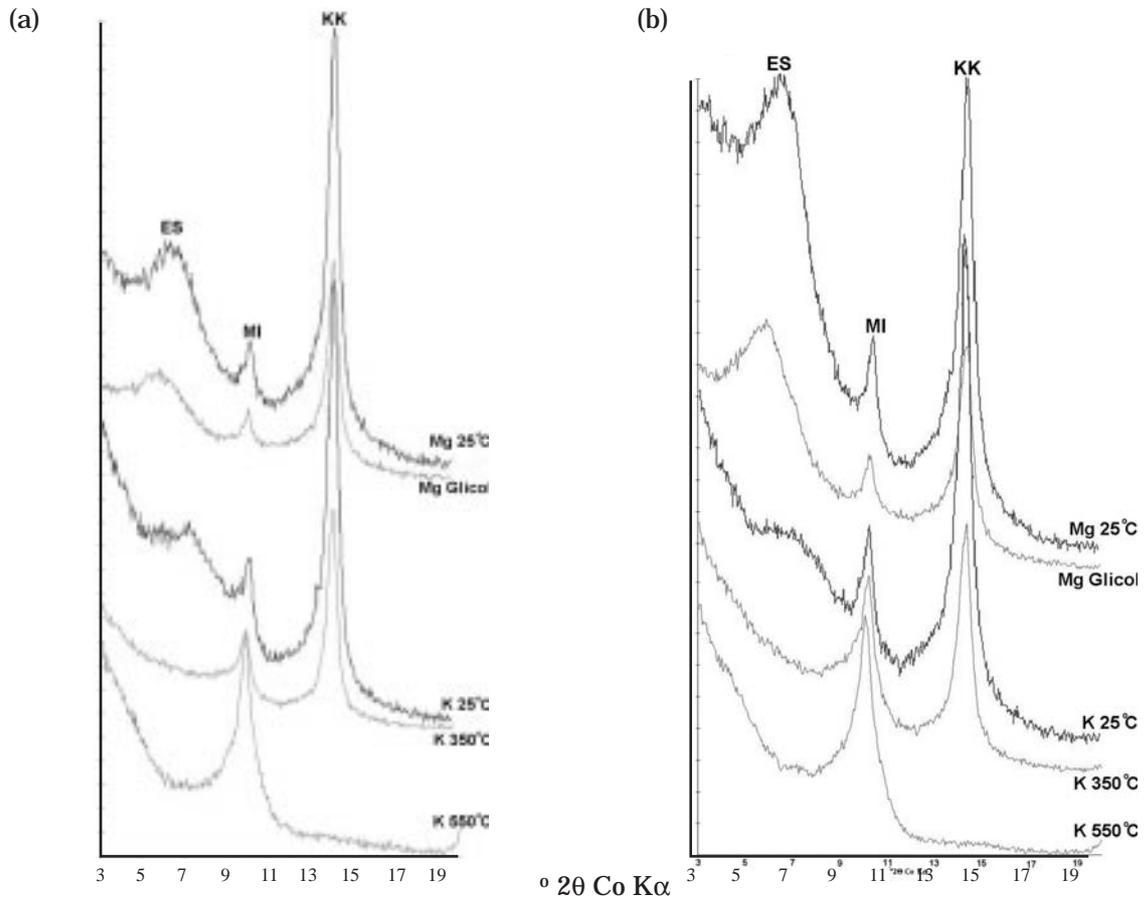


Figura 3. Difratogramas de raios-X da camada superficial (a) (0-20 cm) e subsuperficial (b) (60 a 80 cm) dos perfis representativos (lâminas saturadas por K^+ e Mg^{2+} ao natural, lâminas glicoladas e calcinadas).

