

PABLO DE AZEVEDO ROCHA

**SOLOS DO MANGUEZAL DA BAÍA DE GUARAPARI – ES: MINERALOGIA E FÓSFORO COMO
INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO DOMÉSTICO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA

MINAS GERAIS - BRASIL

2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R672s
2016

Rocha, Pablo Azevedo, 1980-

Solos do manguezal da Baía de Guarapari – ES :
mineralogia e fósforo como indicador de contaminação por
esgoto doméstico / Pablo Azevedo Rocha. – Viçosa, MG, 2016.
xi, 90f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Liovando Marciano da Costa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Poluição. 2. Ecossistemas. 3. Manguezais -
Poluição. 4. Mineralogia do solo. 5. Efluentes. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de
Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 628.55

PABLO DE AZEVEDO ROCHA

**SOLOS DO MANGUEZAL DA BAÍA DE GUARAPARI – ES: MINERALOGIA E FÓSFORO COMO
INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO DOMÉSTICO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 15 de julho de 2016.

Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud. Schaefer
(Coorientador)

Renato Ribeiro Passos

Andreza Viana Neri

Márcio Rocha Francelino

Liovando Marciano da Costa
(Orientador)

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por me dar força, conforto nos momentos difíceis e o dom de existir. Agradeço, ainda, a Deus por ter a oportunidade de estudar a incrível, complexa e perfeita dinâmica da natureza, obra de um arquiteto. Não é à toa que o salmista exclama: “Os céus imensos narram a glória do grande Deus, e o firmamento anuncia a obra de suas mãos. Um dia ao outro transmite a mensagem, e uma noite a outra comunica a notícia” (Salmo 19, 13)

Dedico este trabalho a meus pais, Adelma Oliveira de Azevedo e Ademir Rodrigues Rocha, a meus avôs Etelvino, Alzira, Azarias (In memória) Natália (In Memoria), minha esposa Edivânia Rosa Evangelista, minhas filhas Natália e Maria Clara, minha irmã Amanda e meu afilhado Gabriel, meus tios, primos, meus amigos e a meu orientador e amigo, Liovando Marciano da Costa.

*“Em algum lugar, pra relaxar
Eu vou pedir pros anjos cantarem por mim
Pra quem tem fé
A vida nunca tem fim
Não tem fim
Se você não aceita o conselho, te respeito
Resolveu seguir, ir atrás, cara e coragem
Só que você sai em desvantagem se você não tem fé
Se você não tem fé*

*Te mostro um trecho, uma passagem de um livro antigo
Pra te provar e mostrar que a vida é linda
Dura, sofrida, carente em qualquer continente
Mas boa de se viver em qualquer lugar
Volte a brilhar, volte a brilhar
Um vinho, um pão e uma reza
Uma lua e um sol, sua vida, portas abertas”*

Autores: Marcelo Falcão e Tom Saboia

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, pelo esforço em me tornar um bom ser humano e a me dar uma educação de qualidade.

A minha esposa pelo companheirismo e amor, por ser uma ótima mãe para minhas filhas e por toda a ajuda durante esta jornada de estudos e pesquisas, te amo meu amor. A minhas filhas, pelos momentos de amor e diversão, vocês são a razão do meu viver, papai ama muito vocês! Graças a Deus formamos uma bela família.

A minha irmã e sobrinho, pelo amor.

A todos os Professores do Departamento de Solos.

Ao Professor Márcio Francelino, pela humilde, paciência e educação que transmite, que são, atualmente aspectos raros no ambiente acadêmico. Você é um cara muito maneiro.

Ao Prof. Jairo Tronto pela ajuda nas análises de FTIR e pela sempre ótima acolhida em Rio Paranaíba.

Ao Prof. Eduardo Marques, pelas oportunidades de trabalho, pela energia positiva que transmite, meu muito obrigado.

Ao Prof. Renato Ribeiro, pelos conselhos, atenção e sempre ser muito prestativo.

Ao professor Carlos Ernesto, meu coorientador e chefe, um cara único!!!! Obrigado pelas oportunidades de trabalho ao longo dos nove anos de convivência, pelos valiosos ensinamentos, não só acadêmicos, mas também profissionais e humanos! Sou seu fã!!!

Ao professor André Luiz Faria, do Departamento de Geografia pela amizade, pelos conselhos e diversas ajudas ao longo dos anos. Um ser humano fora de série, verdadeiro e de alma limpa.

Aos funcionários do R.U, biblioteca central e divisão de saúde

Ao CNPq pelo financiamento do projeto

Ao Departamento de Microbiologia onde iniciei minha carreira profissional.

Aos amigos Orango (Irmão negro), Peixe (Irmão), Virgínio (Irmão), Sapão (Irmão) e Seu Paulo (meu pai negro) Livia (minha mãe negra), Fábio Magalhães (Irmão), Caroline Delpupo (Super companheira de trabalhos, viagens e de vida) , Elton Alves, o Gigi (Irmão), Luiz Felipe Mesquita, o gigante guerreiro daileon (Irmão) Nicolo (Irmão) e Leandro (Irmão) pelo apoio e amizade.

Ao pessoal do Líder Futebol Clube do bairro Bom Jesus, por terem me recebido de braços abertos em Viçosa e pela oportunidade de conhecer Viçosa e Região.

Ao pessoal do salão do Roni, Supermercados Amantino, TeleGás do Toninho, bar três porquinhos, restaurante da Dona Dinha, Pizzaria trem bão, copiadora Arte Livros, Padaria Unida, Pneus São Paulo.

A meu sogro e sogra, meus cunhados e cunhadas, co-cunhados e co-cunhadas, e a meus sobrinhos tortos.

Ao Luiz Carlos da CPD e Psicóloga Meire Rodrigues, pelas palavras de apoio e conforto.

A todos os amigos de infância e adolescência em Praia de Itapoã (ES), em especial ao pessoal do Surf da praia da Pompéia e do Futebol, das peladas na praia, no condomínio e nos campeonatos, pelos fantásticos e inesquecíveis momentos vividos.

Ao IEMA e a Prefeitura de Guarapari pelo apoio na realização da pesquisa, em especial ao gestor da RDS Concha D'Ostra, Georges.

Ao barqueiro Moá pela ajuda e disponibilidade nos trabalhos de campo.

Ao amigo Stfen pelo apoio, humildade e por sempre ceder sua casa na Enseada Azul em Guarapari para que eu pudesse descansar com a família.

Aos médicos Flávio Gilbert, Francisco Valente, Rodrigo Rodrigues, pelo apoio e conselhos.

Ao pessoal do pilates do Viçosa-Clube, em especial as professoras Natieli e Cinara.

A todos os colegas de Viçosa e de Curso. Em especial ao Miranda, João Reis, Vanessa, Luiz Paulo Figueiredo, Luiz Paulo Patente, Ligia, Daniel Vieira, Eduardo Senra, Mayara Dhaer, Renato (Calango), Gustavo (Ganso). A todos os estudantes do Laboratório de Geoquímica.

Aos estagiários, Rafael Cachu, Saymon, Taís, Paula e Liliane.

Aos técnicos do Departamento de Solos, em especial Geraldo Robésio, Carlos Fonseca, Claudinho, Claudinha, Jorge, Chico (Mineralogia) e Luciana. E ex-técnicos Edimaldo e Mário.

As amigas Samara e Prímula, ambas estudantes do programa de Botânica UFV. Obrigado pela energia positiva e entusiasmo que sempre me transmitem.

A Professora Andreza Neri, sempre muito delicada, educada e o prontamente disponível a ajudar.

Ao Professor JJ, um exemplo de profissional e de pessoa. Muito obrigado pela ajuda e sugestões.

Ao núcleo de microscopia e micro-análise, em especial ao Gilmar e a Karla.

Aos meus tios: Romildo, em quem me espelho muito, pela força que tem e por me tratar como um filho e a quem considero um pai; Agnaldo, Aderson e Arnaldo por todo carinho e atenção.

As minhas tias Francisca e Geuza pelo amor que me transmitem, são duas mães para mim.

A um ser humano fantástico com quem tenho a satisfação de conviver e trabalhar a sete anos, meu orientador, chefe, amigo, conselheiro e confidente, Prof. Liovando Marciano da Costa. Muito obrigado pelos conselhos e palavras de incentivo e tranquilidade, por poder ter dividido comigo parte das dificuldades que passei dentro e fora da vida acadêmica e que graças a Deus estão começando a ser superadas. Prof. Liovando, antes do ótimo profissional, o senhor é um verdadeiro amigo, na essência da palavra. Obrigado por me fazer um homem melhor. Sou seu fã!!!

Biografia

PABLO DE AZEVEDO ROCHA, filho de Ademir Rodrigues Rocha e Adelma de Oliveira Azevedo, é natural da cidade de Vila Velha – ES. Iniciou os estudos no Colégio Marista Nossa Senhora da Penha – Vila Velha, onde fez a educação infantil, ensino fundamental e médio, concluindo essas etapas no ano de 1998. Em 2003 ingressou no curso de Agronomia no Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Em 2004, é aprovado em concurso público para técnico administrativo da UFV. Em 2005 inicia o curso de Geografia na UFV formando-se no ano de 2009. Em 2010, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas na mesma instituição, concluindo o curso no ano de 2012. Neste mesmo ano, ingressou no Doutorado no mesmo programa, submetendo-se a defesa de tese em Julho de 2016.

Resumo

ROCHA, Pablo de Azevedo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2016. **Solos do manguezal da baía de Guarapari – ES: Mineralogia e fósforo como indicador de contaminação por esgoto doméstico.** Orientador: Liovando Marciano da Costa. Coorientadores: Carlos Ernesto G.R. Schaefer, Caroline Delpupo Souza e José João Lelis Leal de Souza.

O manguezal é um ecossistema costeiro, de transição entre o ambiente terrestre e marinho, característico de regiões tropicais e subtropicais e sujeito ao regime de marés. São formados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde ocorre o encontro das águas dos rios com a água do mar. Devido à elevada densidade populacional no litoral e ao seu alto grau de urbanização e industrialização, os impactos antrópicos sobre os manguezais são intensos e diversificados. A pesquisa teve o objetivo de avaliar aspectos relacionados à contaminação do manguezal por efluentes domésticos, assim como discutir aspectos quanto à mineralogia de solos de manguezal e processos de neogênese de constituintes da assembléia mineralógica desses solos. Tendo como área de pesquisa a Reserva de Desenvolvimento Sustentável (RDS) Concha D'Ostras, localizada no município de Guarapari-ES - Brasil. A RDS é constituída essencialmente de manguezais, com zoneamento de bosques típicos, compostos de *Rhizophora*, *Avicenia* e *Laguncularia*. A RDS também apresenta fragmentos de mata de tabuleiros e florestas não inundadas de restinga. O manguezal é uma importante zona de reprodução de diversas espécies de crustáceos e peixes, que são recursos naturais importantes para a região, uma vez que são utilizados pela população tradicional residente como fonte de alimento e renda. Para a avaliação de contaminação por esgoto, o fósforo foi utilizado como elemento traçador de alterações ambientais de origem antrópica, buscando associar a distribuição desse elemento com as características químicas e físicas do solo indicando sua origem - natural ou antrópica. Para tal, foram coletados solos em 12 setores da RDS, selecionados levando em consideração aspectos relacionados à vegetação, proximidade com áreas urbanas e características geomorfológicas. Houve a realização de análises granulométricas, área superficial específica (ASE), determinação de elementos como Fe, Ca, Al e P pelo método USEPA SW-3051 A, além de análises de rotina de química e física de solos. O

tratamento estatístico através de análises multivariadas distinguiu áreas naturais e áreas com provável fósforo anômalo ao ambiente, proveniente de atividades antrópicas. Em relação aos aspectos mineralógicos o trabalho caracterizou química, física e mineralogicamente o silte e a argila do manguezal e dos solos do entorno, utilizando para isso análises de rotina química e física, extração de solução do solo e quantificação de íons por cromatografia iônica. Além de análises de ASE, difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura com detector de retroespalhamento acoplado ao espectrômetro de dispersão de raios-X (MEV-EDS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O conjunto dessas análises visou averiguar contribuição dos solos de tabuleiros na assembléia mineralógica dos solos de manguezal, além de analisar a neogênese de minerais silicatados e não silicatados. Os resultados obtidos para os solos de manguezal apontam para solos com presença de neogênese de minerais silicatados 2:1 (Montmorilonita) e não silicatados (Pirita). Os manguezais apresentaram solos ricos em Cl, Na, K, Ca e Mg, aspecto visto no complexo de troca e na solução do solo. Associado a estes aspectos estão os altos teores de matéria orgânica do solo (M.O.S), riqueza de material biológico silicoso (Espículas e diatomáceas), altos teores de Fe, advindos da erosão de solos de tabuleiros do e embasamento cristalino, além de grandes aportes de sulfato provenientes da água do mar. Estas características indicam um ambiente deposicional e acumulador, com condições favoráveis a presença de minerais autigênicos.

Abstract

ROCHA, Pablo de Azevedo, D.Sc., Federal University of Viçosa, July 2016. **Mangrove soils of Guarapari Bay - ES: Mineralogy and phosphorus as indicator of contamination by sewage.** Adviser: Liovando Marciano da Costa. Co-advisers: Carlos Ernesto G.R. Schaefer, Caroline Delpupo Souza and José João Lelis Leal de Souza.

The mangrove is a coastal ecosystem, the transition between the terrestrial and marine environment, characteristic of tropical and subtropical regions and is subject to tidal regime. They are formed on the shores of bays, coves, bars, river mouths, lagoons and coastal indentations where is the meeting of the waters of the rivers with the sea water. Due to the high population density on the coast and its high degree of urbanization and industrialization, the human impact on mangroves are intense and diverse. The research aimed to evaluate aspects related to contamination of the mangrove for domestic wastewater, as well as to discuss aspects about the mineralogy of mangrove soils and neogenesis processes of constituents of the mineralogical assembly of these soils. With the research area Sustainable Development Reserve (RDS) Concha D'Oysters, located in the city of Guarapari-ES - Brazil. The RDS is primarily made up of mangroves, with zoning typical forests composed of *Rhizophora*, *Avicenia* and *Laguncularia*. RDS also features forest fragments table and forests not flooded sandbanks. It is an important area of reproduction of several species of crustaceans and fish, which are important natural resources for the region, since they are used by traditional resident population as a source of food and income. For the evaluation of contamination by sewage, phosphorus was used as a tracer element of environmental changes of anthropogenic origin, seeking to associate the distribution of this chemical element with the chemical and physical characteristics of the soil indicating its origin - natural and man. Soils were collected in 12 sectors of the RDS, selected taking into account aspects related to vegetation, proximity to urban areas and geomorphological characteristics. Particle size analysis, specific surface area (SSA) determination elements like Fe, Ca, Al and P at USEPA SW-3051 A method, as well as routine chemical analysis and physical soils. Were performed statistical analysis using multivariate analysis distinguished natural areas and areas with anomalous likely match to the environment from human activities. Regarding mineralogical work aspects characterized

chemical, physical and mineralogical silt and clay mangroves and surrounding soils, using this chemical routine analysis and physical soil solution extraction was used to ions quantify by ion chromatography. In addition to analysis of ASE, diffraction X-ray (XRD), energy dispersive X-ray (EDX), scanning electron microscopy with backscatter detector coupled to dispersion spectrometer X-ray (SEM-EDS) and infrared spectroscopy Fourier transform spectroscopy (FTIR). This set of analyzes aimed to assess the contribution of table of soil in the mineralogical assemblage of mangrove soils, in addition to analyzing the neogenesis of silicate mineral and non silicate one. The results for the mangrove soils point to soils with presence of neogenesis of silicate minerals 2: 1 (Montmorillonite) and non-silicate (Pyrite). Mangroves had rich soils in Cl, Na, K, Ca and Mg aspect seen in the exchange complex and the soil solution. Associated with these aspects are high S.O.M content, rich siliceous biological material (spicules and diatoms), high levels of Fe, coming from tertiary and crystalline basement terrain, and large contributions sulfate from seawater. These features indicate depositional environment and accumulator, with favorable conditions for presence of authigenic minerals.

Sumário

Introdução Geral.....	1
Referências Bibliográficas	5
CAPÍTULO 1.....	8
Físico – Química e Mineralogia de solos de manguezais e arredores, Baía de Guarapari – ES .	8
Physical-Chemistry and Mineralogy of mangroves and surrounding soils, Guarapari Bay– ES	8
Resumo.....	8
1. Introdução	9
2. Material e métodos.....	10
2.1. RDS Concha D’ Ostra.....	10
2.2. Amostragem dos solos.....	14
2.3. Análises físicas, químicas e mineralógicas	15
3. Resultados e Discussão	18
3.1. Características dos solos coletados	18
3.2. Mineralogia da Rocha e das frações silte e argila dos solos da RDS Concha D’Ostra ...	22
3.2.1 Mineralogia dos kinzigitos	22
3.2.3. Mineralogia das frações silte e argila dos solos de tabuleiro costeiro.....	23
3.2.4. Mineralogia das frações silte e argila dos solos de manguezal.....	30
3.3. Mineralogia autóctone no manguezal	38
4. Conclusões.....	45
5. Referências Bibliográficas.....	46
CAPÍTULO 2.....	54
Fósforo como indicador de atuação antrópica em manguezal de Guarapari-ES.....	54
Phosphorus as anthropic action indicator in mangrove Guarapari-ES.....	54
Resumo.....	54
1. Introdução	55
2. Material e métodos.....	58

2.1. RDS Concha D' Ostra.....	58
2.2. Amostragem dos solos.....	59
2.3. Propriedades físicas e químicas dos solos	62
2.4. Análises geoquímicas dos solos.....	63
2.5. Análise estatística	64
3. Resultados e discussão.....	64
3.1. Aspectos dos setores analisados.....	64
3.2. Solos dos manguezais e áreas adjacentes	68
3.3. Teores de fósforo e propriedades físico-químicas associadas.....	70
3.4. Agrupamento de solos do manguezal da RDS	74
3.4.1. Grupo 1: Solos lamosos ricos em fósforo	75
3.4.2. Grupo 2 : Solos arenosos pobres em fósforo.....	77
3.4.3. Grupo 3: Solos arenosos ricos em fósforo	78
3.5. Mudanças biogeoquímica nos solos de manguezal	80
4. Conclusões.....	82
5. Referências Bibliográficas.....	82
Conclusões Gerais.....	90

Introdução Geral

A palavra mangue tem origem africana com ou sem pequenas variações. Já era comumente usada em Senegal, Gâmbia e Guiné para designar florestas lamosas inundadas pelo mar. Os portugueses passaram a utilizar essa palavra e seu significado, difundindo-a a partir das primeiras viagens de descobrimento o século XV. Mais tarde, os espanhóis aprenderam e adotaram as palavras mangle e manglar. Nos países de língua inglesa esse ecossistema é designado pela palavra mangrove, que nada mais é que a junção da palavra portuguesa mangue, em associação com a palavra inglesa grove, que quer dizer um arvoredo (VANNUCCI, 1999).

Os manguezais são formados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde ocorre o encontro das águas dos rios com a água do mar. Os primeiros manguezais surgiram na região Indo-Pacífica há 60 milhões de anos, no Cretáceo, relacionados à origem das planícies sedimentares costeiras (LACERDA, 1984). A umidade e o calor dos trópicos apresentam condições ideais para o seu desenvolvimento em conjunto com altas amplitudes de marés e suprimento adequado de água doce e de nutrientes. A área coberta por florestas de mangue do mundo situa-se entre 14 a 15 milhões de hectares, sendo a Malásia, Índia, Brasil, Venezuela, Nigéria e Senegal os países onde se concentram as maiores extensões (ODUM et al., 1982).

As florestas de manguezal no Brasil distribuem-se ao longo de 6800 km de costa, do rio Oiapoque, Amapá (latitude 4° 30' N), à Praia do Sonho, Santa Catarina (latitude 28° 53' S). Estimativas recentes sobre a área total de mangues do Brasil variam de 1,01 a 1,38 milhões de hectares (VANNUCCI, 1999). O Brasil é o segundo país em extensão de áreas de manguezal (13.400 km²), ficando atrás apenas da Indonésia com 42.550 km² (SPALDING et al., 1997).

Os manguezais, compostos pelas únicas halófitas lenhosas que habitam a região entre a terra e o mar, são dominados por espécies vegetais típicas, adaptadas a um substrato periodicamente inundado pelas marés, com grandes variações de salinidade (MACIEL, 1991). Os manguezais constituem locais de reprodução de diversas espécies de água doce e salgada; possuem espécies vegetais e animais típicos, como as plantas dos

gêneros *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia* (WALTERS et al., 2008). Dezenas de espécies de líquens, macroalgas, diatomáceas e cianofíceas e associações de algas rodofíceas são encontradas (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999), além de numerosas espécies de pássaros, moluscos, peixes, insetos, mamíferos, caranguejos e microrganismos adaptados, que dependem direta ou indiretamente desse ecossistema, influenciando sua dinâmica (LACERDA et al., 2001). As florestas de manguezal são consideradas muito importantes por servirem de áreas de descanso, alimentação e reprodução para fauna diversa e também por contribuir com nutrientes, principalmente através da queda das folhas (serrapilheira), para os ambientes no entorno, sustentando as cadeias alimentares costeiras (LACERDA, 1984)

Caranguejos do gênero *Uca* sp., têm papel preponderante na bioturbação do substrato do manguezal, atuando como agentes diretos na transformação do sedimento em solo (FERREIRA et al., 2007). Os solos de manguezais são relativamente pouco estudados no Brasil, apresentando processos pedobiogeoquímicos específicos de formação. Esses processos estão relacionados às condições de alagamento permanente aos quais os manguezais estão submetidos, o que acarreta na decomposição anaeróbia da matéria orgânica e o seu acúmulo gradativo (ALONGI et al., 2001), além de se constituir um ambiente extremamente salino.

Rossi & Mattos (1992), chamam a atenção de que a maioria das definições de mangue ou manguezal definem este sistema costeiro, influenciado pelas marés, com solos de consistência pastosa e de textura argilosa ou muito argilosa. No entanto os autores encontraram em diferentes posições do litoral paulista diversas ocorrências de mangue sobre Neossolos Quartzarenicos Hidromórficos, Gleissolos Tiomórficos sódicos.

O processo químico mais importante que define a transformação pedogênética no mangue é a sulfidização. No processo de sulfidização o produto final dominante é a pirita biogênica (FeS_2), onde o elemento chave é o sulfato reduzido por bactérias tais como *Desulfivibrio* sp., Nesse momento o sulfato marinho é reduzido na forma de HS^- e pode reagir com o ferro formando compostos como mackinawita (FeS), greigita (Fe_3S_4) e pirita (FeS_2) (DEMAS & RABENHORST, 1999; BOOM ET AL., 1999; CHA, 1999).

As contribuições mineralógicas (aluminossilicatos e óxi-hidróxidos de ferro) transportadas em suspensão, os íons marinhos dissolvidos (Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , SO_4^{-4}) e o

plâncton (diatomáceas), constituem a base para múltiplos e complexos processos biogeoquímicos que ocorrem na planície lamosa, através de reações da matéria orgânica com os íons sulfato e os produtos da degradação de minerais detríticos (MICHALOPOULOS & ALLER, 1995). Desta forma, a mineralogia primária controla a composição química dos sedimentos dos manguezais e a formação de novos minerais em meio redutor, associado à decomposição da matéria orgânica; solos e vegetação.

A distribuição de minerais de argila nos solos de manguezais corresponde principalmente à montmorilonita, seguido de caulinita, illita (5%) e clorita (2%), em todos os seus ambientes (canais ou córregos de maré, lagoas e dunas), Prakasa & Swamy (1987), assim como outros autores consideram a presença de carbonatos incluindo a aragonita e calcita (WARD & LARCOMBE, 1995). No estado do Espírito Santo, a assembléia mineralógica dos solos de manguezais é constituída principalmente por caulinita e gibbsita, além de illita e interestratificados illita-esmectita (MARIUS et al., 1997). A presença marcante de gibbsita foi associada à herança de sedimentos do grupo Barreiras, que se encontra presente em áreas adjacentes às áreas de estuários.

A utilização dos recursos dos manguezais brasileiros ocorre desde períodos pré-históricos. A análise de sambaquis, que são depósitos pré-históricos de origem antrópica espalhados por todo litoral, constituídos principalmente por restos de organismos marinhos, demonstram uma grande utilização da fauna associada aos manguezais por tribos nômades pré-históricas (VANNUCCI, 1999).

Estes ambientes têm sido utilizados tradicionalmente como fonte de alimento, combustível, madeira e medicamentos (ALONGI, 2002), sendo importantes para a manutenção de comunidades cujas economias se baseiam no uso destes recursos (HAMILTON & SNEDAKER, 1984). Cerca de 90% do pescado capturado no litoral brasileiro, provem dos manguezais (OLMOS & SILVA E SILVA, 2003).

Devido à elevada densidade populacional no litoral e ao seu alto grau de urbanização e industrialização, os impactos antrópicos sobre os manguezais são intensos e diversificados. Os principais impactos são o desmatamento para projetos de implantação industrial, urbana e turística, a contaminação por derivados de petróleo e metais pesados, além da disposição de resíduos urbanos. Logo este ecossistema perdeu uma fração considerável de

sua área, embora, protegido pela legislação desde 1965, com código Florestal-Lei nº 4.771/1965, pela lei nº 7.661 de 1988, que institui o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro, posteriormente e pela resolução CONAMA nº 303 de 2002, que dispõe sobre parâmetros, definições e limites de áreas de proteção permanentes (APPs).

Atualmente os manguezais encontram-se sob a proteção jurídica, como APPs, no novo código florestal; lei: 12.651/2012, como em Unidades de Conservação (UCs). Porém o novo código florestal não considera os apicuns e salgados, que constituem terrenos arenosos e hipersalinos, intimamente ligados aos manguezais, como parte integrante destes. O novo código florestal autoriza a ocupação de empreendimentos de Carcinicultura e Salinas em áreas de apicuns e salgados, o que pode intensificar a degradação desse ecossistema. Santos (2005) ressalta que apicuns e salgados já foram florestas de mangue, em decorrência da dinâmica de elevação e redução do nível do mar, e que mediante um cenário atual de elevação do nível do mar, inerente a um aquecimento global estas áreas podem voltar a serem vegetadas por espécies típicas da flora do manguezal.

Entre os recursos naturais do Estado do Espírito Santo, as áreas de manguezal representam um patrimônio importante, uma vez que constituem zonas de elevada produtividade biológica. Ocupam uma área aproximada de 70 km², sendo os bosques mais extensos encontrados no entorno da Baía de Vitória e nos estuários dos rios Piraqueçu e São Mateus (VALE & FERREIRA, 1998). No Espírito Santo, os manguezais estão sujeitos tanto à poluição das águas pelo lançamento de esgoto *in natura* e pelas atividades industriais, como também à poluição atmosférica, especialmente, por ferro particulado. A emissão de ferro particulado está associada à atividade de usinas de pelletização, que fazem do Espírito Santo o Estado detentor do maior complexo de produção e exportação de pelotas de ferro do mundo (IBEF, 2011).

Perante o exposto, a pesquisa teve o objetivo de avaliar aspectos relacionados à contaminação do manguezal por efluentes domésticos, assim como discutir aspectos quanto à mineralogia de solos de manguezal, e processos de neogênese de constituintes da assembléia mineralógica desses solos. Tendo como campo de trabalho a Reserva de Desenvolvimento Sustentável (RDS) Concha D'Ostras, localizada no município de Guarapari-ES. Essa reserva envolve a Baía de Guarapari abrangendo terrenos de marinha, faixas de

terras adjacentes às margens dos canais da baía, os manguezais do Lameirão, do Córrego do Lameirão, de Concha D'Ostra e dos rios Aldeia Velha (Machina) e Jabuti, compreendendo uma área de 929 ha (IEMA, 2004).

Referências Bibliográficas

ALONGI, D. M. **Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediment of mangrove forest in southern Thailand.** Mar. Geol, v 179, p 85 – 103, 2001.

ALONGI, D.M. **Present state and future of the world's mangrove forests.** Environmental Conservation, v. 29, p.331–349, 2002.

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.v 53, p.57-72, 1999.

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

DEMAS, G.P.; RABENHORST, M.C. **Subaqueous soils: pedogenesis in a submersed environment.** Soil Science Society of America Journal, v.63, p.1250-1257, 1999.

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. **Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil.** Catena. Amsterdam, v. 70, p. 79-91, 2007a.

_____. **Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate.** Geoderma, Amsterdam, v.142, p. 36-46, 2007.

HAMILTON, L.S., SNEDAKER, S.C. **Handbook for mangrove area management.** United Nations Environment Programme and East-West Center, Environment and Policy Institute. 123p. 1984.

INSTITUTO BRASILEIRO DE EXECUTIVOS DE FINANÇAS – IBEF. Disponível em: <http://ibefes.org.br/>. Acesso em: 13 fev 2016.

IEMA – **Concha D'Ostra (2) - Levantamento Das Informações Básicas: Relatório Parcial - Comissão de Reavaliação da Categoria de Unidade de Conservação Concha D'Ostra.** Coordenação: Luiz Alberto Cheles Ricart, 2004.

LACERDA, L.D. **Manguezais: florestas de beira-mar**. Ciência Hoje, v 3, n.13, p 63-70, jun/ago 1984.

LACERDA, L. D.; CONDE, J.E.; KJERFVE, B.; ALVAREZ-LEÓN, R.; ALARCÓN, C.; POLANÍA, J. **American mangroves**. In: LACERDA, L.D. Mangrove ecosystems: functions and management. Berlin: Springer Verlag, 2001. chap. 1, p. 1-62.

