

INTEMPERISMO EM MINERAIS ASSOCIADOS A BIOFILMES DE SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS

Weathering in biofilm-associated minerals in mangrove sediments

Luiz Carlos Pires¹, Luiz Drude de Lacerda^{2*}

RESUMO

Estudos de microscopia sobre os biofilmes que ocorrem em sedimentos de manguezal mostram a interação entre microorganismos e a produção de minerais secundários. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostra evidências de corrosão de minerais por microorganismos, incluindo a dissolução de cristais de feldspato e mica, e o desgaste de cristais de quartzo caracterizando fases de intemperismo químico e físico (neoformação). Estes processos de intemperismo são influenciados por pH, salinidade, e potencial redox do meio onde ocorrem.

Palavras-chaves: manguezal, sedimentos, intemperismo, microrganismos, minerais secundários.

ABSTRACT

Microscopic studies on biofilms that occur on mangrove sediments show the interaction between microorganisms and secondary mineral production. Scanning Electron Microscopy (SEM) studies show the evidence of corrosion of biofilms minerals by microorganisms, with the dissolution of crystals of feldspar and mica, and erosion of quartz crystals, characterizing the stages of physical and chemical weathering (neoformation). These weathering mechanisms are influenced by the local pH, salinity and the environment redox state.

Keywords: mangroves, sediments, weathering, microorganisms, secondary minerals.

¹ Geólogo, Prefeitura Municipal de São Paulo, Secretaria Municipal das Subprefeituras, ATOS, SP, Brasil. luizcarlos1966@hotmail.com

² Professor Titular, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av.da Abolição 3207, Fortaleza, CE 60165-081. Bolsista 1A do CNPq; correspondência: ldrude@pq.cnpq.br

INTRODUÇÃO

Os processos de formação de minerais secundários através do intemperismo são dependentes das condições físico-químicas do ambiente, principalmente de pH, salinidade, temperatura, potencial redox (Eh), composição química do meio aquoso e geologia regional, que por sua vez são fatores limitantes para que determinada biota, particularmente microorganismos, ocorra no meio e atue no processo de formação desses minerais (Suguio, 2003).

Os processos mais frequentes de intemperismo na formação de minerais secundários são o intemperismo físico, que inicialmente atua através da desagregação física dos minerais primários e o intemperismo químico, através de alterações químicas dos minerais onde a dissolução dos cristais é uma das características mais importantes. A dissolução de minerais como micas (Nahon, 1991; Malmström & Banwart, 1997) e feldspatos (Nahon, 1991; Welch & Ullman, 1996; Alekseyev *et al.*, 1997), por exemplo, tem sido detalhadamente descrita. As alterações que resultam na formação de produtos minerais secundários são de dois tipos: *Neoformação*, quando os minerais são formados sob condições de equilíbrio dos íons liberados na solução de intemperismo e transportados a uma pequena distância (Suguio, 2003); e *Transformação*, quando os minerais secundários são formados a partir de estruturas cristalinas não dissolvidas, *in situ*. Em ambientes tropicais úmidos, a neoformação é geralmente o processo predominante (Nahon, 1991).

Os manguezais são ambientes caracterizados por elevadas taxas de sedimentação. O material sedimentado é constituído por partículas finas e ricas em matéria orgânica, constituídas por areias, siltes e argilas, transportados para, e posteriormente depositados, nos sedimentos inundados diuturnamente pelas marés. Uma vez sedimentados, podem sofrer diversos processos de intemperismo resultando via de regra na formação de argilo-minerais. Devido à alta capacidade na troca de íons e ânions, as argilas podem funcionar como importantes carreadores de nutrientes, matéria orgânica e, particularmente de metais, acumulando estas substâncias nos manguezais (Mounier *et al.*, 2001).