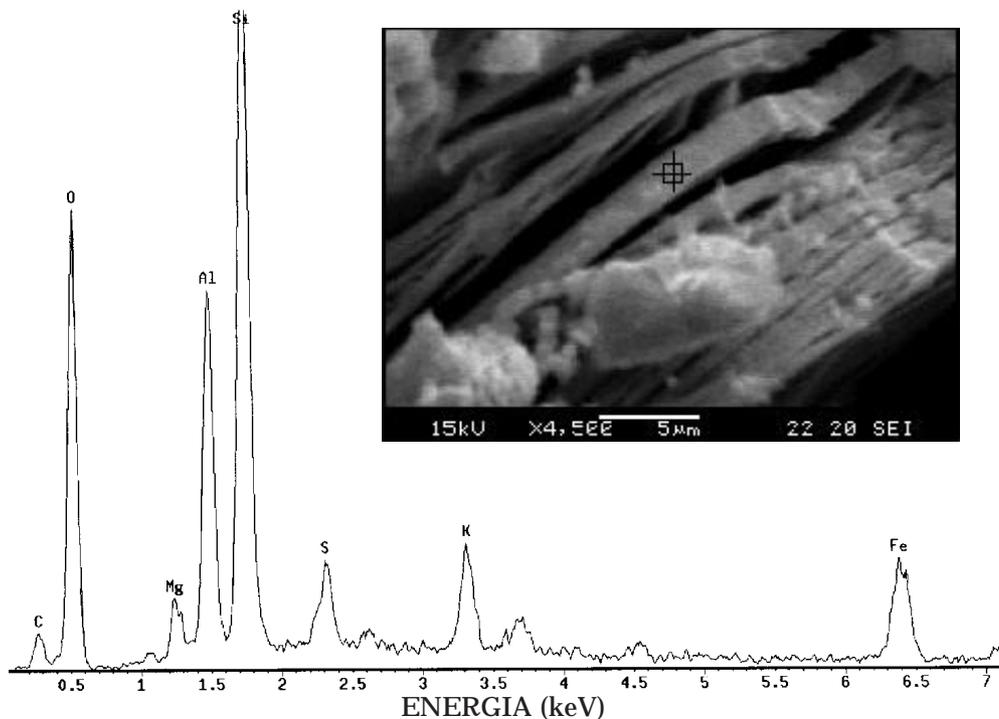


Figura 4. Imagem e espectro pontual dos elementos presentes numa glauconita da camada 60 a 80 cm do perfil P15 (zona alagada).

mistura de halita (NaCl) e pirita (FeS_2), daí a existência do intenso pico de Cl. O detalhe da figura 5a mostra a presença destas formas cúbicas encobertas por partículas de outros minerais de argila e o espectro da microanálise dos elementos presentes (Figura 5b).

Origem e equilíbrio geoquímico dos minerais

No caso da pirita, a presença do sulfato, Fe, matéria orgânica, bactérias redutoras do S e condições anaeróbias viabilizam o processo de sua formação no qual o sulfato é reduzido a sulfeto a partir da oxidação da matéria orgânica por meio da ação de bactérias. O Fe, por sua vez, tem sua solubilidade aumentada pelas condições redox, permitindo sua combinação com os sulfetos e dissulfetos e, conseqüentemente, a formação da pirita (Fanning & Fanning, 1989).

Na figura 6, são apresentadas as concentrações de SO_4^{2-} dos perfis representativos da transeção e as condições de Eh e pH das amostras analisadas. Pode-se constatar que as formas de Fe e S encontram-se principalmente livres na solução do solo com certa propensão à estabilidade da pirita (FeS_2).

Neste diagrama, encontram-se os perfis representativos de cada zona em relação à estabilidade de certas formas de Fe e S. Considerando que este diagrama reflete o equilíbrio geoquímico do ambiente estuarino estudado, pode-se inferir a existência de condições favoráveis à formação da pirita, como as destacadas anteriormente, sendo elas: (a) a presença de condições redutoras evidenciadas pelos valores de Eh (b) a presença de formas reduzidas de S (S^0 , S_2O_3 , SO_3 e S_x^{2-}) e (c) a presença de Fe na forma solúvel (ferroso).