MACIEL, N.C. **Alguns aspectos da ecologia do manguezal**. In: CPRH, 1991. **Alternativas de uso e proteção dos manguezais do Nordeste**. Recife, Companhia Pernambucana de Controle da Poluição Ambiental e de Administração de Recursos Hídricos. Série Publicações Técnicas, No003, 9-37. 1991.

MARIUS, C.; ARCHANJO, D.; LARQUE, P. **Les sols de mangroves de la baie de Vitoria (Brasil)**. Cahiers ORSTOM. Serie Pedologie, Bondy, v.23, p. 211-216, 1987.

MICHALOPOULOS P. & ALLER R.C. 1995. **Rapid clay mineral Formation in Amazon Delta sediments: Reverse Weathring and oceanic elemental cycles**. Science, 270:614-617.

ODUM, W.E.; MCIVOR, C.C. & SMITH III, T.J. **The ecology of the mangroves of south Florida: a community profile**. United States Fish and Wildlife Service. Office of Biological Services, Washington, D.C. 1982.

OLMOS, F & R, SILVA E SILVA. **Guará: ambiente flora e fauna dos manguezais de Santos-Cubatão**. São Paulo: Empresa das artes, 2003.

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

VALE, C. C.; FERREIRA, R. D. **Os manguezais do litoral do Estado do Espírito Santo**. In: Anais do Simpósio de Ecossistemas da Costa Brasileira. São Paulo: ACIESP, v. 1, p. 88-94, 1998.

VANNUCCI, M. O. **Manguezal e Nós: Uma síntese de Percepções**. São Paulo: Universidade de São Paulo. 2002.

WARD, I.A.K; LARCOMBE. **Stratigraphic control of the geochemistry of holocene innershelf facies, Great Barrier reff**. Marine Geology, v.129. p.47-62, 1995.

WALTER. B.B: RONNBACCK. KOVACS, J. M. CRONA, B. HUSSAIN. S. A. BADOLA. R. PRIMAVERA. J. H. BARBIER. E, B. DAHDOUCHA-GUEBAS. F. **Ethnobiology, socio-economics and management of mangrove forests: a review**. Aquatic Botany, v. 89, p. 220-263, 2008.

ROSSI, M; MATTOS, I. F. **O ecossistema mangue: Uma análise dos solos e da vegetação no estado de São Paulo**. In: CONGRESSO NACIONAL SOBRE ESSÊNCIAS NATIVAS, 2., São Paulo, 1992. Anais. São Paulo: Instituto Florestal, 1992. p. 930-936.

SANTOS, Marcio Vaz. **Apicuns, Salgados e Manguezais e a ideologização do debate sobre a carcinicultura marinha brasileira**. Revista da ABCC. 4 ed. Ano 7. dez. 2005.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezais brasileiros**. 1991. 42 p. Tese (Livre-Docência)
- Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

_____. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1999. 56 p.

SPALDING M, BLASCO F & FIELD C. **World mangrove atlas**. ISME, Okinawa, 178 pp. 1997.

CAPÍTULO 1

Físico – Química e Mineralogia de solos de manguezais e arredores, Baía de Guarapari – ES

Physical-Chemistry and Mineralogy of mangroves and surrounding soils, Guarapari Bay– ES

Resumo

As florestas de manguezal no Brasil distribuem-se ao longo de 6800 km de costa, do rio Oiapoque, Amapá (latitude 4° 30' N), à Praia do Sonho, Santa Catarina (latitude 28° 53' S). Estimativas mais recentes sobre a área total de mangues do Brasil variam de 1,01 a 1,38 milhões de hectares. O Brasil é o segundo país em extensão de áreas de manguezal (13.400 km²) no mundo, ficando atrás apenas da Indonésia com 42.550 km². A pesquisa foi realizada na Reserva de Desenvolvimento Sustentável (RDS) Concha D'Ostra, localizada no município de Guarapari-ES. A RDS Concha D'Ostra envolve a Baía de Guarapari abrangendo terrenos da marinha, faixas de terras adjacentes às margens dos canais da baía, os manguezais do Lameirão, do Córrego do Lameirão, de Concha D'Ostra e dos rios Aldeia Velha e Jabuti, compreendendo uma área de 9.294.102,50 m², com um perímetro de 38.666,13 m. O trabalho teve como objetivo caracterizar química e mineralogicamente o silte e a argila do manguezal da Baía de Guarapari e os solos do entorno. Buscou-se verificar a contribuição dos solos do entorno na assembleia mineralógica dos solos de manguezal, além de testar hipóteses que expliquem a gênese de argilominerais 2:1 no ambiente. Foram utilizadas técnicas espectrais para identificação e caracterização química das frações silte e argila de solos de manguezal e tabuleiro costeiro, além de análises complementares para caracterização química e física desses solos. A composição química dos solos do manguezal, rica em Cl, Na, K, Ca e Mg, aspecto visto no complexo de troca e na solução do solo, associada ao alto teor de M.O.S, ocorrência de diatomáceas e fitólitos, altos teores de Fe, advindos dos terrenos terciários e embasamento cristalino, além de grandes aportes de sulfato provenientes da água do mar, caracterizam um ambiente deposicional, com condições favoráveis a presença de minerais autigênicos.

Palavras-Chave: Organossolos, Tiomorfismo, Estuários, Pirita, Neoformação.

1. Introdução

Os manguezais são formados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde ocorre o encontro das águas dos rios com a água do mar. São dominados por espécies vegetais típicas, adaptadas a um substrato periodicamente inundado pelas marés, com grandes variações de salinidade (MACIEL, 1991). As florestas de manguezal no Brasil distribuem-se ao longo de 6800 km de costa, do rio Oiapoque, Amapá (latitude 4° 30' N) à Praia do Sonho, Santa Catarina (latitude 28° 53' S). Estimativas recentes sobre a área total de mangues do Brasil variam de 1,01 a 1,38 milhões de hectares (VANNUCCI, 1999). O Brasil é o segundo país em extensão de áreas de manguezal (13.400 km²), ficando atrás apenas da Indonésia com 42.550 km² (SPALDING et al., 1997).

Um dos principais serviços oferecidos pelos manguezais é a retenção de carbono e nutrientes na biomassa acima e no próprio sedimento, sendo que o conteúdo de carbono dos sedimentos dos manguezais excede o da maioria dos solos terrestres (LOVELOCK & ELLISON, 2007). Como os manguezais fixam e estocam significativas quantidades de carbono, a perda destes ecossistemas pode representar um impacto considerável no balanço global de carbono (ALONGI, 2002).

Os manguezais são compostos pelas únicas halófitas lenhosas que habitam a região entre a terra e o mar. Estes ambientes têm sido utilizados tradicionalmente como fonte de alimento, combustível, madeira e medicamentos (ALONGI, 2002), sendo importantes para a manutenção de comunidades cujas economias se baseiam no uso destes recursos (HAMILTON & SNEDAKER, 1984).

Os solos de mangue 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 (PRADA-GAMERO et al., 2004). Estes solos, por estarem em ambientes de baixa energia, apresentam predominância das frações mais finas (argila e silte), elevadas quantidades de matéria orgânica e de sais solúveis em decorrência do contato com o mar (PRADA-GAMERO et al., 2004).

Ambientes estuarinos apresentam duas possíveis origens para os argilominerais que compõem suas sequências sedimentares: detrital e autigênica, sendo que cerca de 90%

correspondem, em média, ao primeiro tipo. Há mistura de sedimentos marinhos, depositados nas áreas baixas, que sofrem influência das correntes de maré, e de sedimentos continentais carregados pela ação hídrica e eólica (HILLIER, 1995).

A composição mineralógica de solos desenvolvidos em áreas de manguezal, de maneira geral, é bastante variada ocorrendo minerais como quartzo, halita, pirita e jarosita (MARIUS & LUCAS, 1991), sendo encontrada com maior frequência sequências relativas de montmorilonita, caulinita, illita e clorita (PRAKASA & SWAMY, 1987). O conhecimento da assembleia mineralógica permite conjecturar sobre as condições físico-químicas que ocorrem no ambiente servindo para diagnosticar a estabilidade ou autigênese de minerais (KU & WALTER, 2003) e também pode ser utilizada como traçador da origem de sedimentos em estudos paleoambientais (HEROY et al., 2003).

A pesquisa foi realizada na Reserva de Desenvolvimento Sustentável (RDS) Concha D'Ostra, localizada no município de Guarapari-ES. A RDS Concha D'Ostra envolve a Baía de Guarapari abrangendo terrenos de marinha, faixas de terras adjacentes às margens dos canais da baía, os manguezais do Lameirão, do Córrego do Lameirão, de Concha D'Ostra e dos rios Aldeia Velha (Machina) e Jabuti, compreendendo uma área de 929 ha, com um perímetro de 38.666,13 m (IEMA, 2004).

O trabalho tem como objetivo caracterizar físico-química e mineralogicamente dos solos do manguezal da Baía de Guarapari e solos do entorno. Testou-se a hipótese de que há contribuição local dos solos de tabuleiros na assembleia mineralógica dos solos de manguezal, além de analisar a gênese de argilominerais 2:1 no ambiente estudado. Como modelo hipotético proposto, a pedogênese de solos de manguezal é influenciada basicamente pelos sedimentos flúvio-marinhos que aportados pelos rios e via oscilação de marés, num processo de lenta decantação e estabilização pela vegetação e fauna.

2. Material e métodos

2.1. RDS Concha D' Ostra

A RDS Concha D'Ostra, localiza-se no município de Guarapari-ES (Figura 01), que possui uma população residente de 119.802 habitantes (IBGE, 2014), entretanto de acordo com dados do documento Guarapari 2030, lançado em 2015, o município possui uma

população flutuante, composta por turistas, de mais 1 milhão de pessoas, o que gera grande pressão antrópica, suscitando desafios quanto à gestão e integridade dos mangues da cidade.

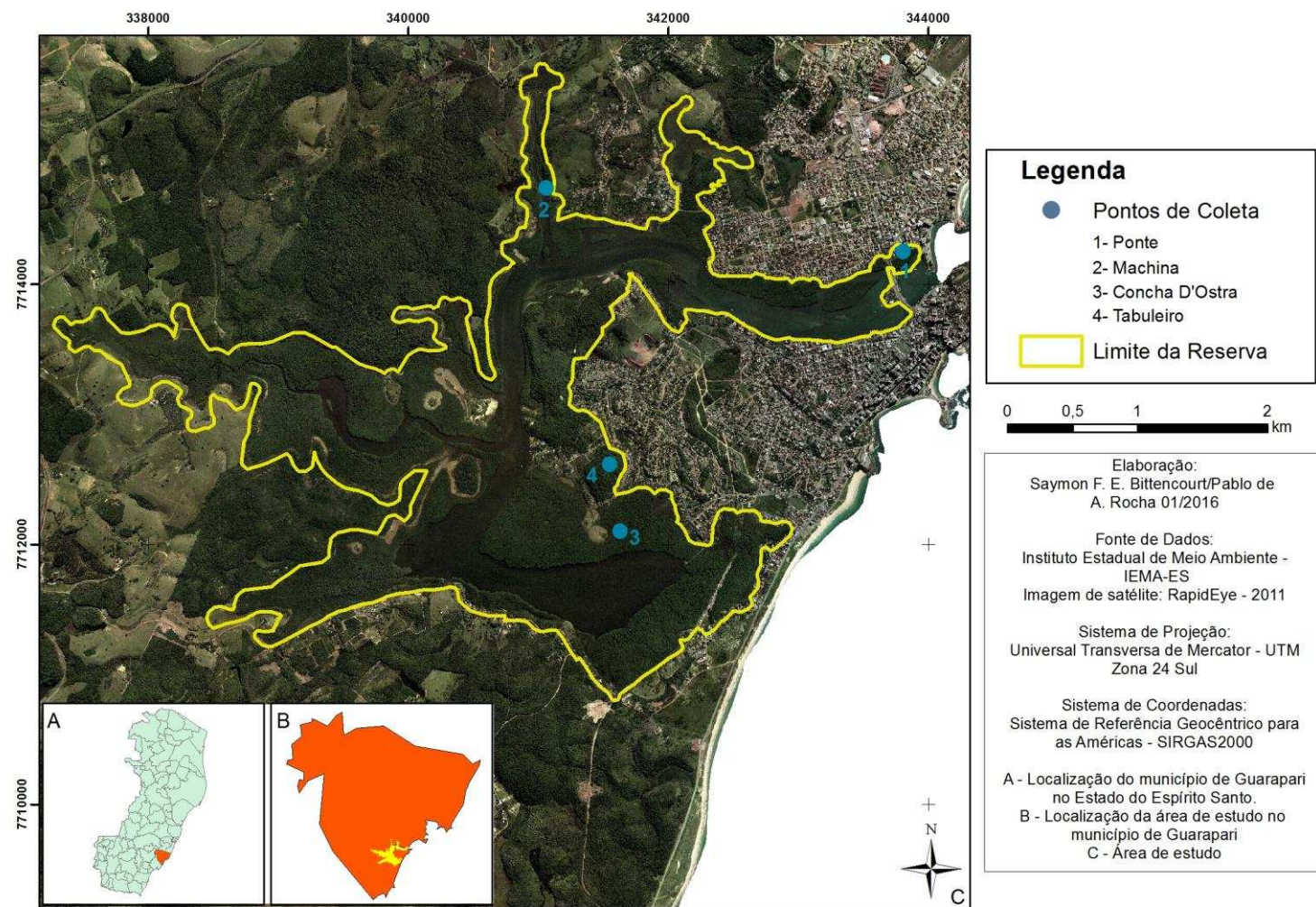


Figura 01- Mapa de delimitação da RDS Concha D'Ostra, localizada no município de Guarapari -ES, com os respectivos pontos de coleta.

A pesquisa foi realizada na RDS Concha D'Ostra, que se localiza no município de Guarapari-ES. Envolve a Baía de Guarapari abrangendo terrenos da Marinha do Brasil, faixas de terras adjacentes às margens dos canais da baía, os manguezais do Lameirão, do Córrego do Lameirão, de Concha D'Ostra e dos rios Aldeia Velha e Jabuti, compreendendo uma área total de 929 ha, com um perímetro de 38.666,13 m (IEMA, 2004).

O clima desta região litorânea foi classificado por Koppen como Aw, o que corresponde a um clima quente e úmido, com maior incidência de chuvas durante o verão, e estação seca no outono e inverno, e o índice pluviométrico com média de 1.800 mm/ano. Sob o aspecto oceanográfico, o litoral de Guarapari enquadra-se em uma região de micromaré, cuja amplitude não ultrapassa os 2 metros.

Em relação à geologia do município de Guarapari, pode-se constatar três diferentes compartimentos, que também estão presentes na RDS Concha D'Ostra, (i) os kinzigitos do embasamento cristalino de idade Neoproterozóico (NASCIMENTO, 2004); (ii) os sedimentos Terciários da Formação Barreiras, em formas tabulares ou na parte superior de morrotes do embasamento cristalino; e (iii) a planície quaternária fluviomarinha, composta de sedimentos continentais e marinhos onde localizam-se os manguezais e as restingas.

Os solos encontrados na RDS Concha D'Ostra têm como material de origem rochas gnáissicas (kinzigitos), sedimentos terciários e quaternários, como já ressaltado. As principais classes encontradas são a dos Latossolos, Argissolos, Espodossos, Neossolos, Gleissolos e Organossolos, além de antropossolos (Tecnossolos) oriundos de deposição humana, relacionadas diretamente a aterros e lixões.

IEMA (2004) descreve que a faunística dos mangues da Baía de Guarapari são formados por três tipos de formações características (i) o mangue branco, cujas espécies de porte arbóreo, formada por *Laguncularia racemosa* L.; (ii) o mangue vermelho, formado por *Rhizophora mangle* L. e (iii) o mangue preto ou siriúba, que é formado por *Avicennia schaueriana*. Ainda na planície quaternária flúviomarinha, registra-se a presença de vegetação de Restinga, mais precisamente Floresta não Inundada, localizada nos terrenos arenosos que não sofrem inundação. Nas áreas mais elevadas, onde se encontram os depósitos da Formação Barreiras, a vegetação é caracterizada por Floresta Ombrófila Densa.

2.2. Amostragem dos solos

A coleta dos solos de manguezal foi realizada com um amostrador (Figura 02 A e B) para solos inundados (trado Napoleão - tubo cilíndrico de inox semiaberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento).na profundidade de 40-60 cm (camada subsuperficial). A coleta foi realizada em quadrantes de 50 m por 50 m, na área *core* do ambiente coletado (Figura 01). Em cada quadrante foram realizados três pontos de coleta, sendo as mesmas realizadas na maré baixa.

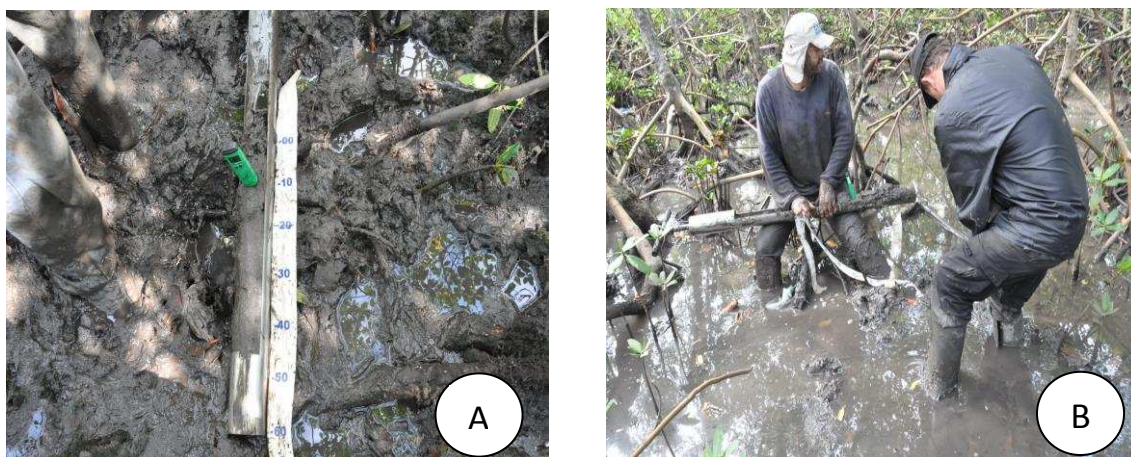


Figura 02- Coleta de solos no manguezal da RDS Concha D'Ostra, utilizando trado Napoleão e realização de medições de Eh e pH em campo utilizando aparelhos portáteis da marca Hanna modelo HI 98121 (Aparelho verde nas figuras). Posterior alagamento do local pela maré após a coleta.

Como forma de padronização de coleta, na área de manguezal as coletas foram realizadas em bosques de *Rizophora*, uma vez que é a espécie vegetal mais abundante dentro da reserva e por seus boques estarem localizados com grande frequência abaixo das áreas de tabuleiros costeiros. A *Rizophora* possui grande adaptabilidade em relação à influência da água do mar e dos aportes continentais (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991). Essa espécie vegetal tem facilidade de fixação de sedimentos devido ao emaranhado de raízes, aspecto importante para a avaliação a qual se propõe o estudo, e por fim, essa espécie vegetal é dominante nos terrenos inundados mais argilosos, como também observado por Fruehauf (2005). Dessa forma, os pontos amostrados são influenciados, em termos físico-químicos e sedimentológicos, por águas marinhas e continentais.

Foram coletadas amostras de solos no horizonte Bw de Latossolos Amarelos nas áreas de Floresta Ombrófila Densa, que circundam o manguezal e estão sobre os solos

desenvolvidos nos sedimentos terciários da Formação Barreiras, configurando os Tabuleiros costeiros. Foram coletadas amostras de saprolito, localizados abaixo dos Bw e amostras de rocha dentro da RDS.

2.3. Análises físicas, químicas e mineralógicas

Para a análise granulométrica, as amostras foram secas em casa de secagem a temperatura ambiente e posteriormente processadas em peneiras de 2 mm. A terra fina seca ao ar (TFSA) dos solos do manguezal passaram por dois pré-tratamentos. Como esses solos são ricos em matéria orgânica (M.O) e sais, foi utilizado hipoclorito de sódio 6% para oxidar a M.O e álcool etílico (C_2H_5OH) a 60% para remoção do excesso de sais, segundo metodologia proposta pela Embrapa (2011), de modo a não prejudicar a ação do agente dispersante. A umidade das amostras foi avaliado em base gravimétrica, conforme Embrapa (2011).

Após os pré-tratamentos dos solos de manguezal, a análise granulométrica das amostras de manguezal e tabuleiros costeiros foi determinada conforme Embrapa (2011), porém, com uso de agitação lenta conforme indicações de Ruiz (2005).

Para a realização das análises químicas das amostras de solos de manguezal foi realizado pré-tratamento através da lavagem com álcool etílico a 60% para a remoção prévia dos sais solúveis, segundo metodologia proposta pela Embrapa (2011). As análises químicas de rotina foram realizadas conforme procedimentos indicados por Alvarez V. et al., (2001), Camargo et al.,(2009) e Embrapa (2011). Foram realizadas determinações de pH em água, acidez potencial, saturação por base, saturação por alumínio, P-remanescente, P-disponível, sódio, cálcio, magnésio, ferro, enxofre e potássio. A determinação do carbono orgânico total (COT) obtido por digestão úmida com a mistura de dicromato de potássio e ácido sulfúrico, sob aquecimento externo (YEOMANS & BREMNER, 1988), foi realizada somente para os solos de tabuleiros. Com o valor de COT foi utilizado um fator de correção para a determinação da M.O.S.

Nos solos de manguezal foram realizadas medições de Eh e pH em campo, diretamente nas amostras coletadas, utilizando aparelhos portáteis da marca Hanna modelo HI 98121. Os teores de matéria orgânica desses solos (M.O.S) foram determinados pelo

método termogravimétrico, conforme Nóbrega (2013). Como os solos de manguezal possuem muitos elementos em estado reduzido, os valores de COT e M.O.S poderiam ser superestimados quando determinados conforme Yeomans & Bremner (1988).

As amostras de TFSA foram passadas em peneiras de abertura de 2 mm, pesadas e preparadas de acordo com Jackson (1979). A remoção da matéria orgânica foi feita com hipoclorito de sódio com 6 % de Cl ativo, pH ajustado a 9,5 (MOORE & REYNOLDS, 1997), para a oxidação da matéria orgânica. O silte e a argila foram separados por centrifugação, seguindo metodologia sugerida por Jackson (2005), para posterior análise de difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR).

A difratometria de raios-X (DRX) nas amostras de argila natural e silte foi realizada em aparelho PANalyticalX'Pert. Utilizou-se radiação $\text{CoK}\alpha$, com ângulo de varredura de 4 a 70° 2 θ , velocidade de varredura de 0,2 °2 θ /seg, operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Para diferenciação dos minerais 2:1 foram realizados tratamentos adicionais (WHITTIG & ALLARDICE, 1986) em amostras da fração argila: (a) saturação com Mg, (b) saturação com Mg e solvatação com etileno glicol, (c) saturação com K e secagem ao ar, (d) saturação com K e aquecimento a 350 °C em mufla, (e) saturação com K e aquecimento a 550 °C em mufla. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro utilizando-se a técnica do esfregaço para obtenção de amostras orientadas e analisadas por DRX, numa amplitude de 3 a 15 °2 θ . Os picos dos minerais foram identificados nos difratogramas de raios-X a partir de tabelas propostas por Chen (1977) e informações disponíveis no banco de dados de minerais do site webmineral®.

As análises de FTIR das amostras de argila foram realizadas em espectrômetro modelo Jasco- FTIR-4100, operando na banda de 4000 a 500 cm^{-1} , realizando 512 varreduras. Vibrações e estiramentos relacionados a alguns tipos específicos de ligação fornecem informações importantes sobre a composição de alguns grupos, permitindo a diferenciação de espécies minerais (MADEJOVÁ, 2003). A identificação dos minerais por meio de suas bandas de vibração características foi realizada com o auxílio de tabelas de Farmer (1974), Gadsden (1975), Celli & Negre (1997) e trabalhos correlatos.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de retroespalhamento acoplado ao espectrômetro de dispersão de raios-X (MEV- EDS), foi realizada em aparelho marca Zeiss modelo LEO 430i. Esta técnica permite registrar a presença e o hábito dos minerais, assim como seus elementos constituintes (SOUZA-SANTOS,1989). As amostras de silte foram recobertas por uma fina película de grafite, para formar uma superfície condutora, sendo feitas microanálises (análise pontual quantitativa). As amostras de silte também foram observadas em microscopia óptica com aumento de 1000X.

Foram realizadas medições de área superficial específica (ASE) nas amostras de argila natural, para tal foi utilizado o método de vapor d'água segundo Quirk (1955).

A determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas nas amostras de argila e silte utilizando-se cerca de 20 mg de cada amostra. A determinação foi feita em Analisador elementar CHNS-O marca Perkim Elmer Analyser, modelo 2400, segundo a metodologia descrita por Costa (2006).

Foram confeccionadas duas lâminas de rocha do embasamento cristalino através da impregnação com resina de poliéster. Suas seções finas foram analisadas por microscópio petrográfico a fim de identificar a mineralogia da rocha local.

A extração da solução do solo foi realizada pelo do método do extrato aquoso (WOLT, 1994), utilizando uma relação solo:água 1:1. As concentrações de ânions foram determinadas por cromatografia iônica (SO_4^{2-} e Cl^-); os cátions por fotômetro de chama (Na^+ e K^+) e espectrometria de absorção atômica (Ca^{2+} e Mg^{2+}). A condutividade elétrica (C.E) foi determinada no extrato aquoso, conforme Camargo et al., (2009).

O silício solúvel dos solos foi obtido com ácido acético 0,5 mol/L, seguindo método descrito por Snyder (1991) e quantificado por espectrometria de absorção atômica.

Foram realizadas análises dos constituintes químicos do silte, da argila e da rocha com a utilização de fluorescência de raios-X, sendo utilizado o aparelho μ -EDX 1300 – Shimadzu (EDX). As amostras foram prensadas em prensa hidráulica (4 t cm^{-2} . min) para a confecção de pastilhas com aproximadamente 2 mm de altura. O aparelho foi previamente calibrado para análise quantitativa utilizando-se os Parâmetros Fundamentais (Quantitativo – FP), que é um modelo matemático que já se encontra internamente no software do aparelho. Este modelo é sustentado com o desenvolvimento dos coeficientes de

sensibilidade de cada elemento a ser analisado. Para a obtenção dos coeficientes de sensibilidade para cada elemento químico a ser analisado pelo método Quantitativo – FP, foram utilizadas quatro amostras de referência, são elas; Soil Montana II – NIST 2711a, BHVO-2 – Basalt –USGS, COQ-1 – Carbonatite – USGS e SDC-1 – Mica – USGS.

3. Resultados e Discussão

3.1. Características dos solos coletados

Os solos de manguezais apresentaram distribuição granulométrica variada, com tendência de aumento do teor de argila e silte à medida que se adentra em direção ao continente. A amostra do setor Ponte (Tabela 02, Figura 03) apresentou maior teor da fração areia (Tabela 01) devido a sua posição mais próxima à linha de praia, favorecendo reflexos da corrente de deriva litorânea, além da maior energia cinética das marés, que torna a ação erosiva mais efetiva nesse local, no que diz respeito ao carreamento de partícula finas. Este setor apresentou 79,5 % de areia contra 13,2 % de argila. Os setores Machina e Concha D'Ostra (Tabela 02, Figuras 04 e 05) apresentaram 37,7 % e 59,3 % de argila, respectivamente.

Tabela 01 – Análises químicas e físicas dos solos dos setores amostrados na RDS Concha D'Ostra. Os setores Ponte, Machina e Concha D'Ostra são de mangue, os setor Tabuleiro é um Latossolo Amarelo.

Prof. (cm)	pH ¹	pH ²	K	Na	Ca	Mg	Al	H + Al	SB	t	T	V	m	Areia %	Silte	Argila	MOS dag/kg	Prem mg/L
cmol _c /dm ³																		
Setor Ponte																		
40 - 60	7,10	3,28	0,18	0,54	5,01	0,80	4,10	15,80	6,54	10,64	22,34	29,3	38,5	79,5	7,3	13,2	5,60	24,3
Setor Machina																		
40 - 60	7,07	3,02	0,02	2,80	9,68	2,14	14,90	25,40	14,62	29,52	40,02	36,5	50,5	48,6	13,7	37,7	12,17	17,5
Setor Concha D'Ostra																		
40 - 60	7,11	3,38	0,13	14,32	19,32	10,91	7,70	34,20	44,63	52,33	78,83	56,6	14,7	12,3	28,4	59,3	26,12	14,0
Setor Tabuleiros																		
20 - 50 ³	4,95	4,95	0,08	0,04	0,88	0,62	1,00	7,90	1,63	2,63	9,53	17,1	38,0	43,0	11,0	46,0	3,30	26,3

1 - Valor de pH em campo. 2 - Valor de pH (1:2,5) depois do solo lixiviado e seco. 3 - Solo não lixiviado

Tabela 02- Análises químicas complementares dos solos coletados. Com ênfase em elementos em solução dos solos coletados na RDS Concha D'Ostra

Prof. (cm)	Si _{Sol} mg/kg	SO ₄ ²⁻ _{sol} %	¹ S mg/dm ³	² Fe mg/dm ³	Eh mV	C.E dS/m	³ K _{Sol} mg/dm ³	³ Na _{Sol} cmol _c /dm ³	³ Ca _{Sol} cmol _c /dm ³	³ Mg _{Sol} cmol _c /dm ³	³ Cl _{Sol} cmol _c /dm ³	Teor de Umd. ¹ %
Setor Ponte												
40 - 60	41,45	0,10	795,6	1000,8	- 218	30,92	0,44	14,53	0,94	4,94	10,57	37,92
Setor Machina												
40 - 60	26,66	0,13	2689,6	2052,5	- 290	41,50	0,40	13,00	1,00	4,104	13,05	51,76
Setor Concha D'Ostra												
40 - 60	43,02	0,24	3194,1	2138,9	- 318	119,00	1,99	33,83	2,33	8,79	29,86	67,07
Setor Tabuleiros												
20 - 50	3,98	0,004	26,6	49,4	≥+200	0,10	0,02	0,04	0,40	0,24	0,06	8,75



Figura 03– Setor Ponte, lançamento de esgoto in natura, área urbana.