Durante a maré baixa, ocorrem sobre os sedimentos do mangue biofilmes, caracterizados por uma textura aveludada e de coloração cinza-esverdeada a branca, que surgem próximo às raízes das árvores e espalham-se sobre sedimentos adjacentes. Durante a maré alta, os biofilmes são em grande parte erodidos pelas águas, sendo dificultada sua lo-

calização. Pires & Lacerda (2004) estudaram a assembleia de microorganismos presente nos biofilmes; enquanto que Pires & Lacerda (2008) abordaram sua constituição mineralógica com ênfase nas piritas. No presente estudo, são apresentadas evidências de intemperismo e formação de minerais secundários a partir da mineralogia típica desses biofilmes.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo está localizada a oeste da cidade do Rio de Janeiro, na Baía de Sepetiba, no manguezal de Coroa Grande (22°54'32" - 22°54'42"S; 43°52'37" - 43°52'50"W). A região possui um clima subequatorial, sem estação seca definida, com umidade relativa do ar de cerca de 80%, temperatura média de 23°C, e período de maior pluviosidade no verão (200 a 250 mm mensais). A Baía de Sepetiba constitui um exemplo de laguna costeira onde predominam processos sedimentares clásticos (Lacerda *et al.*, 1987).

As coletas dos sedimentos e biofilmes associados foram realizadas em duas campanhas (estação seca e chuvosa), durante o período de maré baixa, quando o biofilme apresenta sua maior extensão. Para a coleta do biofilme foram utilizadas seringas plásticas descartáveis de 50 ml. As amostras foram acondicionadas em fracos plásticos de 100 ml, previamente lavados com soluções de EXTRAN (MERCK) alcalino a 5%, e em seguida lavados com HCl 0,5N e água destilada. Após a coleta, num prazo máximo de 6h, as amostras foram preservadas em freezer, a temperaturas variando entre -5°C a -10°C. Foram também coletados dois perfis de sedimentos usando-se tubos de acrílico de 65 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro, enterrados manualmente nos sedimentos. Os perfis foram fatiados de 5 em 5 cm e acondicionados em sacos plásticos e guardados em freezer.

Foram realizadas medidas *in situ*, em águas intersticiais sob o biofilme dos principais parâmetros físico-químicos (pH, Eh, e salinidade), utilizando-se um pHmetro HI 8014, Hanna Instruments, calibrado com soluções de calibração pH 4.0 e 7.4; e um Salinity Refractometer S-1, Shibuya Optical Co. Ltda. Os erros analíticos nas medidas foram sempre menores que 10%.

As amostras de sedimentos e biofilme foram analisadas usando-se difratometria de Raios-X (para análise mineralógica global e para minerais de argila). Após a caracterização geral por microscopia óptica o material foi analisado por microscopia ele-

trônica de varredura e dispersão de raios-X (MEV, EDX e EMAX).

Para as análises de raios-X, foi usado um Difratômetro Philips PW 1140/00 (40 kV, $Fek\alpha$), sendo que para a mineralogia global as amostras foram pulverizadas com preparação desorientada. A mineralogia das argilas foi obtida por extração da fração fina (inferior a 4 μm) em meio aquoso, após duas horas de repouso da suspensão e orientação em lâmina delgada, seca em estufa a 60°C. As amostras foram analisadas por difração de raios X na preparação normal, glicolada (etileno glicol) e aquecida a 500°C por cinco dias.

Para a observação, as amostras de biofilme foram lavadas com soluções de água destilada - etanol (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% de etanol, respectivamente). Neste tipo de preparação, as estruturas orgânicas puderam ser mantidas no estado mais próximo ao que se apresentam na natureza (Pires e Lacerda, 2004; 2008). Foram usadas fitas adesivas de dupla face não condutoras para fixar as amostras nos cilindros, e secas à temperatura ambiente (25°C). Estas amostras foram metalizadas com Pt-Pd, usando-se o Pt-Pd Hitachi E-1030 Sputtering e observadas em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi SEM S-2460 N (25kV, 2,5A, $Fek\alpha$), com janela de Be, e imagens de MEV eletro espalhados.