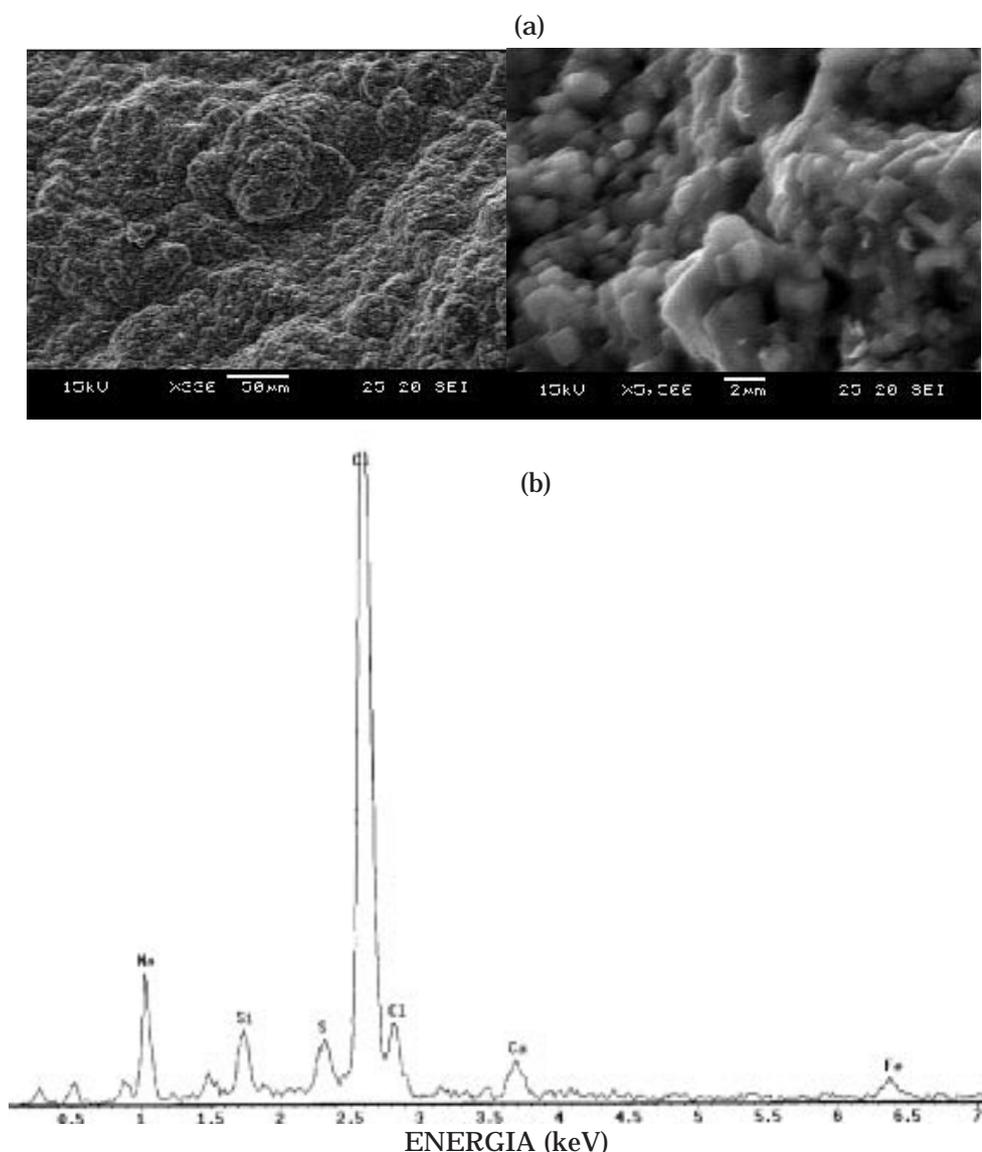


Figura 5. Morfologia cúbica, típica da estrutura da pirita, e espectro dos elementos presentes na camada de 60-80 cm do perfil representativo P3 (zona da margem).