Figura 04– Setor Machina, rio com rochas aflorantes associadas à *Rhizophora*.



Figura 05- Setor Concha D'Ostra, *Rhizophora* de maior porte.



Figura 06 – Setor Tabuleiro, colinas com material terciário e pré-cambriano..

1- Extração conforme Alvarez V. et al., (2001). 2- Extração conforme Camargo et al., (2009). 3 – Íons da solução do solo, extraídos com água conforme Wolt (1994)

Os valores de pH e Eh mensurados em campo ratificam as características físico-químicas já avaliadas em manguezais ao longo do litoral brasileiro, caracterizando um típico ambiente anóxico, conforme valores preconizados pela USDA (ESTADOS UNIDOS, 1998). Nos perfis estudados o pH dos solos de manguezal em campo variou de 7,07 a 7,11, devido às condições de hidromorfismo, ao fato da redução de Fe consumir H^+ e pelo solo de manguezal ser um ambiente concentrador de cátions básicos (Tabelas 01 e 02). Esse caráter concentrador dos manguezais se refletiu também nos valores de condutividade elétrica do solo (Tabela 02), que variam de 30,92 dS/m a 119,00 dS/m, bem superiores ao solos de tabuleiro, que apresentou valores de 0,10 dS/m. Desse modo, os solos de mangue apresentaram caráter sálico, evidenciados pelos valores de condutividade elétrica superiores a 7 dS/m (EMBRAPA, 2013). A alta concentração de sais nos solos de mangue, bem evidenciada nos teores de Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} da solução do solo (Tabela 02), em conjunto com os valores de pH entre 7,07 e 7,11, imprimem características halomórficas ao ambiente, típicas de manguezais.

Considerando que os solos coletados em áreas de manguezal possuem a mesma vegetação e, isto é, *Rhizophora*, esta possui folhas que decompõem mais lentamente do que as dos outros gêneros como *Laguncularia* e *Avicennia* (OLIVEIRA; RIZZO; COUTO, 2013), devido ao fato de possuírem componentes de difícil degradação (MIDDLETON; MCKEE, 2001), como o tanino. O tanino pode ser aversivo aos detritívoros, além de retardar a colonização microbiana (KRISTENSEN et al., 2008, OLIVEIRA; RIZZO; COUTO, 2013). Portanto, as áreas coletadas, possuem capacidades de aporte de material orgânico similares, assim como as propriedades químicas deste material e experimentam condições hidromórficas. Logo, seria razoável imaginar que os conteúdos de matéria orgânica encontrados não variassem sobremaneira. No entanto, os resultados encontrados indicam o importante papel das frações finas na proteção física da matéria orgânica, responsável pela sua acumulação. Esse aspecto se reflete nos valores de CTC, $H + Al$ e SB, que também acompanham a variação da granulometria e os teores de matéria orgânica. Vale ressaltar que embora o mar seja a principal fonte de sais solúveis para os solos de manguezal, os valores de SB dos solos não variam diretamente conforme a sua proximidade, mas sim com o incremento de partículas finas no solo e material orgânico.

Os altos valores de Na^+ e Mg^{2+} , tanto no complexo de troca e principalmente na solução do solo, somados aos altos teores de Cl^- na solução do solo, demonstram a influência do mar nesse ambiente. Devido sua posição na paisagem e proximidade ao mar, os solos de manguezal estão permanentemente saturados por água, fato observado nos elevados teores de umidade encontrados, que variam de 37,92% a 67,07%. Esses solos encontram-se completamente submersos pela maré ao menos duas vezes ao dia.

A presença de altos valores de S (extraídos conforme Alvarez V. et al., (2001) –Tabela 02) e de sulfato solúvel em água (Tabela 02) encontrados nos solos de manguezal serve de matéria prima para a formação de sulfetos nesse ambiente. Assim, a constante saturação por água no solo, ou seja, o hidromorfismo, aliado à presença de enxofre, induzem a formação de sulfetos em manguezais. A abrupta diferença observada entre os valores de pH aferidos em campo (solo saturado) que chegam a 7,11; e os valores de até 3,02, encontrados no solo seco e lixiviado corrobora esta informação. Por outro lado, em condições aeróbias, esse material sofre rápida oxidação, acidificando o solo, típico do processo de tiomorfismo (FANNING, 1989). Segundo a Embrapa (2013), limites superiores a 0,05 % de sulfato solúvel em água já indicam a ocorrência desse processo.

A lixiviação dos sais solúveis e a secagem do solo foram responsáveis pela manifestação das características sulfídricas no solo, como já mencionadas. O consequente rebaixamento do pH alterou de forma significativa as condições de solubilidade do alumínio. Isso foi expresso pelos valores de alumínio trocável encontrados que atingem $14,90 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$, incompatível com ambientes alcalinos. Tal comportamento é típico de solos sulfatados que possuem materiais com grande potencial de geração de acidez, conforme relatado por Mello et al. (2009). A alteração no pH do solo influenciou também na dinâmica de cargas do solo, já que os resultados indicaram evidente distrofismo em dois locais, embora o ambiente seja notadamente acumulador de cátions básicos.

O solo do setor Tabuleiro (Tabela 02, Figura 06) apresentou características físico-químicas compatíveis a solos desenvolvidos sobre depósitos terciários pré-intemperizados. Constituem-se em solos de grande desenvolvimento pedogenético típico de Latossolos Amarelos distrocoesos (EMBRAPA, 2013). De maneira geral, são solos com pH ácido (4,95), baixos valores de SB e CTC, predomínio de Al no complexo de troca, além de baixos teores

de M.O.S (Tabela 01). Ao contrário dos solos de manguezal, apresentam Eh positivo por serem bem drenados, não acumulam sal e os baixos valores de condutividade elétrica demonstram estas características. Embora situados em ambientes costeiros, esses solos apresentam características bastante distintas daquelas apresentadas pelos solos de manguezal. Suas características são oriundas de diversos ciclos de intemperismo e lixiviação sofridos e suas características refletem isso.

3.2. Mineralogia da Rocha e das frações silte e argila dos solos da RDS Concha D'Ostra

A RDS Concha D'Ostra está situada no contato entre três principais litologias: (i) terrenos antigos do embasamento cristalino, chamados de pontões rochosos; (ii) terrenos terciários da Formação Barreiras, chamados tabuleiros costeiros; e (iii) sedimentos quaternários da planície fluviomarinha. Essas litologias, em certa medida, interagem entre si e acabam por influenciar na natureza mineralógica dos solos desenvolvidos nos manguezais estudados.

3.2.1 Mineralogia dos kinzigitos

Os terrenos do embasamento cristalino da RDS Concha D'Ostra são compostos principalmente por kinzigitos, rocha gnáissica de alto grau metamórfico (NASCIMENTO, 2011). O estudo da mineralogia óptica de seções finas de duas lâminas dessa rocha, feitos em microscópio petrográfico, mostrou uma riqueza em plagioclásios e biotitas (Figuras 07 e 08). Além desses minerais também foram identificados quartzo, opacos, granada e zircão, os dois últimos típicos de rocha de alto grau metamórfico.

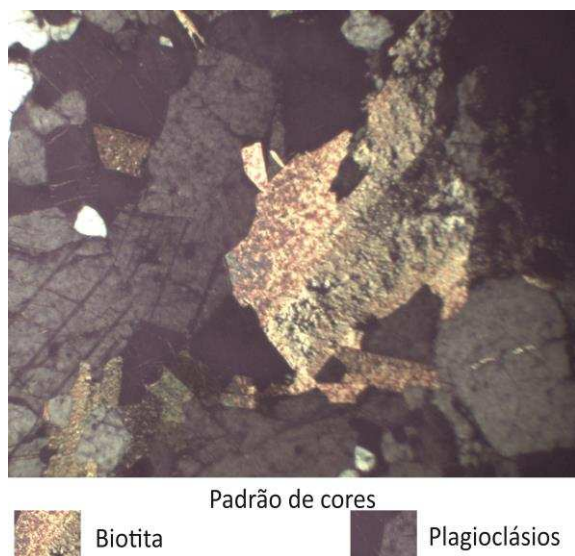


Figura 07 - Imagem de lâmina de kinzigitos, apresentando biotitas em diferentes estágios de intemperismo e plagioclásios diversos.

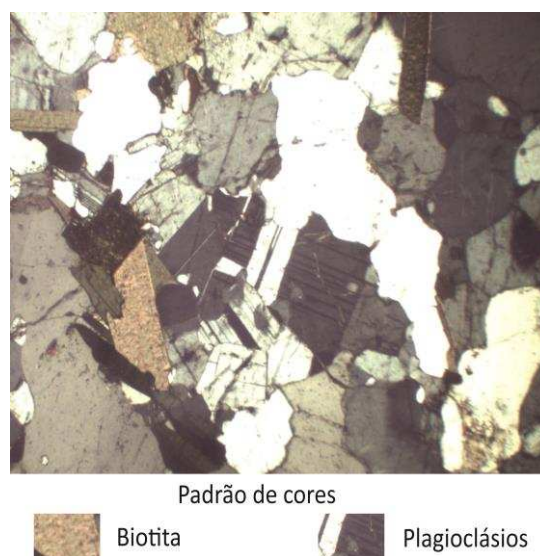


Figura 08 - Lâmina da mesma rocha da figura 07, Kinzigitos, observada em microscópio óptico petrográfico com aumento de 10x. Pode-se perceber ampla dominância de plagioclásios nessa lâmina.

As biotitas presentes nas lâminas analisadas apresentam diferentes graus de alteração, notadamente, na Figura 07. Apesar de não ser a principal fonte de Fe para os solos de manguezal, o intemperismo das biotitas representa uma importante fonte desse elemento para os manguezais da RDS, assim como os opacos e as granadas encontradas.

São frequentemente relatadas contribuições de minerais detríticos na composição de solos de manguezal (PRADA-GAMERO, 2004; ANDRADE, 2010), haja visto, a natureza deposicional dos ambientes estuarinos. Assim, os plagioclásios encontrados nos kinzigitos representam importantes fontes de cálcio e potássio para o ambiente, visto que, pela análise de EDX, essa rocha apresentou em sua composição 3,74% e 3,18% de CaO e K₂O, respectivamente (Tabela 03), apesar de estarem muito alterados.

3.2.3. Mineralogia das frações silte e argila dos solos de tabuleiro costeiro

Foram analisadas duas amostras de diferentes profundidades de um solo desenvolvido sobre sedimentos terciários – horizonte B latossólico (Bw) e saprolito (Cr), nas frações silte e argila. Segundo análise de DRX e FTIR, a mineralogia das duas amostras não apresentou diferenças significativas de composição mineralógica. Essa similaridade também

se repetiu entre as frações silte e argila. A principal diferença observada entre as amostras relaciona-se à cristalinidade dos minerais.

O quartzo aparece nas duas frações e em ambos os horizontes estudados. Ele ocorre preferencialmente na fração silte em ambos os horizontes, com forte predominância nesta fração no horizonte Bw. O quartzo é um mineral comum na fração silte de solos bem desenvolvidos de regiões tropicais úmidas, presentes sobre litologias semelhantes a muitas áreas adjacentes a manguezais estudados no Brasil e no do estudo em questão (FURIAN et al., 2002). Isso se reflete nos elevados valores de silício (79,87 %), encontrados na análise de EDX.

O feldspato também apareceu preferencialmente na fração silte do saprolito, demonstrando a natureza pouco intemperizada deste substrato. Foram observadas diferentes faixas referentes aos picos de feldspatos o que pode indicar tanto a presença de feldspatos potássicos quanto plagioclásios. Os feldspatos assim como o quartzo e micas, possivelmente são herança do intemperismo dos kinzigitos, rocha Neoproterozoico que compõe o embasamento cristalino.

Assim como o quartzo e o feldspato, o anatásio também ocorre preferencialmente na fração silte. Devido a sua grande resistência ao intemperismo, este mineral ainda aparece na fração argila. Embora sua composição na rocha de origem seja acessória ($\text{TiO}_2 = 0,51 \%$), a análise de EDX indicou uma concentração de TiO_2 igual a 3,78 % no saprolito e 4,16 % no Bw, para a fração silte (Tabela 03). Isso indica que houve um processo de concentração relativa deste mineral com a pedogênese, haja vista que os outros minerais mais facilmente intemperizáveis, componentes da rocha-mãe, já não contribuem para a composição do Bw. Poppe et al (1995) destacam que minerais pesados de origem geogênica, caso do anatásio, também são reportados no silte de outros solos de regiões tropicais. Este mineral também foi encontrado no silte dos solos de manguezal, fato que reforça a forte contribuição mineralógica dos solos adjacentes nos solos de manguezal.

A relação molecular entre SiO_2 e Al_2O_3 , indicativo do índice de intemperismo K_i calculado pela fórmula $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) * 1,7$, feita a partir de dados da análise de EDX da fração argila dos solos de tabuleiro (Tabela 03) indica o elevado nível de intemperismo do Bw. Foram encontrados valores de 1,91 e 2,09 para os horizontes Bw e o saprolito,

respectivamente. Solos com valores menores que 2,2 apresentam intemperismo mais avançado, conforme Embrapa (2013) e, frequentemente, os horizontes B latossólicos apresentam índice K_i inferiores a 2. Ker (1997) destaca que os valores de K_i para Latossolos Amarelos são normalmente maiores que 1,5, refletindo sua natureza caulinítica.

Em relação ao K_r , que representa a relação molecular entre $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, calculado pela fórmula $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Fe}_2\text{O}_3 * 0,6325)$, foram encontrados valores de 0,95 e 1,15, para o Bw e saprolito, respectivamente. Valores que são superiores a 0,75, indica que esses materiais apresentam natureza caulinítica, conforme Embrapa (2013). Por fim, Resende & Santana (1988), ressaltam que quando os valores de K_i e K_r são superiores a 0,75, há predomínio de caulinita. Apesar de não ser o método usual para a avaliação dessas relações moleculares, a técnica apresentou resultados bastante coerentes.

Tabela 03- Resultados da análise química por fluorescência de raio- X das amostras de silte, argila dos setores amostrados e rocha do embasamento cristalino. Área superficial específica (ASE) e carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) das argilas dos solos estudados

Amostra	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	ASE (m ² /g)	C+H+N
Mangue Rhizophora – Setor Ponte									
Silte	23,24%	0,80%	9,12%	1,61%	48,37%	1,68%	5,51%	n.d*	3,25%
Argila	19,63%	0,49%	13,75%	0,83%	26,03%	1,61%	6,74%	43,20	5,67%
Mangue Rhizophora – Setor Machina									
Silte	26,09%	0,42%	16,61%	1,96%	36,24%	1,55%	11,9%	n.d	4,15%
Argila	20,11%	0,15%	17,69%	1,09%	26,97%	1,53%	10,10%	55,8	8,40%
Mangue Rhizophora – Setor Concha D’Ostra									
Silte	14,39%	2,26%	18,63%	0,95%	34,89%	1,38%	19,55%	n.d	5,70%
Argila	27,78%	1,78%	6,19%	0,54%	36,96%	1,25%	3,03%	64,7	9,14%
Floresta Ombrófila Densa – Setor Tabuleiro - Bw									
Silte	8,13%	0,02%	2,58%	0,06%	79,87%	4,16%	0,05%	n.d	0,13%
Argila	38,62%	0,03%	11,06%	0,06%	43,43%	2,23%	0,12%	29,52	1,01%
Floresta Ombrófila Densa – Setor Tabuleiro - Saprolito									
Silte	30,84%	0,03%	17,96%	0,39%	41,16%	3,78%	0,02%	n.d	0,10%
Argila	40,00%	n.d*	4,14%	0,14%	49,35%	2,02%	0,09%	30,24	0,81%
Embasamento Cristalino - Kinzigitos									
Rocha	12,90%	3,74%	3,62%	3,18%	65,37%	0,51%	0,01%	n.d	n.d

*Valores não determinados

A caulinita apareceu nas duas frações tanto no Bw quanto no saprolito. Por se tratar de um mineral de origem predominantemente pedogenética, sua maior ocorrência e maior cristalinidade se deram na fração argila do horizonte Bw. No saprolito, a caulinita aparece como produto do intemperismo dos feldspatos (CERRI, 1979) ou pode tratar-se de uma caulinita pseudomorfa originada do intemperismo da biotita (JOLICOEUR et al., 2000). Martín-García et al. (1997) também observaram biotitas no silte sendo intemperizadas diretamente para caulinitas.

No DRX das argilas os solos de tabuleiro costeiro apresentaram mineralogia predominantemente caulínítica, como pode ser atestado pela Figura 10. Nos solos dos tabuleiros costeiros, adjacentes ao manguezal, predomina o intemperismo hidrolítico, logo o material pedogenizado apresenta-se com pouco silício solúvel (Tabela 02), principalmente se comparado com os solos de manguezal, além do empobrecimento em bases e distrofismo (Tabela 01), aspecto comum em solos tropicais bem drenados. Tais condições ambientais aliadas à natureza pré-intemperizada do substrato configuram condições ideais para a formação de caulinita nos solos de tabuleiros costeiros (RIGHI & MEUNIER, 1995).

Foram detectados ainda os minerais hematita, goethita e gibbsita. Assim como em outros solos desenvolvidos sobre rochas gnáissicas em clima úmido, foi possível observar uma ocorrência preferencial de hematita no saprolito em detrimento do Bw, principalmente na fração silte (Figura 09). Os resultados encontrados pelo EDX (Tabela 03) confirmam esse comportamento, já que os teores de Fe_2O_3 foram próximos a 18%, aspecto que gera forte coloração avermelhada em todo o saprolito. Por outro lado, observou-se forte concentração dos minerais goethita e gibbsita no horizonte Bw, fato também frequentemente apontado pela literatura

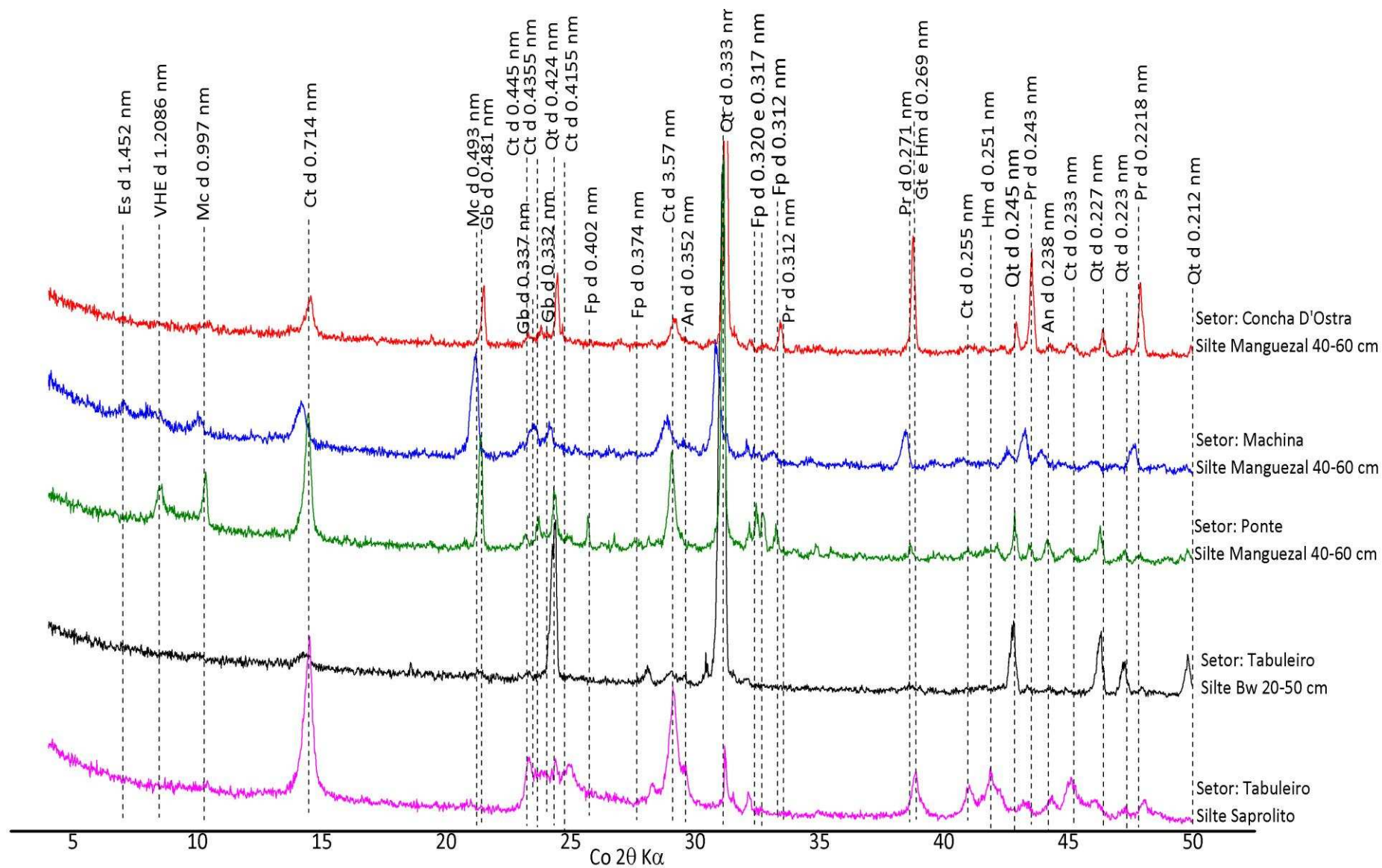


Figura 09- Difratoigramas de raio -X das amostras de silte de solos de mangue dos Setores Ponte, Machina e Concha D'Ostra. Silte do Bw de Latossolos de tabuleiro e o saprolito abaixo do mesmo. Onde Es –Esmectita, Mc – Mica, Ct- Caulinita, Gb- Gibbisita, Qt- Quartzo, Fp- Feldspato, Pr- Pirita, Cf- Calcioferrita, Gt- Goethita, VHE – Vermiculita com Hidroxi entre Camadas, Hm- Hematita e An- Anatásio.

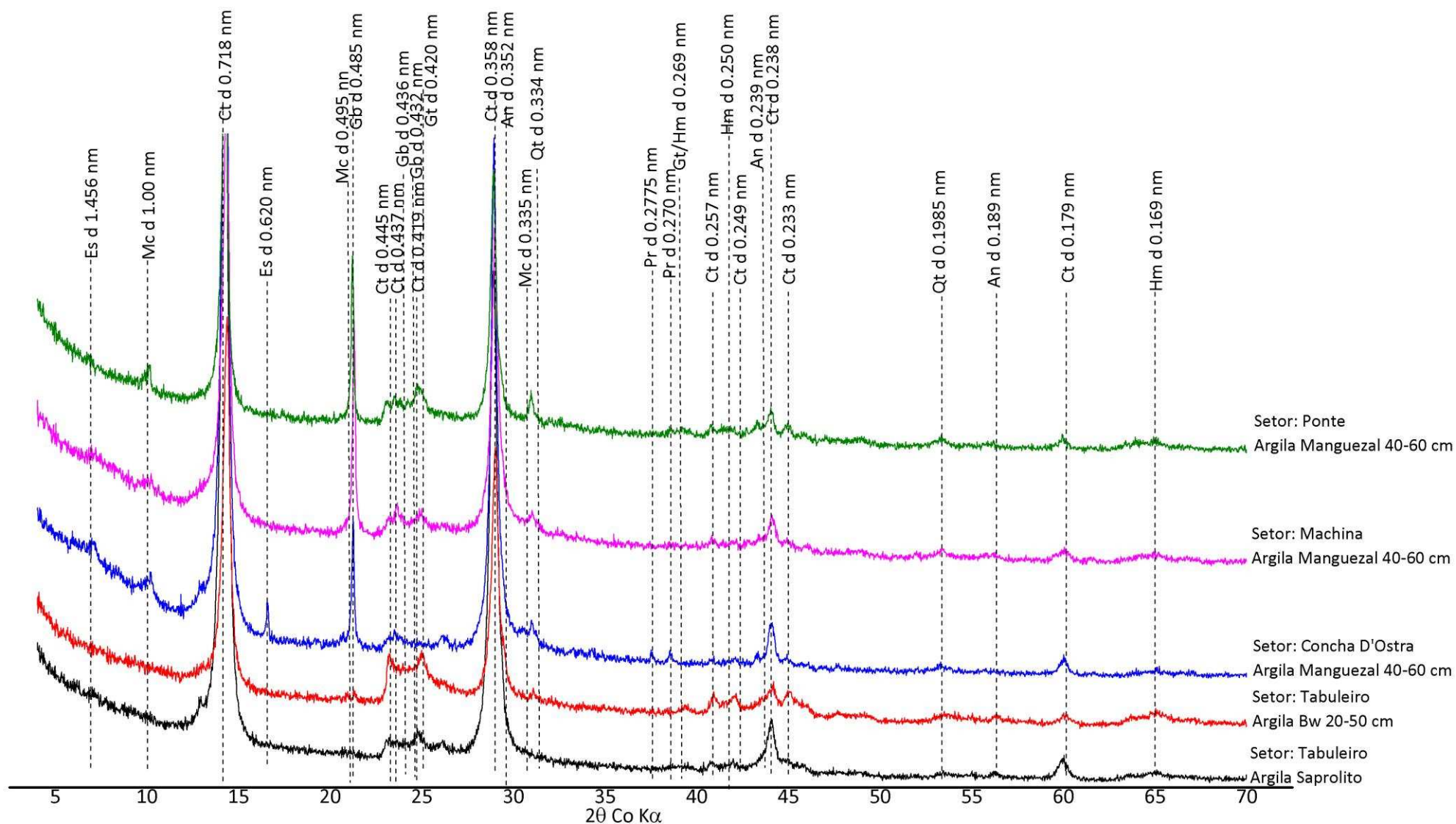


Figura 10 - Difractogramas de raios -X das amostras de argila de solos de mangue dos Setores Ponte, Machina e Concha D'Ostra. Argila do Bw de Latossolos de tabuleiro e sapolito abaixo dos mesmos. Onde Es -Esmectita, Mc - Mica, Ct- Caulinita, Gb- Gibbsita, Qt- Quartzo, Pr- Pirita, Gt- Goethita, Hm- Hematita e An- Anatásio.

O FTIR não é tão difundido quanto o DRX na identificação de minerais, não dispondo de uma biblioteca espectral da mesma magnitude. Porém são bem conhecidos os valores esperados para frequência vibracionais na caracterização e identificação de compostos inorgânicos (minerais) e orgânicos quando da utilização do FTIR para tal fim.

O FTIR das argilas (Figuras 11 e 12) corroborou a natureza essencialmente caulínica dos solos de tabuleiros costeiros terciários, tanto no Bw quanto no saprolito, já apontada pelas análises de DRX e EDX. Essa mineralogia caulínica também imprime a esses materiais ASE condizente com sua natureza, sendo encontrada para o Bw e saprolito valores de ASE equivalente a 29,52 m²/g e 30,24 m²/g, respectivamente. Estes valores são próximos aos relatados na literatura por Uehara & Gillman (1972), White (1987), Yong et al.(1992), Coles & Yong (2002) e Cessa et al (2009).

Esses dois materiais apresentaram uma baixa expressão de grupamentos orgânicos, devido a não estarem em um ambiente rico nesse aspecto (Tabela 01). Além disso, o saprolito recebe menor influência de materiais orgânicos devido à distância que se encontra da superfície vegetada do solo. Já o Bw recebe uma maior influência do material orgânico aportado pela vegetação, apresentando valores de C+H+N e assinaturas no FTIR que expressam essa diferença em relação ao saprolito. Assim as análises de FTIR das amostras são um reflexo dos teores de C+H+N encontrados nas argilas do Bw e do saprolito, como valores de 1,01% e 0,81%, respectivamente (Tabela 03).

Por fim, foram também identificadas reflexões referentes ao anatásio e a goethita, minerais apontados na DRX e corroborados pelos valores de Ti e Fe encontrados na análise de EDX (Tabela 03).

3.2.4. Mineralogia das frações silte e argila dos solos de manguezal

Foram analisadas as frações silte e argila de três amostras de solos de manguezais da RDS Concha D'Ostra na profundidade de 40-60 cm. Como solos desenvolvidos em manguezais apresentam quase que de forma unânime o mineral sulfetado pirita, e Wada & Seisuwan (1986) relatam raras partículas desse mineral nas camadas de solos de 20-30 cm, assim como observado por Vijarnsorn (1985). No presente estudo foram selecionadas amostras na profundidade de 40-60 cm.

A partir da análise de DRX das frações silte e argila, e FTIR da fração argila foram detectados os minerais quartzo, feldspato, mica, caulinita, gibbsita, anátasio, pirita, esmectita e vermiculita com hidróxi-entrecamadas. Foram identificadas apenas diferenças relacionadas à intensidade e cristalinidade dos minerais (Figura 08).

Na análise de FTIR (Figuras 11 e 12) das amostras de argila dos solos de manguezal, as primeiras inflexões encontradas (4000 a 3250 cm^{-1}) demonstram uma clara assinatura espectral que agrupa esses solos e os diferencia dos solos dos tabuleiros. Um aspecto que ficou perceptível na análise de FTIR é a forte associação organomineral, apontando para um material orgânico fortemente coordenado a superfície do mineral (argila), haja visto a diversidade de grupos funcionais orgânicos e suas intensidades nos espectros, corroborando com os teores de M.O.S (Tabela 01) e C+H+N (Tabela 03) encontrados nas argilas.