As imagens de raios-X foram feitas usando-se o EMAX-5770 Computer, Horiba.

RESULTADOS

Os dados físico-químicos revelam salinidade variando entre 9,5‰ e 15‰. Os valores de pH foram relativamente constantes com media de 6,3. Os valores de Eh variaram de +192 mV a -235 mV durante a estação seca e chuvosa, respectivamente.

A análise mineralógica do sedimento mostrou como mineralogia feldspatos, quartzo, minerais do grupo das micas, mica-vermiculita, (camadas irregulares), vermiculita e anfibólio. As argilas pedominantes foram a caulinita, illita, esmectita, clorita, illita-clorita (camada mista irregular), illita-esmectita (camada mista irregular). Em ambos os casos foi constatada uma monotonia mineralógica no perfil sedimentar. No caso da mineralogia geral do biofilme, a halita, minerais do grupo da caulinita, quartzo, mineral do grupo das micas, vermiculita, mica-vermiculita (camada mista irregular), esmectita, illita-clorita (camada mista irregular) foram predominantes.

As análises de MEV, EX e EMAX mostram cristais constituintes dos sedimentos e biofilmes exemplificados nas fotomicrografias das Figuras 1 - 4. As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 1A-D

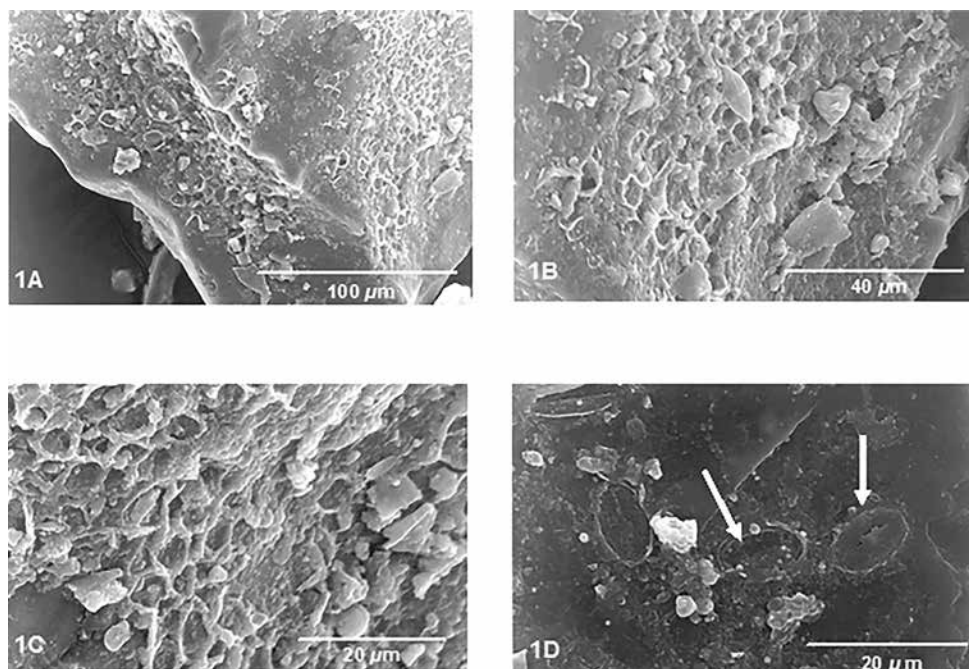


Figura 1 - Evidências da ação de microbiana sobre a superfície dos cristais de um alumino-silicato de Fe e K em biofilme de manguezal na Baía de Sepetiba, RJ. 1A: visão geral dos moldes sobre o cristal; 1B e 1C: detalhes dos moldes em 1A; 1D: marcas dos microrganismos na posição onde estavam fixados sobre o cristal (indicados pelas setas).