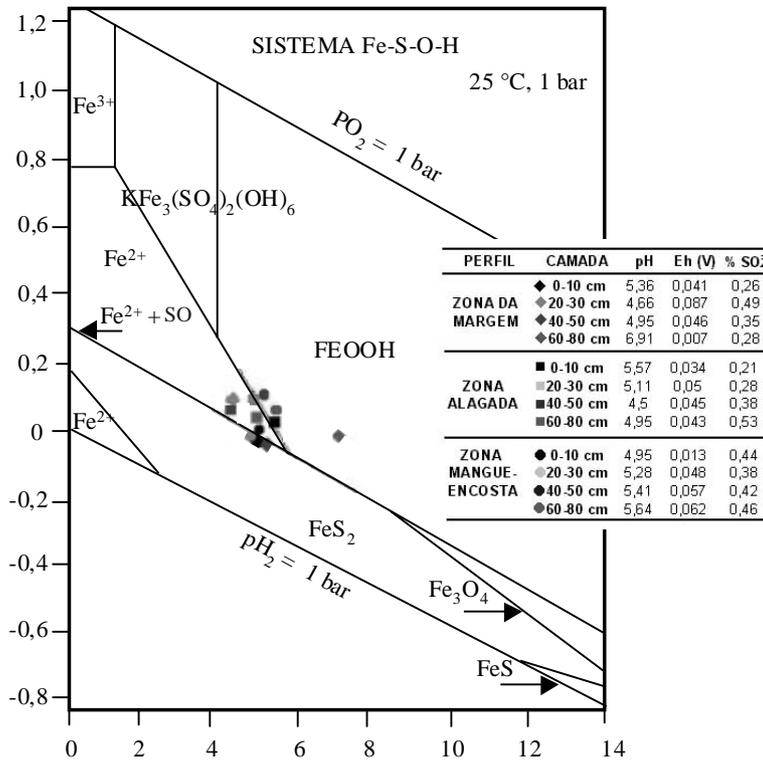


Figura 6. Diagrama Eh-pH parte do sistema Fe-S-O-H, considerando a atividade $Fe = 10^{-6}$ e $S = 10^{-3}$. Adaptado de Brookins (1988).

No caso da origem da caulinita, a intensa precipitação e sua distribuição regular ao longo do ano levariam, nos solos continentais que cercam a área de estudo, à existência de soluções de solo desprovidas de sílica e bases, favorecendo a formação deste argilomineral (Righi & Meunier, 1995). A caulinita seria então transportada pelos sistemas fluviais e marinhos até os solos de mangue adjacentes. Este processo define uma origem alóctone da caulinita.

A neoformação (formação *in situ*) da caulinita se mostra dificultada sob condições de solos de mangue, já que, conforme destacado anteriormente, estes ambientes apresentam condições que favorecem a bissialitização e não a monossialitização.

Esta afirmação se encontra de acordo com o campo de estabilidade da caulinita proposto por Dixon (1989), visto que, segundo o autor, em ambientes que permitem o estabelecimento de uma elevada relação $[K^+]/[H^+]$, como o presente neste estudo, o equilíbrio geoquímico é deslocado no sentido da formação de micas ao invés da caulinita.

As esmectitas, segundo Borchardt (1989), podem-se formar a partir da transformação de micas ou então diretamente da solução do solo (neogênese). O autor destaca que, para que haja a transformação da mica em esmectita, o meio deve ter baixas concentrações de K^+ , o que não é observado nas condições do estudo em questão. Por outro lado, a

caulinita em condições de pH acima de 6 e em meios concentrados (especialmente em $Si(OH)_4$ e Mg) sofre ressilicitação, transformando-se em esmectitas (montmorilonitas) (Buol et al., 1997).

Além da hipótese da transformação, a neogênese consistiria em uma segunda fonte geradora da esmectita, neste caso, o ambiente de alteração, caracterizado por um meio halomórfico e hidromórfico, como o encontrado neste estudo, estaria priorizando um processo salinolítico de alteração que é marcado pela remoção parcial de sílica e bases da água do rio e do mar, permitindo a bissialitização, e conseqüentemente, a formação de argilominerais do tipo 2:1.

Outra fonte de esmectita seria o aporte deste argilomineral por meio dos sistemas hídricos atuantes (rio e maré) o que definiria as esmectitas detritais (Fanning et al., 1989; Kelly & Webb, 1999; Harris & Whiting, 1999).

A mica presente nos solos, no caso de se tratar de uma illita, a exemplo da caulinita, pode ser um produto do intemperismo das rochas granítico-gnáissicas da serra do mar, o que caracterizaria uma origem alóctone. Além da fonte detrital, a neogênese não deve ser descartada uma vez que a composição química da água do mar (valores de pH elevados e alta atividade de K^+) favorece a formação de micas e, neste caso, segundo Fanning et al. (1989), a mica em questão seria a glauconita.