As argilas dos setores Concha D'Ostra e Machina mostraram um padrão uniforme quanto aos grupos funcionais orgânicos, com variações em relação à intensidade do estiramento das bandas nesses grupos. Os solos do setor Machina se desenvolveram muito próximo ou sobre afloramentos rochosos (Figura 04), logo o emaranhado de raízes de *Rhizophora* tem uma densidade maior no perfil desse solo, o que pode gerar uma maior concentração de produtos orgânicos expelidos pelas raízes. Assim, se tem como consequência uma maior intensidade de determinados grupos funcionais orgânicos nos espectros da análise de FTIR. Essa maior densidade de raízes nessa área não implica necessariamente em maiores teores de M.O.S e CHN nas argilas, haja vista os menores teores desses materiais no setor Machina em relação ao setor Concha D'Ostra (Tabelas 01 e 03). Além disso, o FTIR das argilas do setor Concha D'Ostra apresenta bandas mais pronunciadas de carbono orgânico que as argilas do setor Machina.

Um importante aspecto a se destacar é a presença da deformação no nº de onda 850 cm^{-1} na amostra de argila do setor Ponte. Esta banda está relacionada a uma ligação P-O-H descrita por Chapman & Thirlwell (1964). Curiosamente esse setor é o que recebe grande aporte de esgotamento doméstico sem tratamento, rico em fósforo, aspecto que ficou registrado no FTIR.

Em relação aos aspectos minerais, as amostras de argila dos solos de manguezais apresentaram padrões semelhantes. Picos na região de 525 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 3690 cm^{-1} ,

dentre os outros apontados no FTIR, são considerados diagnósticos para caulinita (RUSSEL, 1987; RUSSEL & FRASER, 1996). Picos de gibbsita foram identificados nas amostras, evidenciando o ambiente acumulador e conservador dos manguezais, nas bandas próximas a 3623 cm^{-1} , 3618 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} (RUSSEL, 1987; RUSSEL; FRASER, 1996; BELZUNCE-SEGARRA et al., 2002) são típicas do referido mineral. A montmorilonita foi identificada na banda 1640 cm^{-1} conforme aponta Madejová (2003). As bandas vibracionais identificadas para anatásio, goethita e quartzo estão de acordo com Gonçalves (2008).

Na análise de DRX foram identificados quartzo e feldspato, principalmente na fração silte. Na fração argila, apenas traços de quartzo foram identificados, apresentando picos pouco intensos, fato também relatado por Andrade (2010). Outro mineral identificado de forma minoritária foi o anatásio e os teores de TiO_2 mensurados em EDX menores que 2 % corroboram as baixas intensidades dos picos característicos deste mineral nas frações analisadas. Este mineral é herdado de sedimentos provenientes do continente devido a sua alta resistência ao intemperismo (MILNES, 1989). Ele também foi reportado nestas frações por Souza-Júnior et al. (2008) e por Andrade (2010) em solos de manguezais do Estado de São Paulo.

A pirita foi identificada em todas as amostras de manguezal na fração silte e teve pouca expressão na fração argila. As análises de S total realizada no EDX (Tabela 03) confirmam os altos teores de S (extraídos por fosfato monocalcico em ácido acético) e sulfato solúvel (Tabela 03) encontrados nos solos de manguezal. Assim como confirmam que os solos dos tabuleiros, o saprolito e o embasamento cristalino não são fontes expressivas de S (Tabela 03) para o manguezal, evidenciando o grande aporte de sulfato efetuado pelo mar, aspecto registrado nos solos dos manguezais. De forma geral, os valores de SO_3 (Tabela 03) da fração silte foram crescendo do setor Ponte (5,51 %), seguidos do Setor Machina (11,9 %) e logo depois do Setor Concha D'Ostra (19,5 %), seguindo um gradiente granulométrico, salino, redox e orgânico do solo (Tabelas 01 e 02).

A pirita possui ferro e enxofre em sua composição, elementos abundantes em solos de manguezal. O mesmo comportamento observado para os teores de S nos setores, foi visto para os teores de ferro da mesma fração granulométrica (9,12%, 16,61% e 18,63%,

respectivamente). A intensidade dos picos no DRX acompanha a mesma sequência crescente dos teores de S e Fe entre os setores.

O pico de gibbsita nas amostras de manguezal encontrado no ângulo de 0,485 nm tem sua intensidade reforçada pela presença de micas no material analisado. A origem da gibbsita é provavelmente relacionada à herança das áreas adjacentes, visto que as condições do meio com elevada salinidade e pH, que variaram de 7,07 a 7,11, não são favoráveis à formação e estabilidade da gibbsita em manguezais (HUANG et al., 2002). A presença de quantidades expressivas de gibbsita em solos de manguezais também foi observada por Marius et al. (1987) que realizaram pesquisa em manguezais do município de Vitória (ES), relacionando sua presença a aportes externos da Formação Barreiras.

A caulinita foi identificada com diferentes picos de intensidades nas frações silte e argila dos solos amostrados. Esse mineral apresenta maior intensidade no setor Ponte, onde, possivelmente, se originam do material saprofítico utilizado como aterramento. Embora claramente alóctone, a caulinita é um mineral amplamente descrito na fração silte de solos de manguezais (SOUZA JÚNIOR et al., 2008). Corrêa et al. (2008) afirmam que a grande quantidade de caulinita na fração argila fina de solos desenvolvidos sobre tabuleiros costeiros, influencia diretamente sua ocorrência em solos de manguezais, o que reforça a hipótese da origem alóctone desse mineral nos manguezais.

A presença de caulinitas em áreas de manguezal se deve ao seu aporte através dos sistemas fluviais, com retrabalhamento marinho, e posterior deposição nos manguezais. A origem autóctone de caulinitas em manguezais é pouco provável, pois o processo de bissialitização é favorecido pelas condições geoquímicas locais de hidromorfismo e halomorfismo (Gomes, 1988). Além disso, a grande quantidade de íons básicos em solução (Tabela 02), também desfavorece a formação de campos de estabilidades ideais para a ocorrência deste mineral, como proposto por Dixon (1989).

Michalopoulos & Aller (2004) levantam a possibilidade de neoformação de caulinitas em manguezais por meio da precipitação deste mineral em soluções com elevadas concentrações de sílica biogênica e de cátion, favorecendo sua formação por associação desses elementos com óxidos e/ou hidróxidos de Fe e Al. Já Macías e Ojea (1980) apontam para a neoformação desse aluminossilicatos a partir de readsorção de silício na estrutura de

gibbsitas, o que ficou convencionado como “intemperismo reverso”. Garrels & Christ (1965) acredita que a grande atividade de Si no sistema, conduz à formação e estabilidade da caulinita. A ressilificação da gibbsita, no presente estudo, se ocorre, não foi completa, pois houve detecção de gibbsita na fração argila.

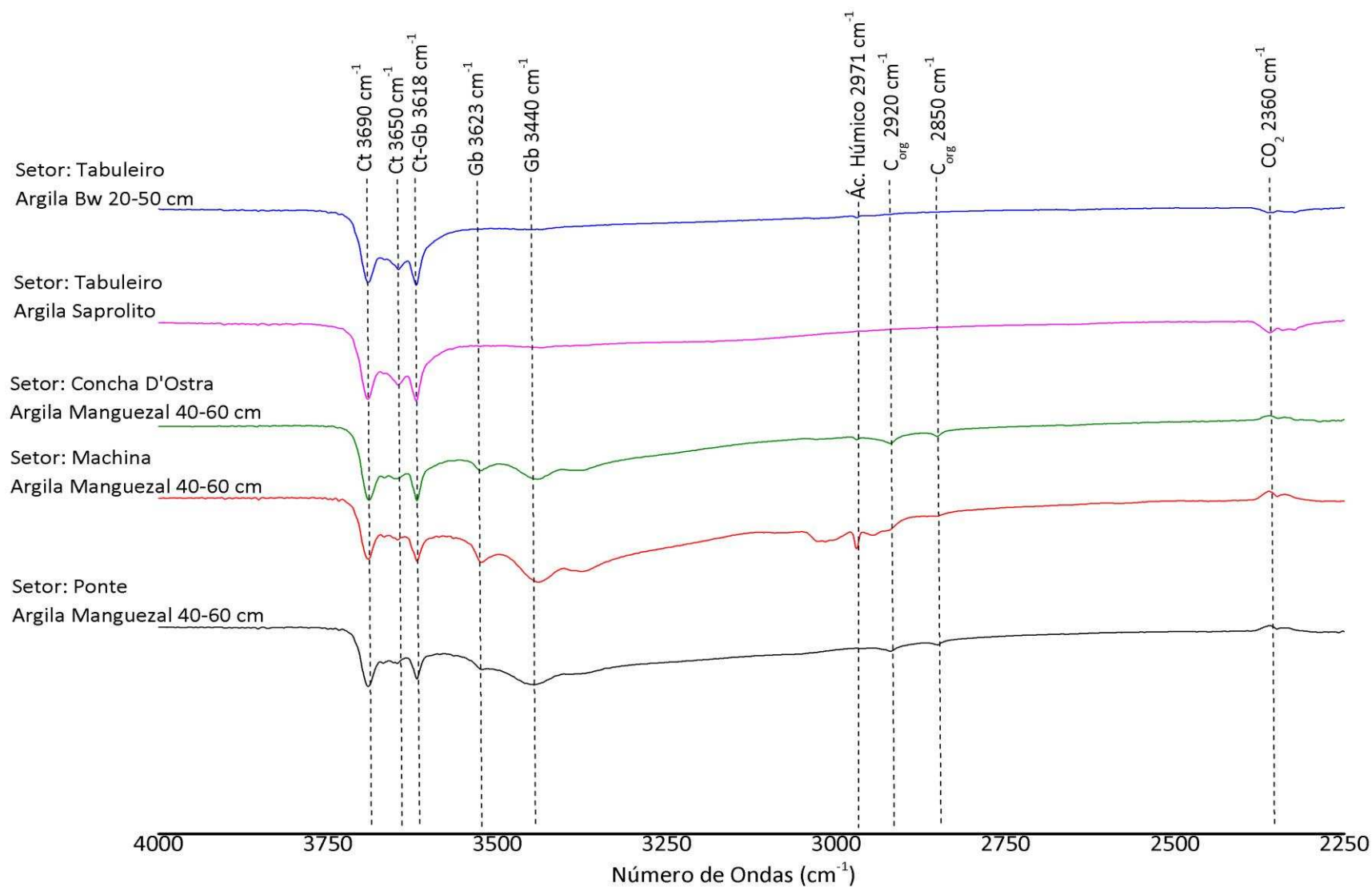


Figura 11 - Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier das amostras de argila de solos de mangue dos Setores Ponte, Machina e Concha D'Ostra e argila do Bw de Latossolos de tabuleiro e saprolito abaixo dos mesmos. Onde Ct- Caulinita, Gb- Gibissita. Além de sinais de ácidos húmicos, carbono orgânico e CO₂

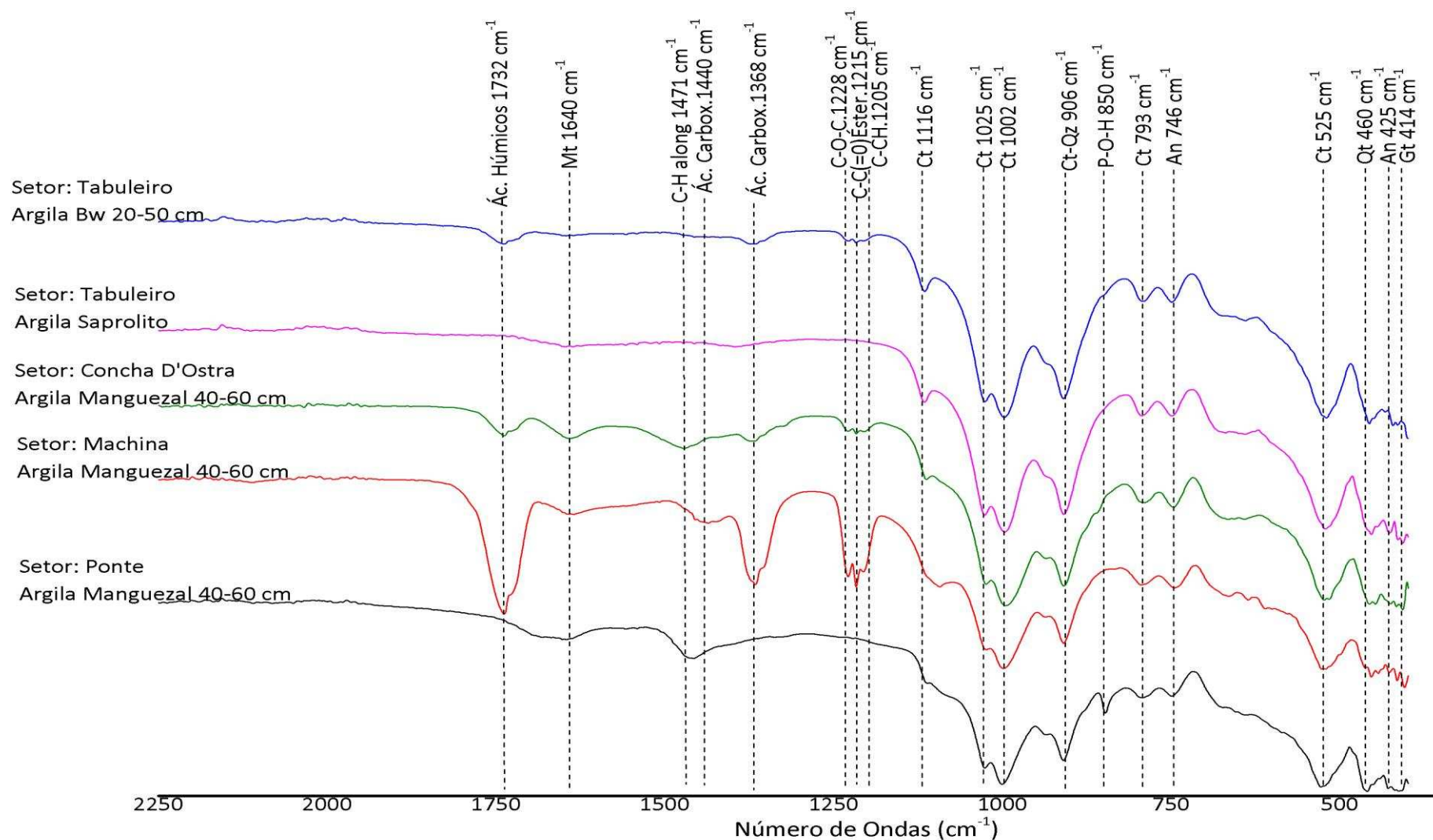


Figura 12 – Continuação dos Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier da figura 11, referente as amostras de argila de solos de mangue dos Setores Ponte, Machina e Concha D'Ostra e argila do Bw de Latossolos de tabuleiro e saprolito abaixo dos mesmos. Onde Mt- Montmorilonita, Ct- Caulinita, An- Anatásio, Gt - Goethita. Além da presença de inúmeros grupos funcionais orgânicos.

A presença da caulinita foi confirmada pelo colapso do pico 0,710 nm (Figura 13), característicos do mineral, quando submetido à saturação com K, seguido de aquecimento a 550 °C, conforme observado por Dixon (1989).

Foram detectados picos característicos de esmectitas e micas nas frações silte e argila em todas as áreas de manguezal, com mais clareza na fração argila dos setores Machina e Concha D'Ostra.

Os tratamentos químicos diferenciais mostrados na Figura 13, indicaram que as esmectitas presentes nas amostras analisadas possivelmente são do tipo montmorilonita. Isso foi confirmado pela obtenção de um espaçamento interplanar próximo a 1,4 nm nos tratamentos com Mg; e uma diminuição e mesmo desaparecimento do pico de 1,4 nm e o aparecimento de um novo pico em 1,8 nm no tratamento com Mg e etilenoglicol (CAMARGO et al., 2009).

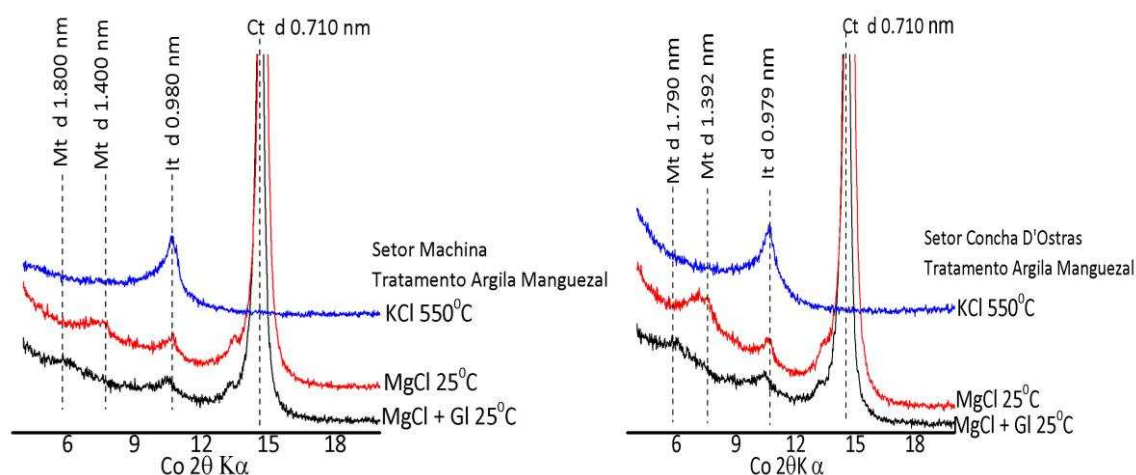


Figura 13 - Difratomogramas de raios -X das amostras de argila de solos de mangue, referentes aos setores Machina e Concha D'Ostra, com os respectivos tratamentos mineralógicos (saturação com K e Mg ao natural, lâminas glicoladas e calcinadas. Onde Mt –Montmorilonita, It – Ilita, Ct- Caulinita

A presença de mica foi confirmada pela ocorrência dos picos em 0,980 e 0,979 nm, que ganharam intensidade no tratamento com K e aquecimento a 550° C, além de serem mantidos nos tratamentos com solvatação de Mg e Mg mais glicerol (Figura 13). A mica em questão pode ser Ilita, que é um argilomineral que contém pouca ou nenhuma água entre as

camadas, não sofrendo, portanto, influência de tratamentos térmicos o que mantém as suas reflexões basais e mantendo os picos a 1,0 nm (SANTOS, 1998).

Em relação ao índice K_i , também utilizando os valores da técnica de EDX (Tabela 03), as argilas dos setores Ponte, Machina e Concha D'Ostra apresentaram os valores de 2,25; 2,28 e 2,26, respectivamente. Por serem superiores a 2,2, referem-se a solos menos intemperizados, característicos de ambientes com presença de minerais 2:1. Os valores de K_i se mantiveram elevados, embora esses solos sejam sujeitos à influência externa de minerais típicos de solos muito intemperizados. Apesar desse significativo aporte de material de natureza caulinitica advindo dos solos dos tabuleiros, a presença de minerais 2:1 trouxe reflexos na ASE dessas argilas com valores de 43,0, 55,8 e 64,7 m^2/g nos setores Ponte, Machina e Concha D'Ostra, respectivamente. O índice K_r não foi aplicado para as argilas do manguezal, pois este índice é mais utilizado para a diferenciação de solos caulinitico, gibbsíticos e oxídicos.

3.3. Mineralogia autóctone no manguezal

Em relação à mineralogia autóctone nos manguezais, pode-se destacar pirita (Figuras 14 e 15A) com composição química com predomínio de Fe e S (Figuras 15B e 15C), micas e esmectitas. Neste estudo existem grandes evidências do processo de piritização e manutenção da estabilidade de piritas, além do processo de bissialitização.

As condições ambientais de elevados valores de pH e Eh negativos (Tabela 01) são muito favoráveis para a formação de pirita e sua estabilidade no ambiente. Além disso, há outros aspectos de mesmo grau de importância como os elevados teores de M.O.S (Tabela 01), Fe, S e sulfato solúvel (Tabela 02).

A formação de piritas tem uma importância geoquímica e mineralógica única para o entendimento dos processos físico-químicos em ambientes anóxicos com aportes adequados de sulfato, uma vez que as piritas encontram-se em abundância nesses ambientes, como verificado no presente estudo (Figura 14). Rickard (2016) salienta que cerca de 10^{12} piritas framboidais estão sendo formadas a cada segundo, destacando esse grande *input* pirítico framboidal.

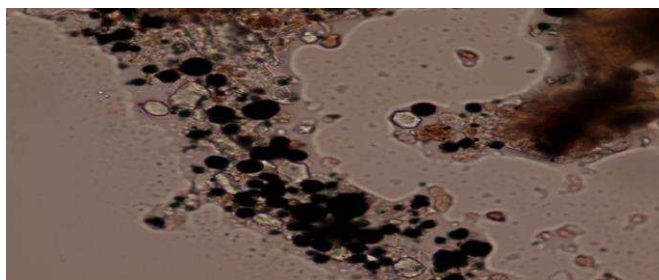


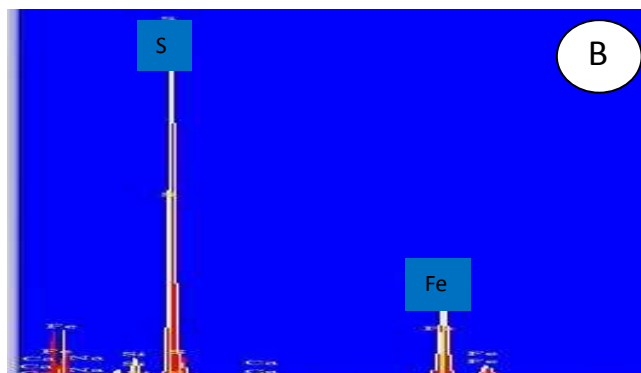
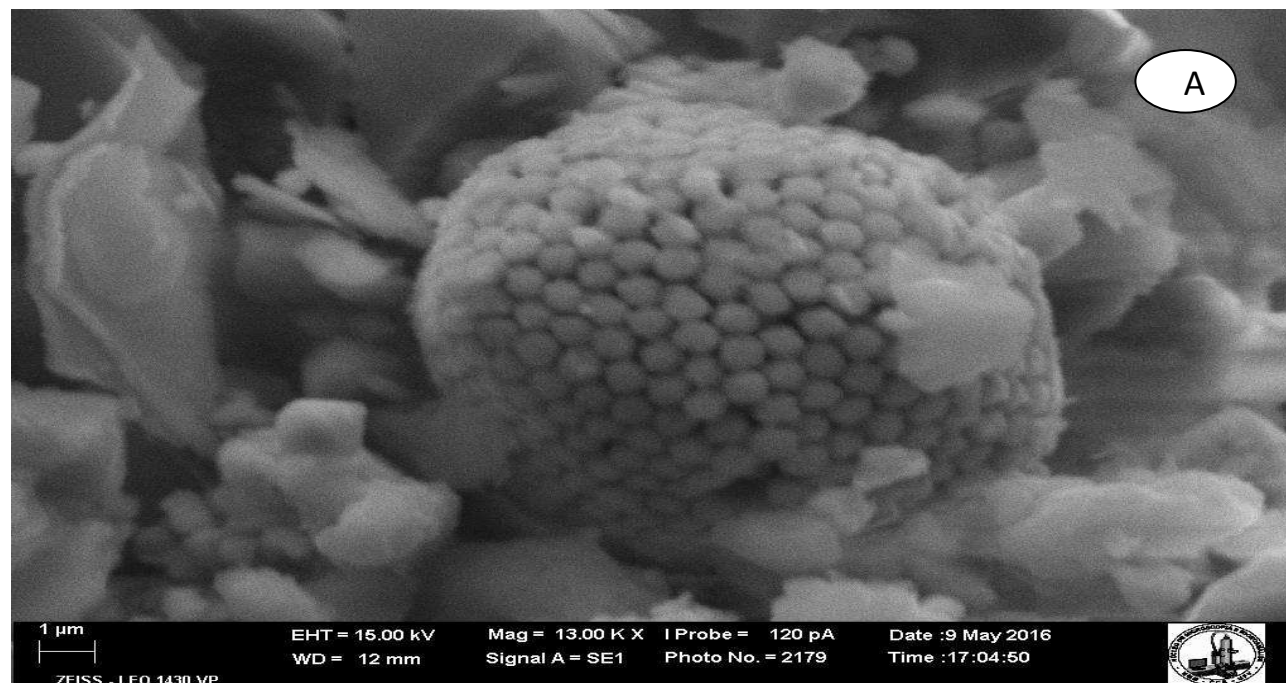
Figura 14 - Inúmeros aglomerados esféricos de pirita com cloração escura, na fração silte de solos de manguezal da RDS Concha D'Ostra. Observação em microscopia óptica com aumento de 400x. como observado por Wada & Seisuwani. 1986.

Os teores de sulfato solúvel em água, encontrados nas amostras de solos de manguezal, estão em uma faixa superior ao patamar de 0,05 % estabelecido para a ocorrência de tiomorfismo (Embrapa, 2013). A quantificação desse elemento é indispensável para o entendimento do processo de piritização em solos de manguezal. Além disso, grande parte da M.O.S em manguezal é decomposta de forma anaeróbica, isto é, lentamente, inúmeros aceptores finais de elétrons podem ser utilizados em substituição ao O_2 . Porém, o sulfato é o mais utilizado nesse processo, devido a sua estabilidade em sedimentos de ambientes costeiros, fato relatado por Jorgensen (1991) e Canfield (1994).

Com a utilização do MEV-EDS foi possível detectar a ocorrência de piritas nos solos de manguezal da RDS Concha D'Ostra, dentre as quais, a presente na figura 15A. A pirita é formada por bactérias que removem o oxigênio do sulfato na água, produzindo sulfetos que reagem com o ferro para formar a pirita. Mais de 90% da pirita no planeta é formada por processos microbiológicos (RICKARD, 2016). As bactérias também catalisam a oxidação e degradação da pirita

A pirita tem fórmula elementar composta de Fe e S (FeS_2), na qual 53,4% é composta de S e 46,6% é composta de Fe. Os resultados do MEV-EDS (Figura 15 C), apesar não serem quantitativos, apontam para uma configuração elementar muito próxima do FeS_2 sem impurezas, com teores de S de 52,80% e Fe de 39,71%.

Na figura 15A a morfologia framboidal da pirita fica muito bem explícita, com pequenos agregados globulares de cristais de pirita chamados framboids, por parecem com pequenas framboesas. Rickard (2016) destaca que cada framboid pode conter mais do que 1 milhão de pequenos cristais de pirite, cada um dos quais tem uma forma e tamanho semelhante



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
Na	Ka	42,51	2,793	1,403	wt. %
Mg	Ka	32,04	2,750	0,712	wt. %
Al	Ka	81,57	3,740	1,479	wt. %
Si	Ka	196,66	5,064	2,984	wt. %
S	Ka	3.731,24	17,632	52,807	wt. %
Ca	Ka	49,79	3,555	0,898	wt. %
Fe	Ka	1.296,92	10,468	39,717	wt. %
				100,000	wt. %
Total					
kV 20,0					
Takeoff Angle 35,0°					
Elapsed Livetime 50,0					

Figura 15- Imagem (MEV –EDS) enfatizar a morfologia f romboidal cúbica, típica da estrutura da pirita (A), encontradas na fração silte de solos de manguezal da RDS Concha D’Ostra- Guarapari – ES. O espectro destaca os picos de S e Fe (B), e a tabela com as intensidades e percentagem dos elementos ratificando os espectros encontrados (C).

Em ambientes de manguezal, todo Fe advindo das áreas adjacentes tem sua solubilidade aumentada devido às condições de hidromorfismo a que passa a ser submetido. Nessa mesma condição, o sulfato passa a ser o receptor final de elétrons no processo de decomposição anaeróbica da M.O.S, e é então reduzido por bactérias redutoras de sulfato (RDS) a sulfetos (Figura 16). Com a grande oferta de Fe^{2+} , sulfetos e dissulfetos, ocorre a combinação desses elementos nas condições ambientais encontradas no manguezal, levando a formação de pirita (Figura 17).

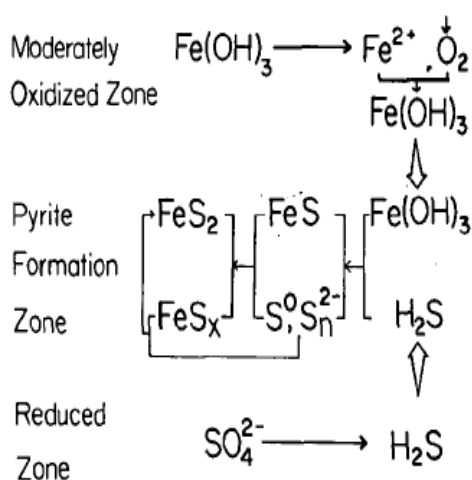


Figura 16 Modelo de formação de pirita s em manguezais a partir da redução de sulfatos e combinação com Fe. Modelo proposto por Wada & Seisuwon, 1986.