mostram em diferentes escalas evidências da ação de microbiana sobre a superfície dos cristais cujas análises de EDX revelam tratar-se de um alumino silicato de Fe e K. A sua superfície sugere a morfologia de estruturas de corrosão provocadas por microorganismos, sendo evidenciadas através da presença de moldes. Tais moldes são constituídos por material amorfo de acordo com o EDX. A Figura 1A mostra a visão geral dos moldes sobre o cristal. Nas Figuras 1B e 1C são vistos detalhes dos moldes em 1A. Na Figura 1D são evidenciadas as marcas dos microrganismos na posição onde estavam fixados sobre o cristal (indicados pelas setas).

As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 2A-C mostram feições de abrasão e corrosão em feldspatos existentes no sedimento e no biofilme. Na Figura 2A a abrasão e pontos de corrosão na face do cristal de feldspato evidenciam processos de intemperismo físico e dissolução química, este indicado pelas setas. Outra feição de abrasão e dissolução química é mais visível na Figura 2B. A dissolução ocorre inicialmente em fendas e buracos que seguem uma orientação dos planos de clivagem. A Figura 2C mostra bordas e cantos do cristal corroído, indicando a continuação da dissolução química.

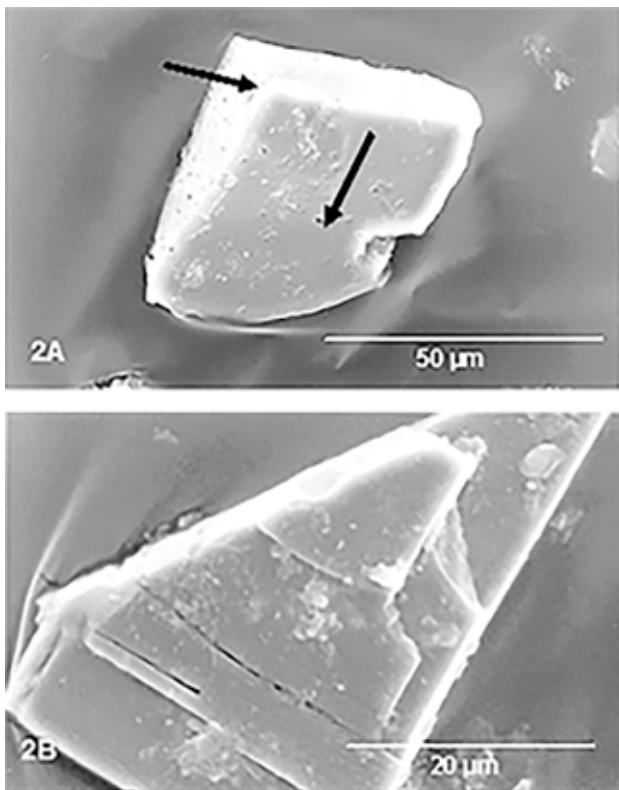


Figura 2 - Feições de abrasão e corrosão em feldspatos. 2A: abrasão e pontos de corrosão na face do cristal de feldspato; 2B: feição de abrasão e dissolução química; 2C: bordas e cantos do cristal corroído.

As fotomicrografias 3A e 3B mostram as feições de minerais micáceos. Na Figura 3A as feições de intemperismo sobre o cristal são observadas pela abertura das clivagens, microfissuras na porção superior do cristal (setas), e deformação dos planos de clivagem. A análise de EDX mostra o Si, Al, Fe, Cu e Mg como constituintes. A Figura 3B mostra a presença de microcristais de sulfetos entre os planos de clivagem do mineral micáceo.