Quanto à formação da glauconita, de modo geral, na maioria dos estudos, a autigênese aparece já na definição deste argilomineral (Suguió, 1985; Hillier, 1995; Xiouzhu et al., 1996; Sánchez-Navas et al., 1998; Suits & Arthur, 2000); contudo, alguns autores defendem sua origem a partir de esmectitas via fixação de K⁺ (Porrenga, 1966 citado por Fanning et al., 1989).

CONCLUSÕES

1. Os três solos estudados não apresentaram diferença quanto às condições geoquímicas a que estão submetidos.

2. Os solos de mangue do rio Iriri encontram-se sob condições hidromórficas, halomórficas e sulfato redutoras.

3. A morfologia, a assembléia mineralógica e as condições físico-químicas a que estão submetidos os solos evidenciam a ocorrência de processos de gleização e piritização.

4. O ambiente geoquímico desenvolvido nas condições estudadas mantém no solo um equilíbrio onde elementos como o Fe²⁺ e o enxofre zero valente encontram-se livres, favorecendo a formação de minerais sulfídricos como a pirita.

5. A mineralogia dos três solos estudados apresenta dois tipos de origem: alóctone (caulinitas, micas e esmectitas), representada por minerais desenvolvidos na plataforma continental; autóctone (mica, esmectitas e pirita), representada por minerais desenvolvidos em ambientes concentrados (halomórficos) e frequentemente saturados com água (hidromórficos).

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Geociências da UNESP-Rio Claro e ao NUPEGEL-ESALQ/USP, pelo auxílio na realização das análises de raios-X e análises químicas no microscópio de varredura.

À FUNDAYACUCHO – Fundación Gran Mariscal de Ayacucho, Venezuela, pelo crédito educativo concedido à primeira autora.

LITERATURA CITADA

BOOM, M.; BRASSER, H.J.; HANSFORD, G.S. & HEIJNEN, J.J. Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* or *Leptospirillum ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 53:57-72, 1999.

BORCHARDT, G. Smectitas. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soils environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-718.

BÖTTCHER, M.; HESPENHEIDE, B. & LLOBET-BROSSA, E. The biogeochemistry, stable isotope geochemistry, and microbial community structure of a temperate intertidal mudflat: an integrated study. *Cont. Shelf Res.*, 20:1749-1769, 2000.

BREEMEN, N.V. & BUURMAN, P. *Soil formation*. Dordrecht, Kluwer, 1998. 376p.

BROOKINS, D.G. *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag, 1988. 176p.

BUOL, S.W.; HOLE, F.D.; McCracken, R.J. & SOUTHARD, R.J. *Soil genesis and classification*. Iowa, 1997. 527p.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)

CHA, J.M.; CHA, B.W.S. & LEE, J.H. Removal of organo-sulfur odor compounds by *Thiobacillus novellus* SRM, sulfur-oxidizing microorganisms. *Process Biochem.*, 34:659-665, 1999.

CITRÓN, G & SCHAEFFER-NOVELLI, Y. *Introducción a la ecología del manglar*. San Juan, Rostlac, 1983. 109p.

DEMAS, G.P. & RABENHORST, M.C. Subaqueous soils: pedogenesis in a submersed environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:1250-1257, 1999.

DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soils environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.439-525.

DONER, H.E. & LYNN, W.C. Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soils environments* 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.279-330.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Espírito Santo*. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1978. 379p. (Boletim Técnico, 45)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1999. 412p.

ESTADOS UNIDOS. National Committee for Hydric Soils. U.S. Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. *Hydric soil technical notes: helping people understand soils*. <http://www.statlab.iastate.edu/soils/hydric>. 1998.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z. & EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soils environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.551-634.