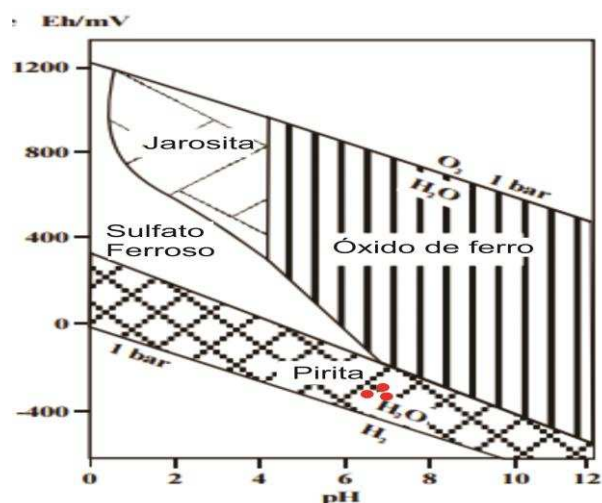


Figura 17 – Diagrama de Eh –pH para o sistema Fe – S – O- H. mostrando a formação de pirita em baixos valores de Eh e valores de pH mais elevados. Mesmas condições encontradas para os solos de manguezal no presente estudo (Pontos Vermelhos). Fanning & Fanning, 1989.

De modo geral, os solos de manguezal apresentaram elevado teor de M.O.S (Tabela 01), com destaque para o setor Concha D'Ostra que apresentou os maiores teores, favorecendo a formação de pirita. Wada & Seisuwon (1986) relatam que a densidade populacional dos aglomerados de pirita tende a aumentar com a maior oferta de detritos vegetais. Eles afirmam ainda que a velocidade de decomposição dos detritos vegetais é inversamente proporcional ao número de aglomerados de pirita. Ding et al. (2012), em estudo sobre neoformação de pirita, reforçam a questão da presença de material vegetal como aspecto fundamental para a formação de pirita, além de adicionarem a oferta de

sulfato e ferro das áreas adjacentes, enfatizando que o conteúdo de pirita é diretamente proporcional ao fornecimento de sulfato, carbono orgânico e ferro.

Neste estudo foi observado que, as áreas com maior teor de M.O.S e argila ficam menos expostas à ação do oxigênio no momento do recuo do mar, ou seja, na maré baixa, aspecto evidenciado nos difratogramas, onde a intensidade dos picos de pirita diminui do setor Concha D'Ostra em direção ao setor Ponte. Além dos aspectos mencionados, que propiciaram a menor ação oxidante do solo do setor Concha D'Ostra, esse apresentou os maiores teores de Fe total e S total na fração silte (Tabela 03), assim como os maiores teores de Fe, S e sulfato solúvel (Tabela 02). Tal situação, associada às condições ambientais encontradas, refletiram diretamente na intensidade dos picos de pirita na fração silte desse setor, bem superiores aos das outras áreas estudadas.

Nos DRX e FTIR (Figuras 08, 09, 10 e 11) pode-se perceber que os tabuleiros, essencialmente cauliníticos, são a principal área fonte de material edáfico para o manguezal, além da presença de óxidos de ferro e gibbsita. Porém, o embasamento cristalino apresenta grande oferta de feldspatos e biotitas, que podem chegar ao manguezal na forma detrítal. Todos os solos de manguezal apresentaram esmectitas e micas (Ilita), que podem ter sido herdadas como produto do intemperismo das rochas do embasamento cristalino, apresentando, assim, origem alóctone.

Além da origem detrítica, existe a possibilidade de neoformação de esmectitas e micas nos manguezais, principalmente devido às condições físico-químicas encontradas. O halomorfismo gerado pela água do mar e o hidromorfismo causado pela marcante presença de água nos solos de mangue, tornam o intemperismo hidrolítico inoperante nestes ambientes, logo o intemperismo salinolítico é priorizado, fazendo com que o processo cristalino da bissialitização predomine nesses solos (PRADA-GAMERO, 2004). Além do aspecto mencionado, os fragmentos de espículas e frústulas de diatomáceas (Figuras 18 e 19) encontradas nesse ambiente são fundamentais para o possível processo autigênico de formação de argilominerais em solos de manguezais, uma vez que serão fontes importantes de sílica.

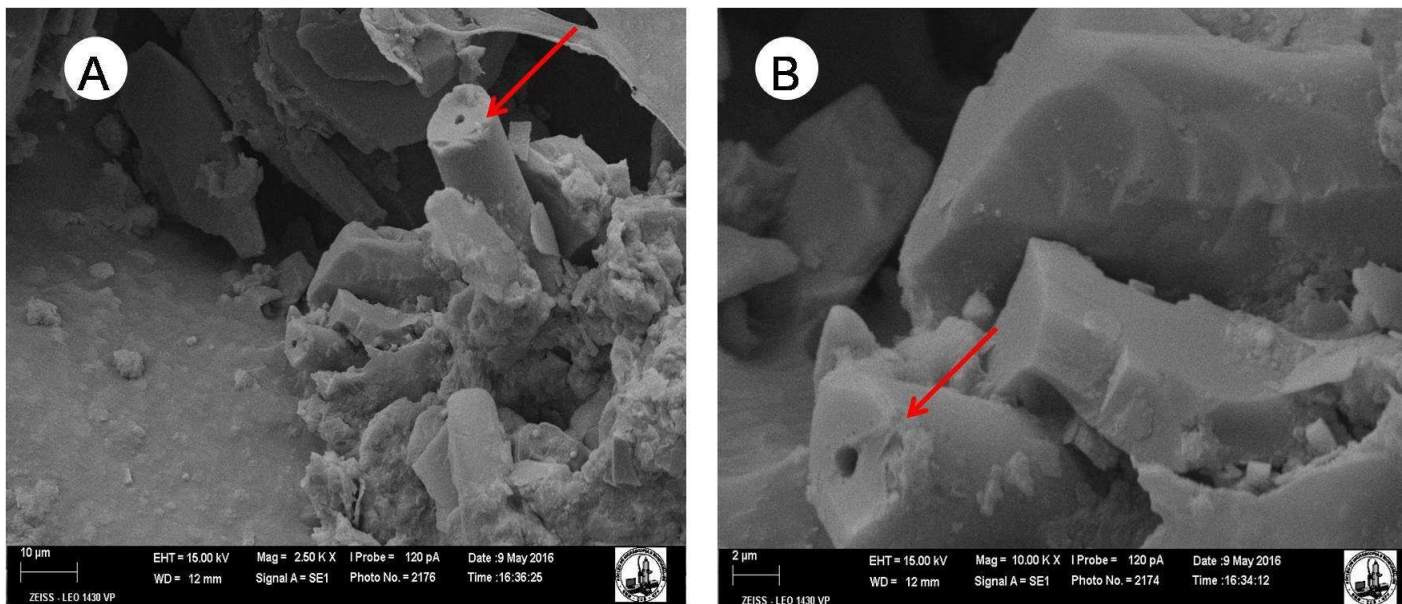


Figura 18- Morfologia cilíndrica de espículas (Setas vermelhas) de esponjas fragmentadas (A e B) observadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), ficando evidente as abertura de canais axiais.

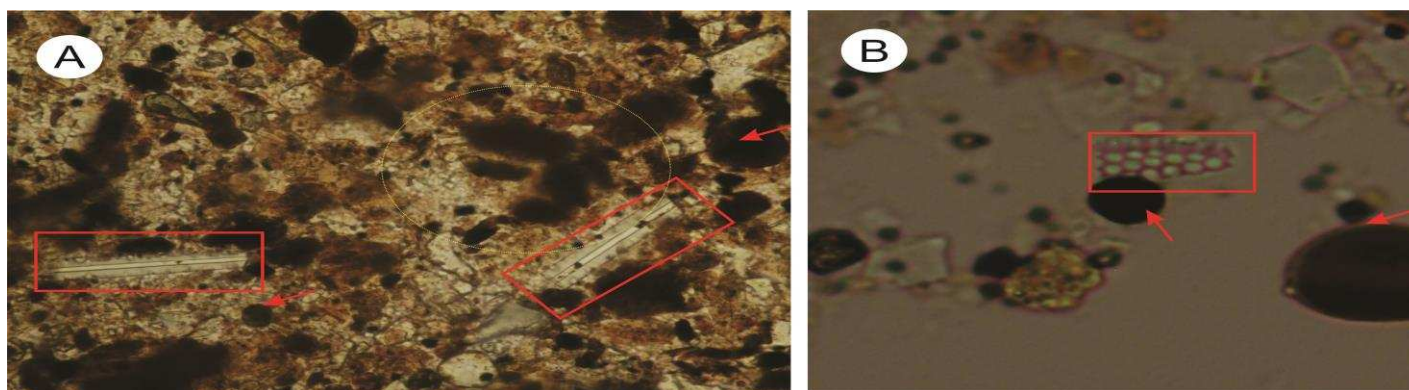


Figura 19- Preparado de silte, observado com microscópio óptico (aumento de 1000x), espículas de esponjas fragmentadas (Retângulo vermelho), material esférico piritico (Setas vermelhas) e material vegetal particulado (Círculo Amarelo) (A). Fragmentos de frústula de diatomáceas (B).

Os canais axiais das várias espículas (Figura 18 A, B e Figura 19 A) muitas vezes apresentaram pirita em seu interior. O microambiente no interior desses materiais é ainda mais redutor o que pode propiciar a formação deste mineral, no interior dos canais, além da sua manutenção no sistema. A morfologia das piritas observadas em microscopia óptica nesse trabalho é análoga as observadas por Wada & Seisuiwan (1986) em aumentos de 400x e 1000X.

O estudo de corpos silicosos em manguezais tem grande importância ecológica e mineralógica, porém, não existem muitos trabalhos a respeito de diatomáceas em manguezais, com destaque para Hustedt (1955) e McIntire & Overton (1971), Riznik (1973), Round (1983), Michalopoulos & Reeder (2000) e no Brasil o trabalho pioneiro de Cunha & Fonseca (1918), na identificação de diatomáceas marinhas e estuarinas no Paraná, destacam-se ainda Moreira-Filho et al (1985), Fenandes & Souza-Mosimann (1994) e Procopiak et al (2006). Vannucci et al (1999) destacam que a floração de diatomáceas são tão densas que, em geral, é impossível arrastar redes de plânctons em estuários de manguezais por mais de um ou dois minutos sem fazer com que elas fiquem entupidas pelo muco das diatomáceas.

A importância das diatomáceas na formação de minerais em manguezais não é tão explorada, porém, Baltzer (1975 e 1980) observou a formação de filmes espessos de sílica depositados sobre cristais de quartzo, características que sugerem fortemente que o crescimento do grão estava em andamento no sedimento. O mesmo autor concluiu que a sílica liberada pelas frústulas de diatomáceas são usadas na neoformação de quartzo e esmectitas em solos de manguezais.

Michalopoulos & Reeder (2000) identificaram rápida conversão de frústulas de diatomáceas em várias formas de fases de aluminossilicatos autigênicos, durante o aterramento destas em sedimentos em deltas amazônicos. Os mesmos autores conduziram a incubação e cultivo de diatomáceas e demonstram que o processo de conversão ocorre entre 20 - 23 meses, sendo possível observar relíquias de frústulas originais nas fases de aluminossilicatos autigênicos resultantes, confirmando as hipóteses sugeridas por Baltzer (1980) há quase quatro décadas, conforme mencionado no parágrafo acima.

Por ser um ambiente de grande energia, grande parte do material silicoso é quebrado como pode ser visto nas imagens das espículas e diatomáceas. Essa quebra facilita ainda mais a solubilização do silício, que se mostrou em quantidades significativas solúvel no solo (Tabela 02), devido ao aumento da superfície de reação do material silicoso, facilitando então os processos relatados por Baltzer (1975 e 1980) e Michalopoulos & Reeder (2000).

Segundo Andrade (2010), as ilitas da fração argila devem ser provavelmente formadas a partir da transformação de outras micas, como a muscovita e a biotita no próprio ambiente; ou a partir da própria redução de tamanho dessas partículas por ação física, mantendo semelhanças com as micas de origem geogenética. Ambas as ações podem ocorrer primeiramente nas micas e feldspatos das frações areia e silte transformando-as em ilita. A precipitação direta de ilita de cristalinidade menor que podem estar interestratificada com esmectita é uma possibilidade também relatadas em trabalhos de Prada-Gamero (2004) e Andrade (2010). Soubiés (1983) destaca que a retrogradação de K entre os folhelhos de argilominerais 2:1, pode estar relacionada à neoformação de ilita.

Buol et al. (1997) ressaltam que a caulinita em condições de pH acima de 6 e em meios concentrados de Si e Mg pode sofrer ressilicatação, transformando-se em esmectita. Fato também relatado por Andrade et al. (2014), onde os autores identificam uma natureza sequencial de transformação caulinita-esmectita-ilita sugerindo um processo de transformação no estado sólido.

Segundo Fanning (1989), a composição química da água do mar levaria a formação de outra mica, no caso a glauconita. Fernandez-Caliani et al. (2004) afirmam que a oxidação da pirita e formação de esmectita é possível, desde de que o meio seja abundante em Si, Mg e Al, condições que são encontradas nos solos de manguezais. Souza Junior et al. (2010) relatam a neoformação de esmectita (nontronita ou esmectita rica em ferro) em solos de manguezal no estado de São Paulo a partir da oxidação de piritas.

4. Conclusões

A neoformação de minerais 2:1 deve ocorrer, uma vez que na principal área fonte não tem sido detectado tais minerais. Os teores de elementos (EDX) encontrados nos

ambientes adjacentes comparáveis aos ambientes de manguezal demonstram o carreamento de material edáfico dos tabuleiros para as áreas de manguezal.

É possível que o controle primário no processo de formação de pirita possa ser exercido pela taxa de fornecimento de sulfato em associação com maiores aportes de M.O.S, argila e Fe. Existe uma tendência de a pirita ser um indicativo da presença de oxigênio nos solos de manguezal.

A composição química dos solos do manguezal, rica em Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , aspecto visto no complexo de troca e na solução do solo, associada ao alto teor de M.O.S, ocorrência de diatomáceas e fitólitos, altos teores de Fe, advindos principalmente dos terrenos terciários e complementarmente do embasamento cristalino, além de grandes aportes de sulfato proveniente da água do mar, caracterizam um ambiente deposicional, com condições favoráveis para a presença de minerais autigênicos.

5. Referências Bibliográficas

ANDRADE, G. R. P. et al. **Transformation of Kaolinite into Smectite and Iron-Illite in Brazilian Mangrove Soils.** *Soil Science Society of America Journal* 78(2):18 . 2014.

ANDRADE, G. R. P. **Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira.** Dissertação (Mestrado Solos e Nutrição de Plantas) Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2010.

ALBANI, A. D, COTIS, G. **Port Hacking Past and present of an estuarine environment.** Sutherland, 2013

ALONGI, D.M. **Present state and future of the world's mangrove forests.** *Environmental Conservation*, v. 29, n.3, p.331–349, 2002.

ALVAREZ V., V.H.; Dias, L.E.; RIBEIRO Jr., E.S.; SOUZA, R.B.; FONSECA, C.A. **Métodos de análises de enxofre em solos e plantas.** Editora UFV, Viçosa, 2001. 131p.

BALTZER, F. **Solution of silica and formation of quartz and smectite in mangrove swamps and adjacent hypersaline marsh environments.** *Proceedings of the International Symposium on Biology and Management of Mangroves*, Univ. Florida, pp. 482–498, 1975.

BALTAZER, F. **La sédimentatio diagenèse précoce sur les côtes à mangrove en aval des massifs ultrabasiques en NouvelleCalédonie,** teses de doutorado, dêtat, Orsay,1980.

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.

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

CAMARGO, O.A. de; 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.** Ed.rev.atual. Campinas: Instituto Agronômico, 77p. *IAC. Boletim técnico*, 106, 2009.

CANFIELD D. E. AND THAMDRUP B. (1994) **The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur.** *Science* 266: 1973-1975.

CELLI, L.; SCHNITZER, M. & NÈGRE, M. **Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by wet chemical method, Fourier-Transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study.** *Soil Sci.*, v 162. p189-197, 1997.

CERRI, C.C. **Alteração e pedogênese em áreas graníticas situadas sob diferentes condições bioclimáticas encontradas no Brasil.** São Paulo, Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade de São Paulo, 241p. 1979.

CESSA, R. M. A, et al. **Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos.** *R. Bras. Ci. Solo*, v 33. p 1153-1162, 2009.

CHAPMAN, A. C., AND L. E. THIRLWELL. **Spectra of phosphorus compounds-I. The infra-red spectra of orthophosphates.** *Spectrochim. Acta* v 20. p 937-947. 1964.

CHEN, P-Y. **Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks.** Indiana: Department of Natural Resources Geological Survey. 67p. (Paper 21) 1977.

COLES, C. A. & YONG, R. N. **Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd.** *Applied Clay Science*, V22 -39 – 45 p, 2002.

CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; CURI, N. & TORRES, T.C.P. **Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente tabuleiros costeiros.** *R. Bras. Ci. Solo*, v 32.p 297-313, 2008.

COSTA, A. B. **Caracterização molecular e isotópica de material orgânico em sedimentos da Baía de Todos os Santos-BA.** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 127p. 2006.

CUNHA, A.M. & FONSECA, O. 1918. **O microplankton das costas meridionais do Brasil.** Memórias do Instituto Oswaldo Cruz. 10(2):99-103.

DING, H. et al. **Authigenic pyrite formation and re-oxidation as an indicator of an unsteady-state redox sedimentary environment: Evidence from the intertidal mangrove sediments of Hainan Island, China.** *Elsevier*, 2012.

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*, p.439- 525, 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de métodos de análise de solo.** Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro. p. 212. 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 3.ed. Brasília, 2013. 353p.

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.

FARMER, V.C., ed. **The infrared spectra of minerals.** London, Mineralogical Society, 1974. 539p.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soils environments.** 2nd ed. Madison: *Soil Science Society of America*, chap. 12, p. 551-634. (SSSA. Book Series, 1) 1989.

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*, v 52, p 106-114, 2004.

FERNANDES, G, F., SOUZA-MOSIMANN, R.M. **Diatomáceas no Sedimento do Manguezal de Itacorubi - Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.** *INSULA Florianópolis* v 23. p 149-215, 1994.

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

FRUEHAUF, S. P. (2005). **Rhizophora mangle (mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na Baixada Santista.** 232 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" pela Universidade de São Paulo. Piracicaba.

GADSDEN, J.A. **Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds.** Chichester, Butterworth, 1975. 277p.

GARRELS R.M. & CHRIST, C.L. **Solutions, Minerals and Equilibria**. Freeman, Cooper & Company, San Francisco, 450pp, 1965.

GOMES, C. F. Argilas. **O que são e para que servem**. Fundação Calouste Gulbenkian, 457 p, 1988.

GONÇALVES, Daniele et al. **Mineralogia de um Latossolo vermelho distrófico submetido a diferentes manejos por 24 anos**. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 32. p. 2647– 2652, 2008.

SAMARCO & PREFEITURA DE GUARAPARI. “**Plano Guarapari 2030**”, 2015.

HAMILTON, L.S., SNEDAKER, S.C. **Handbook for mangrove area management**. United Nations *Environment Programme and East-West Center*, Environment and Policy Institute. 123p. 1984.

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 Verlag, Chap. 4 p 162 – 214, 1995.

HUANG, P.M.; WANG, M.K.; KÄMPF, N.; SCHULZE, D.G. **Aluminum hydroxides**. In: DIXON, J.; WEED, S.B. *Soil mineralogy with environmental applications*. Madison: Soil Science Society of America, 2002. chap. 8, p. 261-290. (SSSA. Book Series, 7).

HUSTEDT, F. **Marine littoral diatoms of Beaufort, North Carolina**, Duke Univ. Mar. Stat. Bull. n.o 6, p. 5-67, est. 1-16. 1955

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo Demográfico 2014. Disponível<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/default_atlas.shtm>. Acesso em: 28 Março. 2016.

IEMA – Concha D’Ostra (2) - **Levantamento Das Informações Básicas: Relatório Parcial - Comissão de Reavaliação da Categoria de Unidade de Conservação Concha D’Ostra**. Coordenação: Luiz Alberto Cheles Ricart, 2004.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: advanced course**. Madison: By author, 1979. 895 p.

JACKSON, M. L., **Soil Chemical Analysis: Advanced Course**. 2nd ed. Parallel Press, University of Wisconsin - Madison Libraries, Madison, Wis, 2005. 895p.

JOLICOEUR, S., P. ILDEFONSE, AND M. BOUCHARD. **Kaolinite and gibbsite weathering of biotite within saprolites and soils of central Virginia.** *Soil Sci. Soc. Am. J.* v 64. p1118–1129. 2000.

JORGENSEN B. B. AND BAK F. **Pathways and Microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark).** *Appl. Environ. Microbiol.* v 57.p 847-856. 1991.

KER, J.C. **Latossolos do Brasil: Uma revisão.** *Geonomos*, v 5. p 17- 40, 1997.

KRISTENSEN, E. et al. **Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: a review.** *Aquatic Botany*, v. 89, p. 201-219, 2008.

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

LOVELOCK, C.E., ELLISON, J. **Vulnerability of mangroves and tidal wetlands of the Great Barrier Reef to climate change.** In: *Climate change and The Great Barrier Reef: A vulnerability assessment.* Great Barrier Reef Marine Park Authority and Australian Greenhouse Office, Australia. p. 237-269, 2007.

MACÍAS, F.V., & G. OJEA. 1980. **La presencia de gibsita en suelos de climas templados: Una revisión de los conocimientos actuales.** *An. Edafol. Agrobiol.* 39:301–341.

MACIEL, N.C. **Alguns aspectos da ecologia do manguezal.** In: CPRH, 1991. **Alternativas de uso e proteção dos manguezais do Nordeste.** Recife, Companhia Pernambucana de Controle da Poluição Ambiental e de Administração de Recursos Hídricos. *Série Publicações Técnicas*, No003, 9-37. 1991.

MADEJOVÀ, J. **FTIR techniques in clay mineral studies.** *Vibrational Spectroscopy*, v. 31, p. 1-10, 2003.

MARIUS, C. LUCAS, J. **Holocene mangrove swamps of West Africa.** *Sedimentology and soils Journal*, 1991.

MARIUS, C.; ARCHANJO, D.; LARQUE, P. **Les sols de mangroves de la baie de Vitoria (Brasil).** *Cahiers ORSTOM. Serie Pedologie, Bondy*, v.23. p. 211-216, 1987.

MARTIN GARCIA, J. M. et al. **Nature of dioctrahedral micas in spanish red soils.** *Clay Minerals*, v. 32. p. 107-122, 1997.

MELLO, J. W. V, PEREZ, D. V. JAIME **Equilíbrio Químico das Reações no Solo.** In: ALLEOI, L. R. F, MELO, V. F (Orgs). *Química e Mineralogia do Solo*, Viçosa, Ed SBCS, 2009.

MICHALOPOULOS P., ALLER R.C., REEDER R.J. **Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds.** *Geology*, v 28(12), p 1095- 1098, 2000.

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. p. 1061–1085, 2004.

MCINTIRE, C.D.; OVERTON, W.S. **Distributional Patterns in Assemblages of Attached Diatoms from Yaquina Stuary, Oregon.** *Ecology*, v 52. p 758-777. 1971.

MIDDLETON, B. A.; MCKEE, K. L. **Degradation of mangrove tissues and implications for peat formation in Belizean island forests.** *Journal of Ecology*, v. 89, p. 818–828, 2001.

MILNES, A.R.; FITZPATRICK, R.W. **Titanium and zirconium minerals** In: DIXON, J.; WEED, S.B. *Minerals in soil environments*. Madison: Soil Science Society of America, chap. 23, p. 1131-1205, 1989.

MOREIRA FILHO, H.; VALENTE-MOREIRA, I. M. & SOUZAMOSIMANN, R M. **Catálogo das Diatomáceas Marinhas e Estuarinas do Estado de Santa Catarina, Brasil.** *Insula. Florianópolis*, v 15. p 33-88. 1985.

MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.** 2nd ed. Oxford: Oxford University Press,. 378 p, 1997.

NASCIMENTO, D.R., Jr. **Minerais pesados das areias praias de Guarapari (ES): Distribuição, proveniência e fatores de risco à saúde.** In: XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA, III Encontro do Quaternário Sulamericano, XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives. Armação dos Búzios – RJ. Anais. 2011.

NÓBREGA, G. N. **Blue Carbon Em Solos De Manguezais Do Semiárido: Importância, Métodos de Quantificação e Emissão de Gases C-Co₂.** Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

OLIVEIRA, A. B.; RIZZO, A. E.; COUTO, E. C. **Assessing decomposition rates of *Rhizophora mangle* and *Laguncularia racemosa* leaves in a tropical mangrove.** *Estuaries and Coasts*, v. 36, p. 1354–1362, 2013.

POPPE, L.J.; COMMEAU, J.A.; LUEPKE, G. **Silt fraction heavy-mineral distributions in a lateritic environment: the rivers and insular shelf of north central Puerto Rico.** *Sedimentary Geology*, Amsterdam, v.195. p.251-268, 1995.

PRADA-GAMERO, R.R. et al. **Mineralogia e físico-química dos solo de mangue do rio Iriri no canal de bertioga (santos, sp).** *R. Bras. Ci. Solo*, v 28. p 233-243, 2004.

PRAKASA, R. M. SWAMY, A. R. S. **Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavira delta.** *Clay Research*, Delhi, v. 6 p .81 – 86, 1987.

PROCOPIAK, L. K., FERNANDES, L. F., MOREIRA-FILHO ,H. **Diatomáceas (Bacillariophyta) marinhas e estuarinas do Paraná, Sul do Brasil: lista de espécies com ênfase em espécies nocivas.** *Biota Neotropica* v6 (n3). 2006.

QUIRK, J.P. **Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use of BET equation.** *Soil Sci.*,v 80. p 423-430, 1955.

RESENDE, M., SANTANA, D.P. **Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para a classificação dos Latossolos.** In: *REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA*,3, 1988, Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: EMBRAPA – SNLCS, SBCS, 1988. p. 225-232. 1988.

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.

RICKARD, D. **The many faces of fool's gold: Pyrite, an iron sulfide, may be worthless to gold miners, but the mineral has great utility in everything from fertilizer to electronics.** *American Scientist*, 2016

RIZNIK, R Z. **Interstitial Diatoms from Two Tidal Flats in Yaquina Estuary, Oregon, U. S. A.** *Bot.Mar.*, Berlin" v 16(3).p 113-138. 1973.

ROUND, F. E. **Biologia das Algas.** Ed. Guanabara, 2º edição, Rio de Janeiro, 263pp, 1983.

RUIZ, H. A. **Dispersão física do solo para análise granulométrica por agitação lenta.** In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. Recife - PE. CD-ROM. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2005.

RUSSELL, J.D.: **Infrared methods.** In: **A hand book of determinative methods in clay mineralogy**, Wilson MJ (Ed.) Blackie and Son Ltd, NY, v 133. p 11-67, 1987.

RUSSELL, J.D. AND FRASER, A.R. (1996) **Infrared methods. Pp. 11 – 67 in: Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods.** (M.J. Wilson, editor). Chapman & Hall, London.

SANTOS, J. P. **Determinação do teor de ilita em argilominerais interestratificados a partir da análise do potássio total.** *Sitientibus*, v 18, p 127-141, 1998.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezais brasileiros.** 1991. 42 p. Tese (Livre-Docência)- Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SNYDER, G.H. **Development of a silicon soil test for Histosolgrown rice**. Belle Glade, Univ. Florida, 1991. (EREC Res. Report.)

SOUBIÉS, F., SOKOLONSKI, H. H, ANDRY, P. Evolução pedológica e geoquímica das formações supeificiais do Vale do Paramirim- BA. Brasília: CNPq, 1983 16 p.

SOUZA JÚNIOR, V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; GARCIA-GONZALÉZ, M.T.; OTERO, X.L.; MACÍAS, F. **Soil Mineralogy of Mangrove Forests from the State of São Paulo**, Southeastern Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 72, p. 848- 857, 2008.

SOUZA-SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, EDUSP, 1989. 1089p.

SPALDING, M., F. BLASCO & C. D. FIELD. **World mangrove atlas**: 1-178. *The International Society for Mangrove Ecosystems*, Okinawa. 1997.

UEHARA, G., GILLMAN, G.P., 1972. **The Mineralogy, Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays**. *Westview Tropical Agricultural Series*, v. 4. Westview Press, Colorado

VANNUCCI, M.– **O manguezal e nós: uma síntese de percepções** - Edusp -SP, 235p. 1999.

VIJARNESOM, P. **Characterization, genesis, classification and agricultural potential of peat and saline/** (Ed.) *Soil Micromorphology*. Elsevier, Amsterdam pp 401-409. Wageningen, V – I, p 28-65, 1985.

WADA, H., SEISUWAN, B. **The process of pyrite formation in mangrove soils**. In: Dorst, H. (Ed.), *Selected Papers of the Dakar Symposium on Acid Sulphate Soils*, Wagening. ILRI, Netherlands, p. 24, 37. 1986.

White R.E.,. **Introduction to the Principles and Practice of Soil Science**. *Blackwell Scientific Publ. Inc.* 1987

WHITTIG, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-Ray Diffraction Techniques. In: KLUTE, A. (Ed.) **Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and mineralogical methods**. Soil Science Society of America, Madison, p. 331-359, 1986.

WOLT, J.D. **Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture**. New York: John Wiley,1994.

YEOMANS, J.M.; BREMNER, J.C.**A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil**.*Commun.Soil Sci. Plant Anal.* v. 19, p. 1467–1476, 1988.

YONG, R.N., MOHANED, A.M.O., WARKENTIN, B.P... **Principles of Contaminant Transport in Soils**. *Elsevier*, New York. 1992.

CAPÍTULO 2

Fósforo como indicador de atuação antrópica em manguezal de Guarapari-ES.

Phosphorus as anthropic action indicator in mangrove Guarapari-ES.

Resumo

Os manguezais são formados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde ocorre o encontro das águas dos rios com a água do mar. Dominados por espécies vegetais típicas, adaptadas a um substrato periodicamente inundado pelas marés, com grandes variações de salinidade. Os manguezais são compostos pelas únicas halófitas lenhosas que habitam a região entre a terra e o mar. Estes ambientes têm sido utilizados tradicionalmente como fonte de alimento, combustível, madeira e medicamentos, sendo importantes para a manutenção de comunidades cujas economias se baseiam no uso destes recursos. O lançamento de esgoto *in natura* é um dos principais impactos nos manguezais, consequência do processo de expansão urbana sem planejamento em regiões costeiras. Essa pesquisa buscou avaliar o elemento fósforo como estratificador ambiental em manguezais, demonstrando que o mesmo pode ser um bom indicador de alterações ambientais provocadas por atividades humanas. A pesquisa foi realizada na Reserva de Desenvolvimento Sustentável Concha D' Ostras (RDS), que tem como objetivo proteger os manguezais do estuário da Baía de Guarapari - ES, importante zona de reprodução de diversas espécies de crustáceos e peixes e, ao mesmo tempo, garantir o uso sustentável destes recursos naturais pela população tradicional residente no local. Foram amostrados 12 setores dentro da RDS, compreendendo áreas de *Rhizophora*, *Avicennia*, *Laguncularia*, Apicuns, Restingas, Tabuleiros Costeiros e Depósitos Tecnogênicos. Foram realizadas análises químicas de rotina, digestão ácida, segundo EPA 3051, para quantificação de cálcio, ferro, alumínio e fósforo, além da análise granulométrica do solo. O tratamento estatístico através de análises multivariadas distinguiu áreas naturais e áreas com provável fósforo anômalo ao ambiente, proveniente de atividades antrópicas.

Palavras-Chave: Ecossistema Estuarino, RDS Concha D'Ostra, Planície Costeira, Contaminação Ambiental, Guarapari.

1. Introdução

O manguezal é um ecossistema costeiro, de transição entre o ambiente terrestre e marinho, característico de regiões tropicais e subtropicais e está sujeito ao regime de marés. Constituí-se de espécies vegetais lenhosas típicas (angiospermas), além de micro e macroalgas (criptógamas), adaptadas à flutuação de salinidade e caracterizadas por colonizarem sedimentos predominantemente lodosos, com baixos teores de oxigênio (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

Os primeiros manguezais surgiram na região Indo-Pacífica há 60 milhões de anos, no Cretáceo, relacionados à origem das planícies sedimentares costeiras (LACERDA, 1984). A umidade e o calor dos trópicos apresentam condições ideais para o seu desenvolvimento em conjunto com altas amplitudes de marés e suprimento adequado de água doce e de nutrientes. A área coberta por florestas de mangue do mundo situa-se entre 14 a 15 milhões de hectares, sendo a Malásia, Índia, Brasil, Venezuela, Nigéria e Senegal os países onde se concentram as maiores florestas (ODUM et al., 1982). No Brasil, as florestas de manguezal distribuem-se ao longo de 6.800 km de costa, do rio Oiapoque, Amapá (latitude 4° 30' N), à Praia do Sonho, Santa Catarina (latitude 28° 53' S). Estimativas mais recentes sobre a área total de mangues do Brasil variam de 1,01 a 1,38 milhões de hectares (VANNUCCI, 1999).

Os manguezais desempenham importante papel ecológico, social e econômico. Eles são responsáveis pela manutenção de ambientes localizados fora de seus limites (SCHAEFFER-NOVELLI, 1993), pois são berçários para inúmeras espécies animais associadas a outros ecossistemas, além de exportarem carbono orgânico dissolvido para o mar. Sua fauna e flora se constituem em fontes de alimento e subsistência para as populações ribeirinhas, além de oferecerem recursos geradores de divisas para o país (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000), como o extrativismo vegetal e animal, pesca, maricultura e turismo.

Os manguezais constituem locais de reprodução de diversas espécies de água doce e salgada; possuem espécies vegetais e animais típicos, como as plantas dos gêneros *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia* (WALTERS et al., 2008). Esses ambientes também

realizam o papel de produtor e exportador de nutrientes para o mar, sobretudo pelos movimentos das marés, além de constituírem um dos principais responsáveis pela estabilidade da geomorfologia costeira e da manutenção de amplos recursos pesqueiros (KRAUSS et al., 2008).

Os solos de manguezais são relativamente pouco estudados. Eles apresentam processos pedobiogeoquímicos específicos de formação. Esses processos estão relacionados às condições de alagamento permanente aos quais os manguezais estão submetidos, o que acarreta na decomposição anaeróbia da matéria orgânica e o seu acúmulo gradativo (ALONGI et al., 2001), além de ambiente extremamente salino.

A inundação é responsável por importantes alterações físico-químicas nestes solos, como, a queda do potencial redox e o aumento dos valores de pH que acarretam alterações significativas no equilíbrio de minerais e dinâmica de elementos como o ferro, o enxofre e fósforo (PONNAMPERUMA, 1972).

Dentre os ambientes sedimentares estuarinos, as planícies de intermaré lamosas são consideradas os maiores reservatórios de P (FLINDT et al., 1997, COELHO et al., 2004, LILLEBO et al., 2004). Esses tipos de sedimentos expostos à atmosfera têm mostrado maior capacidade de sorção de fosfatos do que sedimentos de ambientes sempre submersos (LILLEBO et al., 2004). Os rios representam a principal fonte de fósforo (P) para os oceanos por meio dos estuários, local onde a maioria das transformações químicas e biológicas de P ocorrem (FROELICH et al., 1982, CONLEY et al., 1995).

Além das fontes naturais, atualmente os ambientes costeiros têm recebido aportes de P devido às atividades antrópicas. Esse aporte chega a ser 10 a 100 vezes maiores do que no período pré-industrial (CARACO et al., 1993). A expansão de áreas urbanas para habitação, indústria, portos, barragem de rios, desenvolvimento turístico e agropecuário, incluindo a aquicultura, representam as atividades antrópicas que mais alteram os manguezais (KJERFVE & LACERDA, 1993).

O lançamento de esgoto é um dos principais impactantes desse ecossistema. No Brasil, os esgotos domésticos possuem concentração de fósforo da ordem de 4 a 50 mg/L, a partir de uma produção diária de 1 a 3 g por pessoa. A contribuição per capita diária de fósforo nos esgotos domésticos é de 0,7 a 2,5 g e a concentração típica desse nutriente

situa-se na faixa de 4 a 15 mg/L (QUEVEDO & PAGANINI, 2011). Segundo dados do IDAM (Índice de Desenvolvimento da Atividade de Maricultura), o município de Guarapari apresenta valores para indicador de esgoto abaixo da média do Estado (0,6308) ficando em 13º no ranking estadual, sendo classificado como vulnerável à contaminação por esgoto. Poucos estudos têm sido feitos a cerca dos efeitos da disposição destes efluentes nesses ecossistemas (FERREIRA, 2002). O esgoto doméstico possui nitrogênio e o fósforo, que lançados in natura nos corpos d'água podem ocasionar uma série de problemas, devido a qualidade e a oxigenação da água cai drasticamente, dentre eles a eutrofização, que leva a uma série de desequilíbrios ambientais graves (PROSAB5, 2009).

Trabalhos utilizando o P do solo como indicador de poluição ainda são escassos, muito tem se produzido em relação o P como indicador de poluição de corpos d'água. Porém alguns trabalhos abordam a atuação antrópica a partir da avaliação do teor total de P em sedimentos (DIAS, 2005, BORGES, 2006, PELLEGRINI et al., 2008, CAZATI, 2010,). Não existem Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para solos em estuários, incluindo valores de P. Alguns trabalhos propõem valores orientadores para sedimentos, como os índices propostos por Zhang (2008) em que ambientes com concentrações de Pt nos sedimentos abaixo 500 ppm podem ser considerados não poluídos, valores de Pt entre 500 e 1300 ppm são moderadamente poluídos e acima de 1300 ppm o ambiente estaria altamente poluído. Em termos legislativos para sedimentos a serem dragados a resolução do CONAMA 344/2004 estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação de material a ser dragado, ficando estabelecido a concentração de 2000 ppm como ponto alarmante.

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o fósforo como elemento marcador de alterações ambientais de origem antrópica em manguezais da Reserva de Desenvolvimento Sustentável (RDS) Concha D'Ostra, Guarapari-ES. Busca-se também associar a distribuição desse elemento químico com as características químicas e físicas do solo indicando sua origem - natural ou antrópica.

2. Material e métodos

2.1. RDS Concha D' Ostra

A pesquisa foi realizada na Reserva de Desenvolvimento Sustentável (RDS) Concha D'Ostras, localizada no município de Guarapari-ES (Figura 01). Essa reserva envolve a Baía de Guarapari abrangendo terrenos de Marinha do Brasil, faixas de terras adjacentes às margens dos canais da baía, os manguezais do Lameirão, do Córrego do Lameirão, de Concha D'Ostra e dos rios Aldeia Velha (Machina) e Jabuti, compreendendo uma área de 929 ha (IEMA, 2004). A vegetação de manguezal da RDS é composta de *Rhizophora* (Mangue Vermelho), *Laguncularia* (Mangue Branco) e *Avicenia* (Mangue Preto).

Guarapari possui uma população residente de 119.802 habitantes (IBGE, 2014). Durante a alta temporada, no entanto, sua população chega a mais de 1 milhão de pessoas, por conta do turismo (GUARAPARI 2030, 2015). A pressão antrópica gerada pela população residente e flutuante impactam especialmente os manguezais, com lançamento de esgoto, desmatamento, deposição de lixo e ampliação do aterro dos manguezais, formando os chamados Depósitos Tecnogênicos, onde se desenvolvem os Antropossolos (Tecnossolos).

Depósitos Tecnogênicos são acumulações de material de variadas formas, tamanhos e composições, resultantes do descarte das atividades humanas, os quais adicionados ao ambiente alteram a dinâmica do mesmo (MACHADO, 2012). O conceito de Antropossolo utilizado na pesquisa tem como base o documento 101 da Embrapa (CURCIO et al., 2004), que destaca que os Antropossolos são formados exclusivamente por ação direta do agente antrópico, ao qual é constituído por uma ou mais camadas antrópicas compostas de materiais orgânicos ou minerais e com espessura mínima de 40 cm.

Associados aos manguezais ainda são encontradas Floresta Ombrófila Densa, nos tabuleiros costeiros, Floresta não Inundada de Restinga; e estreitamente ligados aos manguezais estão os apicuns. Os apicuns corresponde à áreas geralmente arenosas, hipersalinas, ensolarada, e normalmente ocorre na porção mais interna do manguezal, na interface médio-supralitoral. Seu limite é estabelecido pelo nível médio das preamares equinociais (PROST, 2001).

2.2. Amostragem dos solos

Os solos foram coletados em 12 setores (sítios de coleta) indicados na Figura 01, selecionados levando em consideração aspectos relacionados à vegetação, características geomorfológicas e proximidade com áreas urbanas, com estas apresentando diferentes graus de contaminação por esgoto, aspecto que foi avaliado visualmente, tendo em conta as dimensões do esgotamento doméstico e a sua vazão.

A coleta de solo foi realizada em quadrantes de 50 m por 50 m na área central de cada ambiente amostral, conforme Rocha et al. (2012). Dentro de cada quadrante foram feitas três coletas de solos na profundidade de 0-20 cm. Cada amostra coletada foi analisada separadamente. Foi utilizado trado Napoleão (tubo cilíndrico de inox semiaberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento), evitando assim a contaminação das amostras, devido à oxidação do trado.

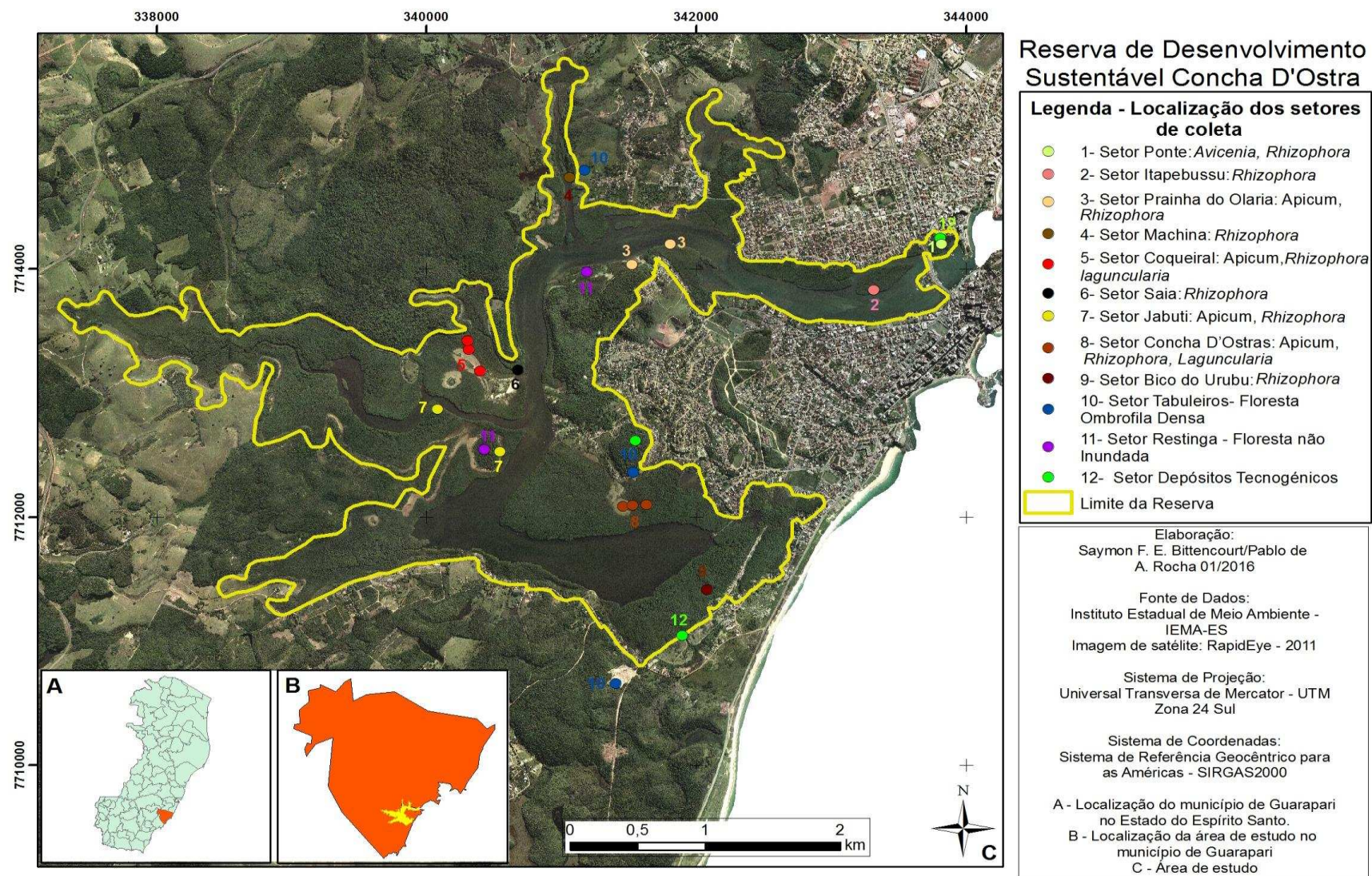


Figura 01 - Delimitação da RDS Concha D'Ostra, município de Guarapari -ES, com os respectivos pontos de coleta. Imagem Ikonos II e limite da reserva cedido pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente (IEMA – ES).

Os setores de coleta foram: 1 - Ponte (Figura 02); 2 - Itapebussu (Figura 03); 3 - Prainha do Olaria (Figura 04); 4 - Machina (Figura 05); 5 - Coqueiral (Figura 06); 6 - Saia; 7 - Jabuti (Figuras 07 e 08); 8 - Concha D'Ostras (Figura 09); 9 - Bico do Urubu (Figura 10); 10 - Tabuleiros (Figura 05); 11 - Restinga (Figura 07); 12 - Depósitos Tecnogênicos (Figuras 02 e 10).



Figura 02- Setor Ponte, com grande deposição de esgoto., onde foi coletado um dos Antropossolos e solos em *Rhizophora* e *Avicennia*.



Figura 03- Setor Itapebussu, área insular de *Rhizophora*, localizada na entrada do canal principal.



Figura 04- Setor Pr. Olaria, área de apicum, em meio urbano, próximo a um pequeno lançamento de esgoto. Encosta terciária próxima.



Figura 05- Setor Machina, rio com controle estrutural, *Rhizophora* nas margens circundado por Encostas terciárias.



Figura 06- Setor Coqueiral, área mais bem preservada de apicum, *Laguncularia*, *Rhizophora* e floresta ombrófila densa.



Figura 07- Setor Jabuti, área de apicum com vegetação, bem preservado, transicionando para FNI de restinga.



Figura 08- Setor Jabuti, área bem preservada, *Rhizophora* com maior desenvolvimento estrutural e com presença marcante de bivalves nas raízes



Figura 9- Setor C. D' Ostras, área bem preservada, O apicum é bordado por *Laguncularia*, que são circundadas por *Rhizophora* mais altas.



Figura 10- Setor B. Urubu, área de *Rhizophora*, próximas a um antigo lixão que foi aterrado com bota-fora e material saprolítico.

2.3. Propriedades físicas e químicas dos solos

Como os solos de manguezais são ricos em matéria orgânica (MO) e sais solúveis, amostras selecionadas passaram por dois pré-tratamentos para a remoção destes compostos. Foi utilizado hipoclorito de sódio 6% para oxidar a MO e álcool etílico (C_2H_5OH) a 60% para remoção do excesso de sais.

A granulometria foi realizada em amostras livres de sais e matéria orgânica, conforme Embrapa (2011), porém, com uso de agitação lenta conforme indicações de Ruiz (2005 a-b). A proporção de material grosseiro foi determinada gravimetricamente pela diferença de peso entre a amostra total e a TFSA.

Com amostras de TFSA foram realizadas medições de área superficial específica (ASE), para tal foi utilizado o método de vapor d'água segundo Quirk (1955).

O fósforo disponível (P_{meh}) foi determinado conforme procedimentos indicados por Embrapa (2011). Já o fósforo remanescente (P_{rem}) foi extraído segundo indicações de Alvarez e Fonseca (1990) e determinado segundo Murphy e Riley (1962). Em ambos os procedimentos, foram realizadas previamente as lixiviações do excesso de sais.

Procedeu-se o fracionamento do fósforo em que o fósforo inorgânico (P_{inorg}) foi extraído por agitação e centrifugação com solução de HCl 1 mol/L seguindo o protocolo empregado pela European Commission adaptado por Burrus (1990). Posteriormente, os extratos foram analisados via espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP-OES) (Marca Perkin Elmer – Modelo Optima 8300 DV). Os teores de fósforo orgânico (P_{org}) foram obtidos pela diferença entre o fósforo total, extraído seguindo método USEPA SW-3051 A, e o teores de P_{inorg} .

Para os solos de manguezal, os teores de matéria orgânica do solo (M.O.S) foram determinados pelo método termogravimétrico, conforme Nóbrega (2013). Para os solos de apicum, Tabuleiros (floresta ombrófila densa), floresta não inundada (FNI) de restinga e antropossolos (Tecnossolos) os teores de M.O.S foram determinados a partir dos teores de carbono orgânico do solo, segundo Yeomans & Bremner (1988).

Foram realizadas ainda medições de Eh e pH em campo, nas áreas de manguezais, utilizando aparelhos portáteis da marca Hanna modelo HI 98121.

2.4. Análises geoquímicas dos solos

Os teores de fósforo total (P_{3051}), cálcio e ferro, foram determinados seguindo método USEPA SW-3051 A. Posteriormente, os extratos das digestões foram analisados via espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP-OES), marca Perkin Elmer – Modelo Optima 8300 DV. Para validação dos métodos empregados foram utilizadas amostras de referência Nist 2711a e Nist 2709a. A avaliação da calibração do aparelho para os elementos de interesse foi realizada a partir de cinco checks e cinco spikes durante a condução da análise.

O resultado do controle analítico, realizado através das amostras checks, spikes e amostras de referência, está apresentado na Tabela 01.

Tabela 01- Coeficiente de variação dos spikes realizados durante procedimento de análise no ICP-OES, referente aos elementos químicos avaliados e ao gás utilizado no aparelho. Teores de recuperação dos elementos químicos analisados nas respectivas amostras de referência.

Elemento analisado	CV*dos Spikes	Nist 2711a**		Nist 2709a**	
		Teores obtidos (µg/g) e o C.V	Teores certificados (µg/g)	Teores obtidos (µg/g) e o C.V	Teores certificados (µg/g)
Fósforo	1.39%	613.80	842	510.94	688
		633.94		546.23	
		650.35		543.08	
		CV: 2.85%		CV: 3.66%	
Ferro	2.88%	17318.83	15000	23594.49	24000
		17970.48		23645.78	
		17647.57		21290.51	
		CV: 1.84%		CV: 5.88%	
Cálcio	2.39%	14273.21	14000	12998.92	12000
		14726.45		12172.56	
		14311.55		13095.45	
		CV: 1.74%		CV: 3.97%	
Alumínio	2.46%	15478.24	13200	18899.52	16000
		16053.46		16886.79	
		15799.04		17892.67	
		CV: 1.82%		CV: 5.62%	
Argônio	1.89%				

*Coeficiente de Variação ** Amostras de Referência

Para demonstrar que a calibração do aparelho manteve-se durante a corrida analítica, foram realizados cinco checks durante a análise, com concentração conhecida dos elementos analisados, a recuperação desses valores sempre esteve próxima a 100%. Esse procedimento é rotineiramente utilizado no laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica do Departamento de Solos - UFV. Adicionalmente, foram realizados cinco checks e spikes do Argônio - gás utilizado para a realização das análises - de modo a verificar a sua estabilidade. Conforme dados apresentados na Tabela 01, os coeficientes de variação dos spikes foram considerados satisfatórios.

As taxas médias de recuperação para fósforo, ferro, cálcio e alumínio na amostra SRM 2711a foram de 75%, 117%, 103% e 119%, respectivamente. Na amostra SRM 2709a, as médias de recuperação foram respectivamente de 77%, 106%, 95% e 111%. Esses valores estão dentro da faixa recomendada para os elementos estudados, sendo, portanto, resultados satisfatórios (Tabela 01).

A precisão da análise foi avaliada através do coeficiente de variação entre as repetições das amostras de referência. As amostras de referência foram analisadas em diferentes baterias, sendo utilizado um total de seis amostras de referência, três de cada padrão Nist. Os coeficientes de variação foram satisfatórios, demonstrando eficiente repetitividade e reprodutividade das análises (Tabela 01).

2.5. Análise estatística

Os dados das análises físicas e químicas dos solos foram transformados logaritmicamente e normalizados. Foram feitas análises estatísticas univariada e multivariada no programa MetaboAnalyst (XIA et al., 2015). Para análises univariada de correlação, foi utilizada a medida da distância de Pearson r e para análise multivariada foi utilizada a análise de componentes principais (PCA).

3. Resultados e discussão

3.1. Aspectos dos setores analisados

Os setores analisados apresentaram grande diversidade fisiográfica entre si, sobretudo em relação à vegetação, relevo e dinâmica de marés locais. Além disso, os setores

analisados apresentaram diferentes graus de contaminação, devido à proximidade das fontes de esgotamento sanitários. A RDS é composta por cinco ambientes distintos: manguezais, apicuns, restingas (nas planícies quaternárias), florestas ombrófila densa (terrenos terciários) e depósitos tecnogênicos sobre planícies quaternárias. Em termos vegetacionais, a planície quaternária é composta por espécies típicas de manguezal (*Rizophora*, *Laguncularia* e *Aviceneae*), fragmentos de FNI de restinga, espécies herbáceas e pequenos bolsões de *Laguncularia* nos apicuns (pioneiras). A região do entorno dos manguezais e restingas é composta por terrenos terciários e depósitos tecnogênicos, ambos recobertos por florestas ombrófila densa e pastagem (Tabela 02).

Tabela 02 – Localização dos setores de coleta com a descrição de seus aspectos naturais e situação quanto ao lançamento de esgotos

Setor*	Localização	Vegetação	Unidade Geomorfológica	Lançamento de Esgoto	Proximidade (m)	
					Da linha de praia	Da entrada do canal
Setor Ponte (1)	Bairro Muquiçaba	Avicennia e Rhizophora	Planície costeira quaternária arenosa	Intenso	200	287
Setor Itapebussu (2)	Bairro Itapebussu.	Rhizophora	Planície costeira quaternária arenosa insular	Moderado	810	810
Setor Pr. Olaria (3)	Bairro Prainha do Olaria	Rhizophora e Apicum	Planície costeira quaternária arenosa	Pequeno	2090	2303
Setor Machina (4)	Bairro Camurugi	Rhizophora	Planície costeira quaternária siltosa, inserida em falha do Embasamento Cristalino	Ausente	3090	3933
Setor Saia (5)	Setor sem habitação	Rhizophora	Planície costeira quaternária argilosa	Ausente	2983	4263
Setor Coqueiral (6)	Setor sem habitação	Laguncularia, Rhizophora e Apicum	Planície costeira quaternária arenosa	Ausente	3398	4960
Setor Jabuti (7)	Área rural	Rhizophora e Apicum	Planície costeira quaternária argilosa e arenosa	Ausente	3507	5428
Setor Concha D'Ostra (8)	Bairro Concha D'Ostra	Laguncularia, Rhizophora e Apicum	Planície costeira quaternária argilosa e arenosa	Pequeno	1590	6218
Setor Bico do Urubu (9)	Área de invasão/Bairro Kubicheque	Rhizophora	Planície costeira quaternária argilosa	Moderado	752	7649
Setor Tabuleiros (10)	Bairros Camurugi, Concha D'Ostra e Lameirão	Florestas ombrófila densa	Os depósitos terciários	Ausente	n.d	n.d
Setor Restinga (11)	Área rural	Floresta não inundada de Restinga	Planície costeira quaternária arenosa	Ausente	n.d	n.d
Setor Depósitos Tecnogênicos (12)	Área de invasão/ Bairro Kubicheque e Bairro Muquiçaba	Florestas ombrófila densa e pastagem	Depósitos tecnogênicos	Ausente	n.d	n.d

*Localização no mapa

Os setores Ponte, Itapebussu e Prainha do Olaria, por se localizarem nas proximidades da entrada do canal da Baía de Guarapari (Tabela 02), estão sujeitos à influência da maré em níveis energéticos mais elevados. Nesse ambiente prevalece a deposição de partículas mais grossas, formando ambientes mais arenosos (Tabela 03). De modo geral, quanto maior a distância da entrada do canal, menor a proporção de partículas grossas no solo, haja visto o decréscimo da capacidade da maré em transportar material de maior granulometria. Adicionalmente, as áreas mais interioranas na baía sofrem também aportes fluviais advindos de sedimentos continentais finos, comportamento descrito por Suguio & Martin (1978) para os manguezais paulistas. Por isso foram observados setores essencialmente lamosos (silte e argila), como os Setores Machina, Jabuti, Bico do Urubu, Saia e Concha D'Ostra (Tabela 03).

Os apicuns representam ambientes de exceção ao comportamento descrito acima. Constituem ambientes essencialmente arenosos, característica advinda da atuação pretérita da dinâmica de maré. Sua gênese relaciona-se à ação deposicional coluvial de material terciário do entorno, associada à retirada seletiva e cumulativa de partículas finas pela maré (UCHA, 2004).

Os terrenos terciários contribuem diretamente para a gênese dos apicuns, como já ressaltado. Entretanto, essas áreas circundam toda a Baía de Guarapari, representando fontes diretas de partículas sólidas e produtos em solução para todos os ambientes da RDS. Na RDS esses terrenos apresentam-se em baixadas, em forma tabulares e com maior frequência, em formas de colinas (Figura 05), onde são registradas diferentes fases deposicionais terciária, que com certa frequência e encontram sobre rochas do embasamento cristalino sãs e intemperizadas.

As restingas na RDS possuem fitofisionomia arbórea, representada pelas florestas não inundadas de restinga. Estão sobre terreno arenoso, topograficamente mais elevado que os apicuns e não sofrem inundações pelas marés. Os produtos em solução aos seus solos são facilmente lixiviados para as áreas adjacentes, apicuns e manguezais, devido principalmente a granulometria arenosa do solo de seu terreno e ao regime pluviométrico das regiões litorâneas úmidas.

Por fim, os depósitos tecnogênicos são áreas quaternárias (manguezais) soterradas por resíduos de atividades humanas e aterros compostos por lixo e/ou material saprolitizado. Esses locais não sofrem inundação pela maré, esta vai atingir a base desses depósitos.

3.2. Solos dos manguezais e áreas adjacentes

Os solos da RDS podem ser divididos em solos hidromórficos e não-hidromórficos. O primeiro grupo - sujeito à inundação diária - compreende os solos dos manguezais e apicuns. O segundo grupo corresponde aos solos de floresta de tabuleiro, restinga e depósitos tecnogênicos.

De maneira geral, os solos hidromórficos da RDS possuem pH ligeiramente alcalino, devido ao constante aporte de sais solúveis pelo mar. Há predominância de granulometria arenosa em apicuns e em manguezais próximos da entrada do canal da baía. Por outro lado, os solos de manguezal em áreas interioranas da baía apresentam granulometria majoritariamente siltosa/argilosa. Os manguezais são ambientes de alta capacidade de acumulação de matéria orgânica e as máximas acumulações se dão nos ambientes com as maiores proporções de silte e/ou argila. Os solos de manguezais na RDS são compostos de associações de Gleissolos Tiomórficos e Organossolos Tiomórficos. Já os apicuns possuem baixíssimos teores matéria orgânica, por se tratarem de áreas desprovidas de cobertura vegetal, além de serem em sua maior parte terrenos hipersalinos e arenosos, compostos por Neossolos Quartzarênicos e Gleissolos Sálícos, que dominam essas áreas (Tabela 03).