- FANNING, D.S. & FANNING, M.C.B. Soil morphology, genesis and classification. New York, John Wiley & Sons, 1989. 395p.
- GARASSINI, L.A. El suelo y su microflora. R. Fac. Agron. Universidad Central de Venezuela, 4:1-225, 1962.
- HARRIS, L.C. & WHITING, B.M. Sequence-stratigraphic significance of Miocene to Pliocene glauconite-rich layers, on-and offshore of the US mid-atlantic margin. *Sed. Geol.*, 34:129-147, 2000.
- HILLIER, S. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. In: VELDE, B., ed. *Origin and mineralogy of clays: clays and de environment*. Berlin, Springer, 1995. p.162-214.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Carta geotécnica do município do Guarujá, São Paulo, 1989. 116p.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis: a advanced course. Madison, Chapman & Hall, 1969. 894p.
- KELLY, J.C. & WEBB, J.A. The genesis of glaucony in the Oligo-Miocene Torquay group, southeastern Australia: petrographic and geochemical evidence. *Sedim. Geol.*, 125:99-114, 1999.
- LAMBERTI, A. Contribuição ao conhecimento da ecologia das plantas do manguezal de Itanhaém. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1966. 217p. (Tese de Doutorado)
- LANI, J.L. Deltas dos rios Doce e Itapemirim; solos, com ênfase nos Tiomórficos, água e impacto ambiental do uso. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 169p. (Tese de Doutorado)
- LEPSCH, I.F.; SAKAI, E. & AMARAL, A.Z. Levantamento pedológico de reconhecimento semidetalhado da Região do Rio Ribeira do Iguape no estado de São Paulo. Campinas: SAA/IAC, 1983. Folha SG.23-V-A-IV-2, Escala 1:100.000.
- MARIUS, C. & LUCAS, J. Holocene mangrove swamps of West Africa: sedimentology and soils. *Afric. J. Earth Sci.*, 12:41-54, 1991.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York, Oxford University Press, 1989. 332p.
- ODUM, E.P. *Ecología*. 3.ed. México, Nueva Editorial Interamericana, 1972. 639p
- OTERO, X.L. Biogeoquímica de metais pesados em ambientes sedimentários marinhos. Santiago de Compostela, Universidad de Santiago de Compostela, 2000. 308p. (Tese de Doutorado)
- PRAKASA, R.M. & SWAMY, A.S.R. Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta. *Clay Res.*, 6:81-86, 1987.
- RABENHORST, M.C. & FANNING, D.S. Pyrite and trace metals in glauconitic parent materials of Maryland. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:1791-1797, 1989.
- RIGHI, D. & MEUNIER, R. Origin of clays by rock weathering and soil formation. In: VELDE, B., ed. *Origin and mineralogy of clays: clays and de environment*. Berlin, Springer, 1995. p.43-161
- ROSSI, M. Fatores formadores da paisagem litorânea: A Baía do Guaratuba, São Paulo-Brasil. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1999. 168p. (Tese de Doutorado)
- SOUZA-SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo, EDUSP, 1989. 1089p.
- SRARA, E. & TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of acid activated glauconite. *Appl. Clay Sci.*, 17:71-84, 2000.
- SANCHEZ-NAVAS, A.; MARTIN-ALGARRA, A. & NIETO, F. Bacterially-mediated authigenesis of clays in phosphate stromatolites. *Sedimentology*, 43:519-533, 1998.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezais brasileiros. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1991. 42p. (Tese de Livre Docência)
- SUGUIO, K. *Dicionário de geologia marinha*. São Paulo, T. A. Queiroz, 1992. 171p.
- SUGUIO, K.; MARTIN, L. & BITTENCOURT, A.C.S.P. Flutuações do nível do mar durante o Quaternário superior ao longo do litoral brasileiro e suas implicações na sedimentação costeira. *R. Bras. Geoc.*, 15:273-286, 1985.
- SUITS, N.S. & ARTHUR, M.A. Sulfur diagenesis and partitioning in holocene Peru shelf and upper slope sediments. *Chemical Geol.*, 163:219-234, 2000.
- VANDERAVEROET, P. Miocene to Pliostocene clay mineral sedimentation on the New Jersey shelf. *Oceanol. Acta*, 23:25-36, 2000.
- VITTI, G.C. Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta. Jaboticabal, FUNEP, 1988. 37p.
- XIOUZHU, Z.; YUNFEI, W. & HUAIYAN, L. Authigenic mineralogy, depositional environments and evolution of fault-bounded lakes of the Yunnan Plateau, south-western China. *Sedimentology*, 43:367-380, 1996.