Os solos dos tabuleiros, restinga e depósitos tecnogênicos - solos não hidromórficos - representam os solos do entorno do manguezal, sendo fontes potenciais de aporte de sedimentos às áreas de manguezal. São solos mais ácidos, acumulam menores teores de matéria orgânica e apresentam variação granulométrica relacionada a características específicas de cada ambiente (Tabela 03). Os solos dos tabuleiros são predominantemente formados por Latossolos Amarelos, as restingas apresentam associações de Neossolos Quartzarênicos e Espodossolos Humilúvicos e por fim os depósitos tecnogênicos, compostos por Antropossolos Lixícos (CURCIO et al., 2004)

Tabela 03- Setores de coleta das amostras de solos na RDS Concha D'Ostra com os respectivos teores dos elementos químicos e aspectos físicos analisados

Setor	P ₃₀₅₁ µg/g	P _{rem} mg/L	P _{meh} mg/dm ³	ASE* m ² /g	Ca ¹ µg/g	Fe ¹ µg/g	Al ¹ µg/g	M.O.S dag/kg	F.Grossa ² kg/kg	F.Fina ³ kg/kg	pH	Eh
Setor Ponte												
<i>Rhizophora</i>	381,60	31,90	81,73	4,85	1405,62	10372,87	12076,39	5,47	0,80	0,20	6,87	-
<i>Avicennia</i>	586,48	30,03	110,63	4,46	1063,81	12320,31	13599,48	3,99	0,83	0,17	6,49	-
Setor Itapebussu												
<i>Rhizophora</i>	84,53	31,17	7,50	6,83	923,59	7099,93	6488,56	6,16	0,86	0,14	6,94	-
Setor Pr. Olaria												
<i>Rhizophora</i>	64,48	35,17	7,07	5,92	691,19	5467,03	5051,00	6,93	0,88	0,12	6,74	-
Apicun	76,76	38,63	5,60	1,75	444,35	6787,99	8422,05	1,10	0,89	0,11	6,63	-
Setor Machina												
<i>Rhizophora</i>	448,53	15,77	15,53	21,0	2049,94	23645,08	35154,40	15,28	0,55	0,45	7,08	-
Setor Saia												
<i>Rhizophora</i>	373,57	19,03	19,63	23,4	2496,13	24638,71	20401,44	23,88	0,54	0,46	7,11	-
Setor Coqueiral												
<i>Rhizophora</i>	56,53	33,90	7,80	7,32	782,78	6372,82	5118,14	6,85	0,89	0,11	7,00	-
<i>Laguncularia</i>	32,79	38,57	7,00	4,24	544,81	3568,40	4198,76	4,05	0,84	0,16	6,96	-
Apicum	6,59	52,23	4,17	2,55	409,85	2003,67	2306,69	0,91	0,95	0,05	6,83	-
Setor Jabuti												
<i>Rhizophora</i>	708,96	22,53	27,30	37,2	5021,41	34208,51	29395,78	21,51	0,23	0,78	7,09	-
Apicum	30,54	51,17	4,60	3,43	421,72	2847,38	4081,96	1,68	0,90	0,10	6,10	-
Setor Concha D'Ostra												
<i>Rhizophora</i>	413,76	16,13	8,77	55,26	4528,15	21614,01	21933,76	29,90	0,29	0,71	6,99	-
<i>Laguncularia</i>	60,13	31,73	8,30	7,56	1100,02	6987,89	8449,54	5,99	0,84	0,16	7,05	-
Apicum	8,59	47,23	4,60	2,01	910,61	5161,11	3652,54	0,90	0,94	0,06	6,67	-
Setor Bico do Urubu												
<i>Rhizophora</i>	386,14	16,70	62,67	46,71	1923,27	20317,59	9956,94	25,40	0,12	0,86	7,03	-
Setor Tabuleiros												
Encosta	230,50	33,72	9,20	14,63	329,34	23395,69	17463,20	4,95	0,46	0,54	4,95	+
Setor Restinga												
Floresta não Inundada	63,32	28,63	5,83	7,45	327,17	3504,39	5193,97	5,58	0,88	0,13	5,35	+
Setor Depósitos Técnicos												
Antropossolos	450,00	32,87	64,13	25,32	3066,06	16740,97	15563,45	4,08	0,70	0,30	5,80	+

1- Extração feita pelo método EPA 3051 * Área superficial específica. 2 –F.Grossa – Fração Grossa (Areia Grossa+Areia Fina). 3- F.Fina-Fração Fina (Silte+Argila)

3.3. Teores de fósforo e propriedades físico-químicas associadas

Os teores de fósforo total (P_{3051}) tiveram grande variação entre os ambientes de manguezais amostrados na RDS, apresentando coeficiente de variação de 95,48 %. Os valores de P_{T3051} encontrados variaram de 5,96 a 708,96 $\mu\text{g/g}$ (Tabela 03). Segundo Alongi (1992), o conteúdo total de P em sedimentos de manguezal parece ter um patamar máximo de até 1600 $\mu\text{g/g}$. Os valores de P_{3051} encontradas nas áreas de manguezal da RDS são muito próximos aos encontrados em outros trabalhos em diversas localidades do mundo. Hesse (1962) encontrou em bosque de *Rhizophora* em Serra Leoa valores na ordem de 553 $\mu\text{g/g}$ de P total; Cruz (2009), pesquisando a biogeoquímica de sedimentos lamosos no manguezal de Bragança (PA) e sua influência no padrão de distribuição da vegetação, quantificou valores médios de 700 $\mu\text{g/g}$ de P total em áreas de *Rhizophora*, 530 $\mu\text{g/g}$ em áreas de *Avicennia*, 610 $\mu\text{g/g}$ em *Avicennia* de Bosque misto e 630 $\mu\text{g/g}$ em *Rhizophora* de Bosque Misto. Os manguezais de Sundarban, um dos maiores manguezais arbóreos do mundo formados no delta dos rios Ganges, Bramaputra e Meghana na Baía de Bengala – Bangladesh, foram estudados por Ramanathan (2008), e apresentaram teores médios de 804 $\mu\text{g/g}$ de P total; Chauhan (2008), trabalhando a ecologia de manguezais da costa leste da Índia, encontrou teores de P total variando de 300-536 $\mu\text{g/g}$.

A análise de correlação entre os elementos físico-químicos analisados mostrou uma grande afinidade entre P e fração fina, indicando que a grande proporção de material fino (silte + argila) desses solos é determinante para a retenção e disponibilidade de P no ambiente em análise. Além disso, essa característica se refletiu no comportamento de outras propriedades físico-químicas desses solos, já que os teores de Ca, Fe, Al e MOS também foram altamente correlacionados à proporção de material fino, como mostra a Figura 11. O P também apresentou correlação positiva com Ca, Fe, Al e MOS e estes apresentaram correlação positiva entre si (Figura 11). O Prem e a fração grosseira apresentaram correlação positiva entre si e negativa com os atributos do solo mencionados acima.

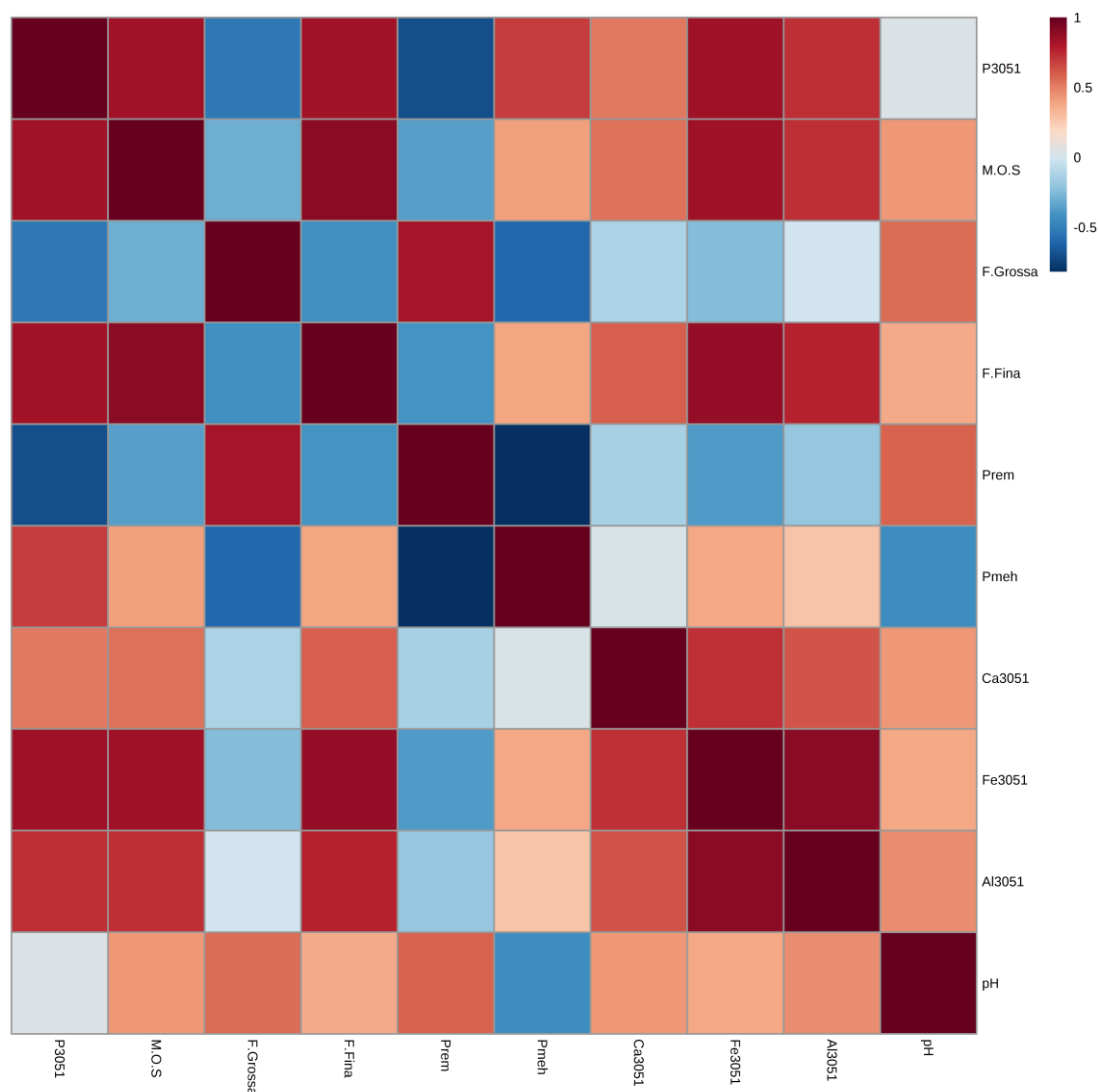


Figura 11- Análise univariada de Correlação determinando aspectos físico-químicos correlacionados com o fósforo. Obs: 3051 - Extração feita pelo método EPA 3051. F.Fina – Fração Silte+Argila, F.Grossa – Areia Grossa +Areia Fina. M.O.S – Matéria Orgânica do Solo.

As afinidades de P_{3051} com elementos como M.O.S, Fe, Ca e Al, são descritas por diversos autores que estudam ambientes hidromórficos. Boto & Wellington (1984) indicam que os principais “reservatórios” de fósforo em manguezais são a matéria orgânica e a ligação com sais e óxidos (Fe e Al).

Solos de manguezais contêm elevada proporção de P_{Org} devido a, geralmente, apresentarem elevado teor de matéria orgânica (BOTO, 1988). Os elevados teores de M.O.S em ambientes de manguezal se devem ao intenso aporte de material orgânico e limitadas condições de mineralização. A grande entrada de M.O.S é gerada pela alta densidade da

cobertura vegetal e alta biomassa conferida pelos órgãos da *Rhizophora*, em especial as raízes (ALONGI et al., 1992). As baixas taxas de decomposição se devem, primeiramente, à condição de hidromorfismo generalizada, que impõe a colonização preferencial por organismos anaeróbios.

Hesse (1962) propõe que 75-80% do total P extraível é orgânico. Esses resultados são compatíveis aos teores encontrados nos solos de manguezais da RDS, como mostra a Tabela 04.

Tabela 04 - - Setores de coleta das amostras de solos de manguezal na RDS Concha D'Ostra com os respectivos percentuais de fósforo orgânico (P_{Org}), fósforo inorgânico (P_{Inorg}), relação P_{Inorg}/P_{Org} e P_{3051} .

Setor	P_{Org} %	P_{Inorg} %	P_{Inorg}/P_{Org}	P_{3051} (µg/g)
Setor Ponte				
<i>Rhizophora</i>	63,2	36,8	0,58	381.60
<i>Avicenia</i>	55,5	44,5	0,80	586.48
Setor Itapebussu				
<i>Rhizophora</i>	81,2	18,8	0,23	84,53
Setor Pr. Olaria				
<i>Rhizophora</i>	83,4	16,6	0,19	64.48
Setor Machina				
<i>Rhizophora</i>	82,5	17,5	0,21	448.53
Setor Saia				
<i>Rhizophora</i>	80,7	19,3	0,23	373.57
Setor Coqueiral				
<i>Rhizophora</i>	85,9	14,1	0,16	56.53
<i>Lagunculária</i>	68,1	31,9	0,46	32.79
Setor Jabuti				
<i>Rhizophora</i>	79,3	20,7	0,26	708.96
Setor Concha D'Ostra				
<i>Rhizophora</i>	84,7	15,3	0,18	413.76
<i>Lagunculária</i>	67,4	32,6	0,48	60.13
Setor Bico do Urubu				
<i>Rhizophora</i>	73,4	28,6	0,38	386.14

A maior parte do P_{Inorg} em sedimentos de manguezal está ligada a fosfatos de Cálcio (P-Ca), Ferro (P-Fe), Alumínio (P-Al) e fósforo solúvel reativo adsorvido (MENDOZA, 2007). Isso explica a correção positiva dos teores de P como Ca, Fe e Al apontada pela análise de correlação (Figura 03). Nesta perspectiva, Hesse (1962), trabalhando com manguezais lamosos de Serra Leoa, encontrou valores de P-total de 553 µg/g, dos quais 29 µg/g eram P-Fe, 25 µg/g P-Ca, 12 µg/g P-Al e 2 µg/g de fósforo solúvel em água.

Os fosfatos de cálcio na área de estudo podem ter relação com apatitas detritais, devido à característica da geologia local, com grande predominância de Kinzigitos que apresentam fósforo em sua composição. Dentre os minerais fosfáticos do material de origem destacam-se ainda, as monazitas (NASCIMENTO, 2004).

Além da apatita detrital, inúmeros estudos relatam apatitas neoformadas e apatitas biogênicas. Ramanathan (2008), em estudo de diversidade microbiana e sua interação com nutrientes e sedimentos de manguezais, relata a precipitação de fósforo com carbonatos de cálcio e formação de apatitas biogênicas. Oxmann & Schwendenmann (2015) constataram neoformação de fosfato octacálcico e apatita autigênica, correlacionando estas espécies de fósforo com gradientes de salinidades em área de manguezal na Ilha Norte da Nova Zelândia.

A correlação positiva de ferro e o alumínio com os teores de P_{3051} (Figura 11) devem-se em grande parte aos solos dos tabuleiros costeiros que circundam a área de manguezal, assim como os Antropossolos, apresentarem altos valores de Fe, 2339,59 $\mu\text{g/g}$ e 17463,2 $\mu\text{g/g}$, respectivamente e de Al, 16740,97 $\mu\text{g/g}$ e 15563,45 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Isso demonstra que essas são áreas fontes efetivas desses elementos para o manguezal. Esse material é erodido e carregado pelos rios até as áreas de manguezal, logo esses elementos ganham importância na dinâmica de fósforo nesse ambiente.

Solos bem drenados, freqüentemente apresentam baixo teor de P disponível devido à tendência deste elemento de formar compostos estáveis de alta energia de ligação e baixa solubilidade com a fase sólida mineral do solo, principalmente com óxidos e hidróxidos de Fe e Al e minerais silicatados, tais como a caulinita (LIMA NETO et al., 2010), modelos válidos para os solos cauliniticos dos tabuleiros e o saprolito subjacente.

O fósforo fortemente ligado a Fe e Al pode ser solubilizado sob condições redutoras, como bem destaca Ponnampetuma (1972). Sedimentos permanentemente alagados, como o dos manguezais, as condições anóxicas afetam o equilíbrio do sistema $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Fe}^{2+}$. Segundo Chacon et al. (2006), solos submetidos a condições de anoxia associados a elevados conteúdos de Fe e carbono lábil propiciam a redução microbiana do Fe^{3+} , favorecendo a disponibilização de formas de P ligadas a Fe. Em baixo Eh, há solubilização de óxidos de Fe

disponibilizando formas oclusas e não-labéis de P na solução (MILLER et al., 2001; HUTCHISON & HESTERBERG, 2004; CHACON et al., 2006).

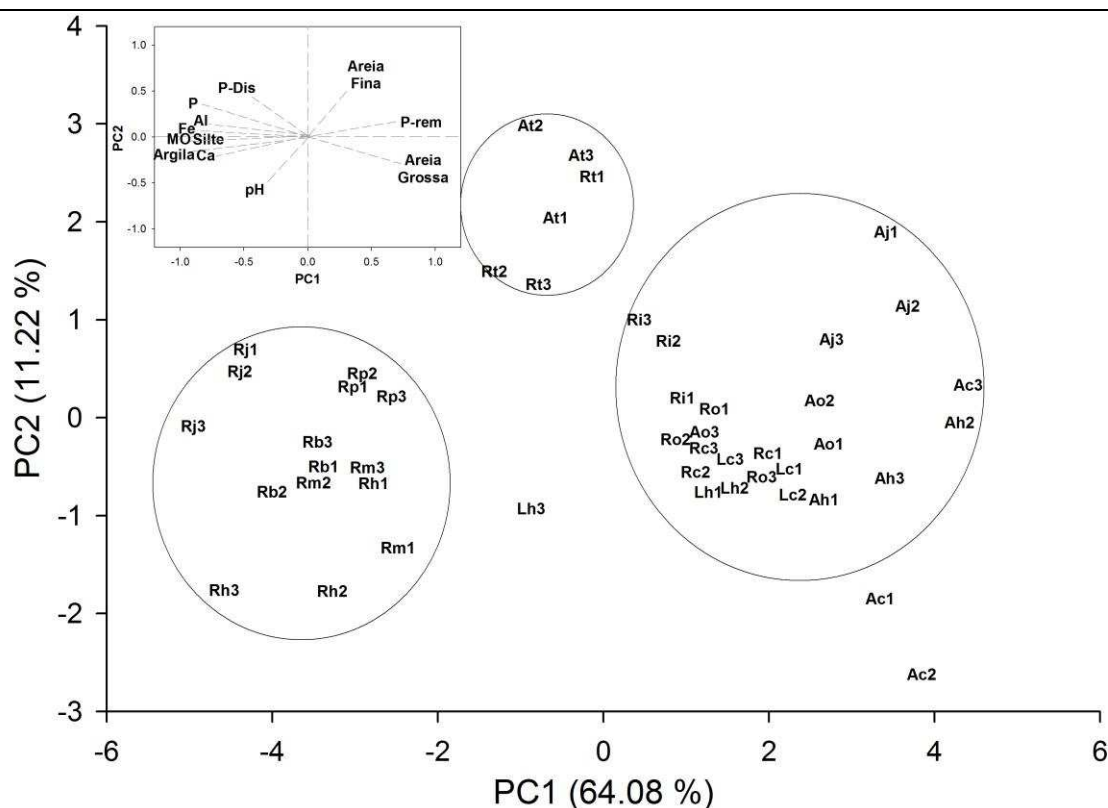
A ferridrita, um óxido de ferro amorfo, se apresenta em maior quantidade na região mais superficial do solo, por receber maior influência do sistema radicular, a presença do oxigênio no sedimento junto às raízes, provoca uma reação química que gera ferro oxidado e este se deposita em camadas sobre a superfície dessas raízes em grande parte sob a forma de ferridrita (BORGES & VILAR, 2011). Essas camadas são denominadas 'placas de ferro' que podem ser formadas por minerais como ferridrita (de fórmula $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) e pelo carbonato ferroso siderita (FeCO_3). Em geral, o mais abundante nessas estruturas (cerca de 63% do volume total) é a ferridrita. Hernández & Meurer (1998), estudando solos do Uruguai, observaram correlação positiva entre a adsorção de P e as formas de Fe de baixa cristalinidade. Os óxidos de Fe de baixa cristalinidade apresentam maior área superficial específica e maior reatividade química do que as frações mais cristalinas (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

A vivianita, um fosfato de ferro, é um mineral com inúmeros relatos em áreas estuarinas. Esse mineral tem a capacidade de imobilização de P (SILVA, 2008), sua cristalização está associada ao processo de redução bacteriana do Fe^{3+} para Fe^{2+} , a partir de óxidos de Fe (JORAND et al., 2000), típicas em manguezais. Segundo Lemos et al. (2007), a elevada atividade de ferro ferroso e alta concentração de íons fosfato são necessárias para estabilizar vivianita em muitos sistemas químicos. Em ambientes salobros costeiros com alta concentração de matéria orgânica, como o estuarino, onde o sulfato é reduzido próximo da interface água-sedimento, esse processo de aprisionamento de P, vinculado à oxidação anaeróbica de metano, pode ser importante e conduzir ao aprisionamento do P vinculado aos óxidos de Fe em vivianita (SLOMP, 2011).

3.4. Agrupamento de solos do manguezal da RDS

A análise de componentes principais (Figura 12) relacionou variáveis físicas e químicas com teores de fósforo. O componente principal um (PC1) explicou 64,1 % dos dados, enquanto o componente principal dois (PC2) explicou 11,2 %; juntos explicam 75,3 %. Kaiser (1960) indica que os PCA's que explicam acima de 70 % da variância já representam

dados elucidativos. Isto é uma indicação que as variáveis estudadas podem ser substituídas por estes dois componentes, com pequena perda de informação. A partir desta análise, foi possível distinguir três grupos de solos na região do manguezal da RDS. São eles: (i) solos lamosos ricos em fósforo; (ii) solos arenosos pobres em fósforo; e (iii) solos arenosos ricos em fósforo.



Legenda – Setor Ponte: Rt- Rhizophora, At – Avicennia; **Setor Itapebussu:** Ri – Rhizophora; **Setor Prainha do Olaria:** Ro –Rhizophora, Ao – Apicum; **Setor Machina:** Rm – Rhizophora; **Setor Saia :**Rp – Rhizophora; **Setor Coqueiral:** Rc- Rhizophora- Lc – Laguncularia- Ac- Apicum; **Setor Jabuti:** Rj – Rhizophora, Aj – Apicum; **Setor Concha D’Ostras:** Rh – Rhizophora, Lh- Laguncularia, Ah- Apicum; **Setor Bico do Urubu:** Rb- Rhizophora

Figura 12– PCA dos atributos dos solos analisados na RDS Concha D’Ostra, onde foram definidos três grupos de solos, com os PC1 e PC2, explicando juntos 84.3% da normalidade, valor considerado satisfatório para esse tipo de análise.

3.4.1. Grupo 1: Solos lamosos ricos em fósforo

O grupo de solos lamosos ricos em fósforo é composto pelos solos dos setores Concha D’Ostra, Machina, Bico do Urubu, Saia e Jabuti, todos desenvolvidos em manguezais cobertos por vegetação de *Rizophora*. Em geral, a capacidade de sedimentos de mangu

imobilizarem o fósforo depende da quantidade de compostos orgânicos, a sua relação C:P e do tipo e da quantidade de argilominerais presentes em seu solo (MENDOZA, 2007).

Já foi mencionada e explicada a capacidade que os manguezais possuem de acúmulo de M.O.S. Nesse grupo de solos em especial essa característica é ainda mais elevada. Os teores de matéria orgânica dos solos deste grupo são os mais elevados dentre os solos analisados, apresentando teores entre 15,28 a 29,9 dag/kg. As áreas apresentam solos de natureza pelítica proporcionando proteção física à matéria orgânica, haja visto sua grande capacidade de adsorção de água, tamponando os teores de água locais contra ações oxidativas, promovidas pelo oxigênio atmosférico e por ação da microbiota do solo, possibilitando assim um acúmulo ainda maior de M.O.S, logo maiores teores de P. Esses fatores conferem a esse grupo de solos grande capacidade de acumulação de M.O.S, constituindo-se ambientes essencialmente conservadores.

Todos os solos desse grupo apresentaram elevados teores de P (total e disponível). Os teores totais variaram de 708,96 a 373,57 $\mu\text{g/g}$. Já o P disponível variou entre 8,77 a 62,67 mg/dm^3 , os solos desse grupo apresentaram, de modo geral, a menor relação P_i/P_o (Tabela 04), devido aos valores de P_o associados aos maiores teores de M.O.S. Esse grupo apresentou também os teores mais elevados de Ca, Al, Fe e fração fina (Tabela 03), aspectos diretamente relacionados aos teores de P. Tal afinidade química foi demonstrada na análise de correlação desses elementos e explicada, mostrando a importância dos fosfatos de cálcio, ferro e alumínio, além dos óxidos presentes nas argilas advindos dos solos do entorno, na dinâmica geoquímica do fósforo no manguezal.

Os teores de Prem apresentaram um comportamento inverso e ainda com baixas taxas de recuperação de P (Tabela 03). Comparados aos outros solos analisados, esses ambientes mostraram-se altamente capazes de reter P, o que depende de diversos fatores, dentre eles; teor de argila, mineralogia da argila, MOS e ASE. Em relação à ASE, os solos dessa área apresentaram os maiores valores no estudo, variando de 21 a 55,26 m^2/g , refletindo os altos teores de M.O.S e fração fina.

O setor Bico do Urubu é o único que apresenta contato direto com lançamento de esgoto e seus solos apresentaram os valores mais elevados de P_{meh} . Apesar dos altos teores de M.O.S, os solos desse setor apresentaram a maior relação $P_{\text{Inor}}/P_{\text{Org}}$, devido à maior

porcentagem de fósforo inorgânico (Tabela 04). Tal comportamento pode ser indicativo de contaminação por lançamento de esgoto, mesmo que moderada, uma vez que a maior parte do fósforo encontrada no esgoto é de caráter inorgânico (FERNANDES, 1997). Logo de modo geral os teores de P encontrados nesse grupo de solos são aportados no sistema de maneira natural.

3.4.2. Grupo 2 : Solos arenosos pobres em fósforo

O grupo de solos arenosos, pobres em fósforo, é composto pelos solos dos setores Concha D'Ostra, Itapebussu, Prainha do Olaria, Coqueiral e Jabuti, compreendendo manguezais cobertos por vegetação de *Rizophora*, *Laguncularia* e os Apicuns. Todos os solos desse grupo apresentaram baixos teores de P (total e disponível). Os teores totais variaram de 84,53 µg/g em áreas de *Rhizophora* no setor Itapebussu, a 6,59 µg/g em área de Apicum. Já o P disponível apresentou baixa variação, variando entre 4,60 a 7,50 mg/dm³. Os teores de Prem apresentaram altas taxas de recuperação de P (Tabela 03), relacionada principalmente a granulometria predominantemente arenosa. Outro importante aspecto para a baixa retenção de P nesse grupo se deve ao fato dos solos apresentarem baixa área superficial específica, com valores variando de 6,83 a 1,75 m²/g.

Os solos dessas áreas apresentaram os menores teores de fósforo, devido a também disporem de baixos teores de Ca, Fe, Al, M.O.S e fração fina (Tabela 03), que de acordo com a análise de correlação e com os resultados obtidos e já explicados do grupo de solos anterior, são elementos que estão diretamente relacionados à maior manutenção de fósforo no ambiente.

O “alto” valor de P₃₀₅₁ encontrado no Apicum do setor Prainha do Olaria pode ser proveniente de materiais dos tabuleiros, muito perturbados por ações antrópicas no local, facilitando a erosão desse material. Um dos indícios dessa contribuição pode estar nos valores de Fe e Al desse Apicum, 6787.99 µg/g e 8422.5 µg/g, respectivamente, muito superiores aos encontrados nos demais Apicuns. Além disso, essa área fica bem próxima de um pequeno lançamento de esgoto que quando a maré sobe é atingido, podendo levar parte desse esgoto para esse Apicum.

Os solos desse grupo apresentaram nas áreas de *Rhizophora* comportamento semelhante ao grupo anterior no que diz respeito às porcentagens de fósforo orgânico e inorgânico, com o predomínio da fração orgânica (Tabela 04). Já nas áreas de *Laguncularia*, tal comportamento se mostrou semelhante como pode ser visto na relação P_{Inor}/P_{Org} (Tabela 04), porém com porcentagens superiores de fósforo inorgânico, possivelmente devido a maior exposição dessas áreas a luz solar, a diversidade microbiológica solo e as características da M.O.S nessas áreas serem menos recalcitrantes que as de *Rhizophora*, aspectos que podem implicar em maior mineralização.

3.4.3. Grupo 3: Solos arenosos ricos em fósforo

O grupo de solos arenosos ricos em fósforo é composto pelos solos do setor Ponte, desenvolvidos em manguezais cobertos por vegetação de *Rizophora* e *Avicenia*. Os dois aspectos primordiais que agrupam esses solos são a granulometria arenosa e os altos teores de fósforo, aspectos que em conjunto os diferenciam dos outros dois grupos de solos.

Os solos desse grupo apresentaram elevados teores de P_{3051} , com os teores totais variaram de 381,60 a 586,46 $\mu\text{g/g}$, apesar de não possuírem elevados teores de Fe, Al, Ca, fração fina e M.O.S, aspectos já mencionados como os que controlam diretamente os teores de fósforo no ambiente. Este fato fica evidente com os resultados apresentados pelos grupos acima e pela análise de correlação dos dados. Esse aspecto fica ainda mais destacado quando se compara esse grupo de solos com o grupo de solos lamosos ricos em fósforo, já sabidamente detentores de condições físicas e químicas que propiciam maiores teores de fósforo no solo.

As áreas de *Rhizophora* do grupo 3 apresentaram teores de P_{3051} de 381,60 $\mu\text{g/g}$, somente 8% a menos que as áreas de *Rhizophora* do Setor Concha D'Ostra do grupo 1, porém esse setor apresenta 322% mais Ca, 208% mais Fe, 181% mais Al, 546% mais M.O.S e 355% mais F.Fina, o que justifica os 413,76 $\mu\text{g/g}$ de P_{3051} . Ainda no grupo 3, as áreas de *Avicennia* apresentaram 586,48 $\mu\text{g/g}$ de P_{3051} , segundo maior teor de todos os solos analisados na RDS, correspondendo a cerca de 83% do maior valor encontrado, referente a área de *Rhizophora* do Setor Jabuti, grupo 1, com 708,96 $\mu\text{g/g}$ de P_{3051} . Os solos do Setor Jabuti possuem 472% mais Ca, 277% mais Fe, 216% mais Al, 539% mais M.O.S e 458% mais

F.Fina que os solos da área de *Avicenia*, do grupo 3, indicando fortes indícios de contaminação por via antrópica, no caso, efluente de esgoto.

Outros importantes dados que apontam para tal contaminação, são os valores de P_{meh} e o fracionamento do fósforo. Nesse grupo foram encontrados os maiores teores de P_{meh} de todos os solos da RDS variando entre 81,73 a 110,63 mg/dm³, assim como as maiores percentagem de fósforo inorgânico (tabela 04) que fez com que esse grupo apresentasse as maiores relações P_{Inor}/P_{Org} . Estas informações são fortes indícios de contaminação, uma vez que segundo Fernandes (1997) cerca de 80% do total do efluente de esgoto é de fósforo inorgânico, 5 a 15 mg/L, enquanto que o orgânico varia de 1 a 5 mg/L, o que pode vir a alterar o balanço da relação P_{Inor}/P_{Org} .

Os teores de P_{meh} nesse grupo de solos apresentou o mesmo comportamento dos solos do grupo solos arenosos pobres em fósforo, grupo 2, apresentando baixas taxas de recuperação de P (Tabela 03). Essa característica é corroborada pelo fato desse grupo apresentar granulometria arenosa e baixos valores de ASE, variando de 4,46 a 4,85 m²/g, refletindo também os menores valores de M.O.S. Características que imprimem nesse ambiente uma tendência de baixa retenção de fósforo, não condizente com os altos teores de P encontrados.

A questão do lançamento de esgoto em áreas de manguezais sempre remete ao fato da poluição causada por esse agente ser diluída pelo efeito do mar, como relatado por Brasil (1991), enfatizando a necessidade de diluição de esgotos no processo de expansão urbana em áreas costeiras. Cintrón & Schaeffer-Novelli (1983) destacam também o senso comum e acadêmico dessa diluição não apresentar efeitos deletérios quando bem diluído o esgoto, porém os mesmos autores citam o exemplo em que o esgoto causou mortandade de árvores em uma floresta de manguezal localizada a sudoeste de Porto Rico. Em relação ao aspecto mencionado acima, o grupo de solos 3 recebe a maior influência do mar, com sua área localizada a cerca de 200 m da linha de praia e 287 m da entrada do canal da Baía de Guarapari (Tabela 01). Tal condição poderia causar um grande efeito de diluição da poluição e lixiviação dos contaminantes, devido à maior energia cinética do mar na área, a granulometria arenosa e a baixa ASE dos solos, mascarando assim a contaminação. Porém os altos teores de fósforo averiguados no local demonstram que tal fato não se efetiva.

Os resultados da atuação antrópica são presentes na área do grupo 3, devido as características físico-químicas desses solos, como os baixos valores de Ca, Al, Fe, M.O.S, fração fina e ASE e um alto Prem, convergindo para imprimirem baixos teores de P e baixo armazenamento de P nesses solos. Essas características desses solos que imprimiriam baixos teores de P_{3051} , foram anuladas pela ação antrópica, demonstraram que o lançamento de esgoto aumentou consideravelmente o aporte de fósforo no sistema, tratando-se, portanto de um P anômalo a esse ambiente, provenientes de atividades antrópicas.

3.5. Mudanças biogeoquímica nos solos de manguezal

Alguns estudos apontam para as consequências do lançamento de fontes antrópicas, como esgoto, resíduos de produtos agrícolas, derivados de petróleo, na biogeoquímica dos manguezais. Ramanathan (2008) relata alterações biogeoquímicas no solo, provocada pela liberação de nutrientes alóctones de atividades humanas, aumentando as concentrações de P dissolvidos em Sundarbans, de 2001 a 2006. O despejo de esgoto interfere no balanço do influxo natural e aporte do fósforo, nitrogênio e carbono orgânico na interface água-sedimento (MATER et al., 2004).

Em sedimentos estuarianos contaminados em Santos (SP), Volpato (2015) encontrou predomínio dos seguintes minerais: magnetita, hematita, pirita e vivianita, enfatizando que as fases minerais identificadas se destacam pela forte relação com o aporte antrópico industrial assinalado principalmente por altos níveis de ferro e fósforo.

Oxmann & Schwendenmann (2015) apontam para a formação de fosfato octacálcico em ambientes estuarianos, que é reforçada por entradas antropogênicas de P. Assim, em algumas regiões costeiras, uma significativa proporção do tampão autigênico pode ser derivada a partir de fontes antropogênicas, reforçando ainda a precipitação de P-Ca pelo aumento das cargas de fosfato.

A macrofauna e a flora também sofrem consequências do lançamento de esgoto em áreas de manguezal. Segundo relato de pescadores de e do gestor da unidade de conservação, as áreas com contaminação da RDS (Setor Ponte) não são encontrados mais caranguejos. Em áreas que não foram amostradas nesse estudo, mas que possuem carga ainda maior de lançamento de esgoto no manguezal, como é o caso do bairro Juscelino

Kubitschek, as áreas dominadas por *Rhizophora* desapareceram devido ao grande lançamento de esgoto e acúmulo de lixo, o que localmente é chamado de mangue morto (MAKOTO AMBIENTAL, 2012). A ação da macrofauna e da flora é fundamental na biogeoquímica dos manguezais, sua eliminação pode trazer uma série de alterações no ciclo geoquímico natural do ambiente.

O caranguejo (bioturbação) e a flora (atividade das raízes) são partes integrantes ativas desse ecossistema. Estudos mostram a influência do caranguejo e da atividade de raízes na dinâmica de elementos químicos diretamente relacionados com o fósforo, como é o caso do ferro (KOSTKA et al., 2002; OTERO & MACIAS, 2002; NIELSEN et al., 2003).

Ferreira (2006) mostra que em parcelas sem vegetação a oxidação da pirita tem significativa contribuição pela atividade dos caranguejos. Plantas afetam a físico-química destes solos à medida que promovem o transporte de solutos e gases para a região da rizosfera (MENDELSSOHN et al., 1981). Existe, portanto um efeito combinado das plantas e da bioturbação no controle dos processos biogeoquímicos dos solos de manguezais. Desta forma, elementos sensíveis a mudanças nas condições redox (especialmente o ferro e o enxofre) têm sua dinâmica alterada como resultado da atividade biológica, podendo sofrer incrementos ou diminuições em suas concentrações na água intersticial e nas diversas frações da fase sólida (HINES et al., 1984; OTERO & MACÍAS, 2002).

A macro-fauna presente nos manguezais, principalmente representada pelos caranguejos, tem uma importante e reconhecida influência sobre as características físicas de seus substratos, promovendo intensa movimentação de partículas para a superfície (IRIBARNE et al., 2000; NIELSEN, et al., 2003) destacam-se, os caranguejos, *Chasmagnathus* spp e *Uca* spp., devido a grande densidade populacional destes. Estas espécies se caracterizam por construir canais de 0,25 a 0,40 m de profundidade, usados como local de cópula e refúgio. De acordo com Botto e Iribarne (2000), estas espécies são capazes de mover grandes quantidades de partículas (até $5 \text{ kg m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ no caso do *Uca* spp.) as quais são depositadas em superfície durante a maré baixa.

4. Conclusões

O efeito de diluição e mascaramento da mancha de contaminação do esgoto pela ação da maré, não foi confirmado por este estudo. Em relação à variável em estudo (P), a contaminação ficou muito bem expressa no setor onde havia lançamento de esgoto intenso, apesar da proximidade do mar e das características dos solos que facilitariam a ação do mar em diluir e lixiviar tal contaminação, fato que não foi efetivo como demonstrado nesse estudo.

Existem técnicas reconhecidas e já bem sedimentadas quanto à atuação de esgotamento doméstico em manguezais no meio acadêmico, como traçadores fecais, a relação isotópica de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. A utilização do fósforo como indicador de contaminação por esgotamento doméstico se mostrou tecnicamente viável e uma alternativa economicamente menos dispendiosa que as citadas acima.

O P mostrou-se eficiente traçador da disposição de efluente doméstico, evidenciando a presença efetiva desse efluente na área do setor ponte, apesar da proximidade com o mar. Esta área possui potencial para transmissão de doenças vinculadas ao esgotamento doméstico em seres humanos como; febre tifóide, cólera, infecção gastrointestinal e leptospirose, logo os diversos frequentadores dessa área estão expostos a tal risco epidemiológico.

Se escolhidas corretamente as variáveis de estudo, a análise de componentes principais pode ser uma ferramenta de grande valia para estudos que comparam áreas contaminadas com áreas bem preservadas.

5. Referências Bibliográficas

ACHÁ PANOSO, L. Latossolo **Vermelho-Amarelo de “Tabuleiro” do Espírito Santo: Formação, características e classificação**. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 116p. Tese de Livre Docência. 1976.

ALONGI, D, M. BOTO, K, G. ROBERTSON, A, I. **Nitrogen and Phosphorus Cycles** . Cap 09 . In: Robertson , A.I., . Alongi, D.M. Tropical Mangrove Ecosystems. 1992.

ALONGI, D. M. **Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediment of mangrove forest in southern Thailand**. *Mar. Geol*, v 179, p 85 – 103, 2001.

ALVAREZ, V. H.; FONSECA, D. M. **Definição de doses de fósforo para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfato e para ensaios de casa de vegetação.** *R. Bras. Ci. Solo*, v 14, p 49-55, 1990.

ALVAREZ, V. H.; NOVAIS, R. F. de; BARROS, N. F. de; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. L. **Interpretação dos resultados das análises de solos.** In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5.ª Aproximação.* Viçosa: CFSEMG, p. 25-32. 1999.

BORGES, A. C., VILLAR, L. S. **Barreiras Naturais Contra Metais Tóxicos.** *R. Ciência Hoje*, v 48, p 34-37, 2011.

BOTO, K.G.; WELLINGTON, J.T. **Soil chracteristics and nutrient status in a northern autralian mangrove forest.** *Estuaries*, v.7, p.61-69, 1984.

BOTO, K.G. & WELLINGTON, J. T. **Seasonal variation in concentrations and fluxes of dissolved organic and inorganic materials in a tropical, tidally-dominated, mangrove waterway.** *Marine Ecology Progress Series*. V 50, p 151-160. 1988.

BOTO, F.; IRIBARNE, O. **Contrasting effects of two burrowing crabs (*Chasmagnathus granulata* and *Uca uruguayensis*) on sediment composition and transport in estuarine environments.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v 51, p. 141-151, 2000.

BRASIL/CIMA (Comissão Interministerial p/ preparação da Conferência das Nações Unidas Sobre o Meio Ambiente). **O desafio do desenvolvimento sustentável.** Presidência da República, Brasília, dez. 1991.

BURRUS, D.R.L.; THOMAS, J.; DOMINIK, J.P. **Seasonal de livery of the particulate forms of phosphorus to lake Geneva from the upper Rhone river.** *Vernet, Aquat. Sci.* v 52, p. 221-235. 1990.

CARACO N. F., COLE J. J., LIKENS G. E. **Sulfate control of phosphorus availability in lakes.** *Hydrobiologia*, v 252, p 275–280. 1993.

CAZATI, C.A. MACHADO, E.C. **Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá. Pontal do Paraná, PR. 2010.** 95p. Curso de Pós Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Universidade Federal do Paraná. Dissertação de mestrado, 2010.

CHACON, N.; F, S. & GONZALES, A. **Implications of iron solubilization on soil phosphorus release in seasonally flooded forests of the lower Orinoco river, Venezuela.** *Soil Biol. Biochem.*, v 38, p 1494-1499, 2006.

CHAUHAN, R. AND RAMANATHAN, AL. **Evaluation of water quality of Bhitarkanika mangrove system, Orissa, east coast of India.** *Indian J. Mar. Sci.*, v 37, p 153–158. 2008.

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

COELHO, J. P., FLINDT, M. R., JENSEN H. S., LILLEBO, A.I., PARDAL M.A. **Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes**. *Estuarine Coastal Shelf Science*, v 61, p 583–590. 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Regimento Interno, anexo à Portaria nº 499, de 18 de dezembro de 2002.

CONLEY, D. J., JOHNSTONE, R. W. **Biogeochemistry of N, P, and Si in Baltic Sea sediments: response to a simulated deposition of a spring diatom bloom**. *Marine Ecology Progress Series*, v 122, p 265–276. 1995.

CRUZ, C. C. **Condições biogeoquímicas dos sedimentos lamosos e sua influência no padrão de distribuição da vegetação, no Manguezal de Bragança, NE do Pará**. Tese (Doutorado Geoquímica Ambiental), Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

CURCIO, G.R., LIMA, V.C., GIAROLA, M.F.D. **Antropossolos: Proposta de Ordem (1 aproximação)**. Documento 101 ISSN, 1679 – 2599, Colombo –PR, 2004.

DIAS, M. H. B. **Distribuição de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo de uma seção transversal do manguezal no estuário da Baía de Vitória**. 2005. 37p. Dissertação apresentada ao Programa de Graduação de Oceanografia da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2005.

DUARTE, M. N, CURI, N , PÉREZ, D.V., KÄMPF, N., CLAESSEN, M.E.C . **Mineralogia, Química e Micromorfologia de Solos de uma Microbacia nos Tabuleiros Costeiros do Espírito Santo**. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.35, p.1237-1250, 2000.

EMBRAPA (Centro Nacional de Pesquisa de Solos). **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro. p. 212. 2011.

FERREIRA, T, O. **Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá – SP): Pedologia e contaminação por esgoto doméstico**. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas), USP – Esalq, Piracicaba 2002.

FERREIRA, T, O. **Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), USP - Esalq, Piracicaba 2006.

FERNANDES, C - **Esgotos Sanitários**, Editora Universitária da UFPB, 1997.

FLINDT, M. R., KAMP-NIELSEN, L., MARQUES, J. C., PARDAL, S. E., BOCCI, M., BENDORICHO, G., NIELSEN, S.N., JØRGENSEN, S. E. **Description of the three shallow estuaries: Mondego River (Portugal), Roskilde Fjord (Denmark) and the Lagoon of Venice (Italy).** *Ecological Modelling*, v 102, p 17–31. 1997.

FONSECA, O. O. M. **Caracterização e classificação de solos Latossólicos e Podzólicos desenvolvidos nos sedimentos do terciário no litoral Brasileiro.** Itaguaí. Dissertação (Mestrado em Solos), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 185p., 1986.

FROELICH P.N., BENDER M.L., LUEDTKE N.A. **The marine phosphorus cycle.** *American Journal of Science*, v 282, p 474–511. 1982.

GILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; RENÓ, N.B. & MACHADO, R. A. F. **Adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado de Minas Gerais.** *R. Bras. Ci. Solo*, v 24:27, p 34, 2000.

HERNÁNDEZ, J. & MEURER, E. J. MEURER. **Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai.** *R. Bras. Ci. Solo*, v 22: p223-230, 1998

HESSE, P R. **Phosphorus fixation m matagrove swmrlp muds.** *Nature*. v 193: p. 29-296. 1962.

HINES, M.E; JONES, G.E. **Microbial biogeochemistry in the sediments of Great Bay.** New Hampshire. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, London, v. 20, p. 729-742, 1985.

HUTCHISON, K.J. & HESTERBERG, D. **Dissolution of phosphate in a phosphorus-enriched Ultisol as affected by microbial reduction.** *J. Environ. Qual.*, v 33. P 1793-1802, 2004.

IDAM (Índice de desenvolvimento da atividade de maricultura): **Diagnóstico sócio-ambiental no Espírito Santo.** Diversa, Ano 1-nº2. p.15-32, 2008.

IEMA – **Concha D’Ostra (2) - Levantamento das Informações Básicas: Relatório Parcial** - Comissão de Reavaliação da Categoria de Unidade de Conservação Concha D’Ostra. Coordenação: Luiz Alberto Cheles Ricart, 2004.

IRIBARNE, O.; BOTTO, F.; MARTINETTO, P.; GUTIERREZ, J.L. **The role of burrows of the SW Atlantic intertidal crab Chasmagnathus granulata in trapping debris.** *Marine Pollution Bulletin*, Oxford, v. 40, p. 1057-1062, 2000.

JORAND F., APPENZELLER B.M.R., ABDELMOULA M., REFAIT P., BLOCK J.C., GÉNIN J.M.R. **Assessment of vivianite formation in Shewanella Putrefaciens culture.** *Environmental Technology*, v 21, p 1001-1005. 2011.

KAISER, H. F. **The application of electronic computers to factor analysis.** *Educational and Psychological Measurement*, v 20, p 141-151.1960.

KJERFVE B, LACERDA LD. **Mangroves of Brazil**. In: Conservation and sustainable utilization of mangrove forest in Latin America and Africa regions. Part I - Latin America, LACERDA LD (Ed.). *Mangrove Ecosystem Technical Report* No. 2. ITTO/ISME, Okinawa, 272 p. 1993.

KOSTKA, J.E.; ROYCHOUDHURY, A.; VAN CAPPELLEN, P. **Rates and controls of anaerobic microbial respiration across spatial and temporal gradients in saltmarsh**. *Biogeochemistry*, Dordrecht, v. 60, p. 49-76, 2002.

KRAUSS, K.W., C.E. LOVELOCK, K.L. MCKEE, L. LOPEZ-HOFFMAN, S.M. EWE & W.P. SOUSA. **Environmental drivers in mangrove establishment and early development: a review**. *Aquatic Botany* v 89. p 105-127. 2008.

KRISTENSEN, E. **Mangrove crabs as ecosystem engineers; with emphasis on sediment processes**. *Journal of Sea Research*. v. 59., p. 30–43. 2008.

LACERDA, L.D. **Manguezais:florestas de beira-mar**. *Ciência Hoje*, v 3, p 63-70, 1984.

LEMOS V.P., COSTA M.L., LEMOS, R.L., FARIA M.S.G. **Vivianite and siderite in lateritic iron crust: an example of bioreduction**. *Química Nova*, v 30: p 36–40. 2011.

LIMA NETO, J.A.; RIBEIRO, M.R.; CORRÊA, M.M.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; ARAÚJO FILHO, J.S. & LIMA, J.F.W. **Atributos químicos, mineralógicos e micromorfológicos de horizontes coesos de Latossolos e Argissolos dos Tabuleiros Costeiros do Estado de Alagoas**. *R. Bras. Ci. Solo*, v34.p 473-486, 2010.

LILLEBO, A.I., NETO, J.M., FLINDT, M.R., MARQUES, J.C., PARDAL, M.A. **Phosphorus dynamics in a temperate intertidal estuary**. *Estuarine and Coastal. Shelf Science*, v 61: p 101–109. 2004.

MACHADO, C. A. **Gênese e Morfologia de Depósitos Tecnogênicos na Área Urbana de Araguaína (TO)**. Tese (Doutorado Geografia), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p 151, 2012.

MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, F.A. & MADUREIRA, L.A.S. **Assessment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil**. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v 5(15). p 725- 734 2004.

MENDELSSOHN, I.A.; MCKEE, K.L.; PATRICK, W.H. **Oxygen deficiency in *Spartina alterniflora* roots: metabolic adaptation to anoxia**. *Science*, Washington, v. 214, p. 439-441, 1981.

MENDOZA, U, M, N. **Dynamics of phosphorus and sulphur in a mangrove forest in Bragança, North Brazil**, Tese (Biologia e Química) Universidade de Bremen, Bremen, 2007.

MILLER, A.J.; SCHUUR, E.A.G. & CHADWICK, O.A. **Redox control of phosphorus in Hawaiian montane forest soils**. *Geoderma*, v 102. p 219-237, 2001.

MURPHY, J.; RILEY, J.P.A **Modified single solution method for determination of phosphate in natural waters.** *Anal. Chim. Acta*, v. 27, p. 31-36, 1962.

NASCIMENTO, D.R., Jr. **Minerais pesados das areias praias de Guarapari (ES): Distribuição, proveniência e fatores de risco à saúde.** In: XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA, III Encontro do Quaternário Sulamericano, XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives. 2011, Armação dos Búzios – RJ. Anais. 2004.

NIELSEN, O. I.; KRISTENSEN, E.; MACINTOSH, D.J. **Impact of fiddler crabs (*Uca* spp.) on rates and pathways of benthic mineralization in deposited mangrove shrimp pond waste** *Journal of Experimental. Marine Biology and Ecology*, v. 289, p. 59– 81, 2003.

NÓBREGA, G. N. **Blue Carbon em solos de manguezais do semiárido: Importância, métodos de quantificação e emissão de gases C-CO₂.** Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

NUNES, F. C, SILVA, E. F, BOAS, G. S. V. **Grupo Barreiras: Características, Gênese e Evidências de Neotectonismo.** *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*. ISSN 1678 0892, Rio de Janeiro, 2011.

ODUM, W.E.; MCIVOR, C.C. & SMITH III, T.J. **The ecology of the mangroves of south Florida: a community profile.** United States Fish and Wildlife Service. *Office of Biological Services*, Washington, D.C. 1982.

OTERO, X.L., MACÍAS- VÁZQUEZ, F., **Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils.** *Biogeochemistry*, Dordrecht, v. 61, p. 247-268, 2002.

OXMANN J. F, L. SCHWENDENMANN, L. **Authigenic apatite and octacalcium phosphate formation due to adsorption–precipitation switching across estuarine salinity gradients.** *Biogeosciences*, v 12. p 723–738, 2015.

PELLEGRINI, J. B. R., SANTOS, D. R., GONÇALVES, C. S., COPETTI, A. C. C., BORTOLUZZI, E. C. **Adsorção de fósforo em sedimentos e sua relação com a ação antrópica.** *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v 32, 2008.

PONNAMPERUMA, F. N. **The Chemistry of submerged soils.** *Advances in agronomy*. V 24. p 29-96, 1972.

PROSAB5 – **Programa de Pesquisa em Saneamento Básico**; Tema 2. ABES RJ, 2009.

PROST, M. T. (coord.). **Projeto Manguezais paraenses: recursos naturais, usos sociais e indicadores para a sustentabilidade.** Relatório Final. Belém: MCT/Museu Paraense Emilio Goeldi, SECTAM, CD-ROM. (Programa de Estudos Costeiros, PEC) 2001.

QUEVEDO, C. M. G, PAGANINI, W. S. **Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública.** *Ciência & Saúde Coletiva*, V 16(8). p 3529-3539, 2011.

QUIRK, J.P. **Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use of BET equation.** *Soil Sci.*,v 80. p 423-430, 1955.

RAMANATHAN, A. L. SINGH, G.,MAJUMDAR, J.,SAMAL, A .C., CHAUHAN,R.,RANJAN, R. K.,RAJKUMAR, K.,SANTRA, S. C. **A study of microbial diversity and its interaction with nutrients in the sediments of Sundarban mangroves.** *Indian J. Mar. Sci*, v 37. p 159–165. GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research. 2008.

RANNO, S.K.; SILVA, L.S.; GATIBONI, L.C. & RHODEN, A.C. **Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul.** *R. Bras. Ci. Solo*, v 31. p 21-28, 2007.

Relatório Makoto Ambiental. **Diagnóstico Socioambiental da Reserva de Desenvolvimento Sustentável- RDS Concha D'Ostra.** Vitória, ES, Abril, 2012.

ROCHA, P. A. **Características edáficas de cinco ambientes de restinga do Parque Estadual Paulo Cesar Vinha-ES, Brasil.** Dissertação (Mestrado Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

RUIZ, H. A. **Dispersão física do solo para análise granulométrica por agitação lenta.** In: **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, 30. Recife - PE. CD-ROM. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2005a.

RUIZ, H. A. **Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila).** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.29, p.297-300. 2005b.

SAMARCO & PREFEITURA MUNICIPAL DE GUARAPARI. **Plano Guarapari 2030: Avenidas para o crescimento e desenvolvimento sustentável.** Guarapari, ES, 2015.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y., CINTRÓN, G. **Mangroves of arid environments of Latin America.** In: LIETH, H. & MASOOM, A. *Towards the rational use of high salinity tolerant plants. Netherlands: Kluwer Academic Publishers*, v.1. p.107-116.. 1993.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar.** São Paulo, *Caribbean Ecological Research*. 1995.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRÓN-MOLERO, G.; SOARES, M.L.G. & DE-ROSA, T. **Brazilian mangroves.** *Aquatic Ecosystem Health and Management*, V 3, p 561-570. 2000.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments.** Madison, Soil Science Society of America, p.379-438. 1989.

SILVA, J. **Effectiveness and stability of aluminium and iron oxides nanoparticles for arsenate adsorption**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas),UFV - Viçosa, 2008.

SLOMP C.P. **Phosphorus Cycling in the Estuarine and Coastal Zones: Sources, Sinks, and Transformations**. In: E. Wolanski & D. McLusky (eds.), *Treatise on Estuarine and Coastal Science: Sedimentology and Geology*. Elsevier, v 5.06. p201-229. 2011.

SOUZA, M. **Concentração de nitrogênio e fósforo em perfis de sedimento em pontos da Baía de Guanabara, RJ** – Estudo preliminar (monografia) Instituto de Biologia – UFRJ, 1991.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. **Quaternary marine formation of the states of São Paulo and Southern Rio de Janeiro**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY, 1978, São Paulo. Brazilian National Working Group for the IGCP SP. 55p. Special Publication, n. 1, 1978.

UCHA, J. M.; SANTANA, P. S.; GOMES, A. S. R.; BARRETO, E. D. N.; VILAS-BOAS, G. DA S.; RIBEIRO, L. P. **Apicum: gênese nos campos arenosos e degradação dos manguezais em dois municípios baianos**. E.T.C. – *Educação, Tecnologia e Cultura*, v. 3. p. 26-27. 2004.

United States Environmental Protection Agency – USEPA **Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils**. EPA SW 846 3051a. 30p, 2007.

WALTER. B.B: RONNBACCK. KOVACS, J. M. CRONA, B. HUSSAIN. S. A. BADOLA. R. PRIMAVERA. J. H. BARBIER. E, B. DAHDOUCHA-GUEBAS. F. **Ethnobiology, socio-economics and management of mangrove forests: a review**. *Aquatic Botany*, v. 89. p. 220-263, 2008.

VANNUCCI, M. **O manguezal e nós: uma síntese de percepções** - Edusp -SP, 235p. 1999.

YEOMANS, J.M.; BREMNER, J.C. **A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil**. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* v. 19. p. 1467–1476, 1988.

XIA, J, SINELENIKOV, I, HAN, B., AND WISHART, D.S. **MetaboAnalyst 3.0 - Making metabolomics more meaningful**. *Nucl. Acids Res.* (DOI: 10.1093/nar/gkv380), 2015.

VOLPATO, J. **Relação entre Geoquímica e Minerais (Magnetita, Hematita, Pirita e Vivianita) em Sedimentos Estuarinos contaminados, Santos (SP)**. Dissertação (Geologia e Recursos Naturais), Instituto de Geociências da Unicamp, CAMPINAS, 2015.

ZHANG, R. Y. et al. **Characteristics of organic phosphorus fractions in diferente trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China**. *Environ Pollut.*,Kindlington, v. 152, p.366-372, 2008.

Conclusões Gerais

Os manguezais são ambientes dinâmicos, dada as especificidades de seus componentes naturais, que incluem a vegetação, que participa de inúmeros processos físico-químicos, assim como a microbiota do solo e a elevada bioturbação exercida pelos caranguejos. Associado aos aspectos biológicos, os manguezais são ambientes de intensa sedimentação, com sedimentos advindos dos rios e do mar, este ultimo inunda os ambientes de manguezal pelo menos duas vezes ao dia.

A congruência desses aspectos tem grande influência na dinâmica do solo, incluindo a dinâmica do P e mineralógica, aspectos estudados nesse trabalho. Em relação ao P, a pesquisa teve êxito em distinguir áreas de aporte natural de P de áreas com fósforo anômalo ao ambiente, proveniente de atividades antrópicas, no caso esgotamento doméstico. Isso foi possível através do levantamento de inúmeras características químicas e físicas dos solos e a associação dessas na disponibilidade de P para o ambiente, utilizando análises estatísticas para tal finalidade.

Já em relação aos aspectos mineralógicos os manguezais apresentaram características indicativas de um ambiente deposicional e acumulador, com elevados valores de em Cl, Na, K, Ca, Mg e matéria orgânica do solo (M.O.S). A associação desses aspectos com a riqueza de material biológico silicoso (Espículas e diatomáceas), altos teores de Fe, advindos da erosão de solos de tabuleiros do e embasamento cristalino, além de grandes aportes de sulfato provenientes da água do mar. com condições favoráveis a presença de minerais autigênicos. Com evolução geoquímica apontado para processos de bissialitização, com via cristaloquímica autigênica, logo o intemperismo hidrolítico fica inoperante nas condições ambientais aqui apresentadas.