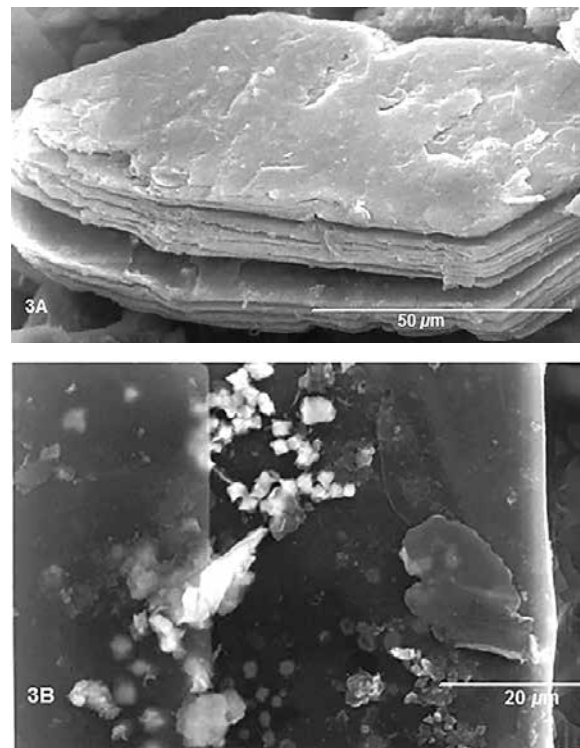
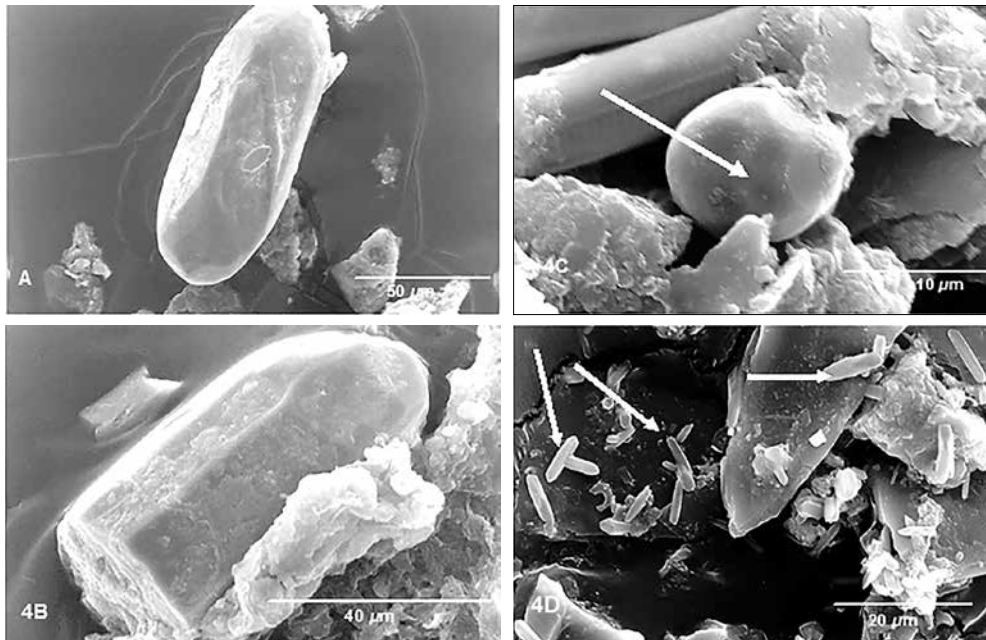


Figura 3 - Feições de minerais micáceos. 3A: feições de intemperismo sobre o cristal observadas pela abertura das clivagens, microfissuras na porção superior (setas), e deformação dos planos de clivagem. 3B: microcristais de sulfetos entre os planos de clivagem do mineral micáceo.

As fotomicrografias de MEV apresentadas nas Figuras 4A-D mostram feições de cristais de quartzo em processo de intemperismo e erosão. A figura 4A mostra um cristal subédrico, evidenciando o processo de abrasão; a Figura 4B mostra o cristal subédrico fratu-

rado, e a Figura 4C mostra o cristal totalmente sem arestas (indicado pela seta). As setas na fotomicrografia 4D mostram microcristais de quartzo dispostos sob forma de agregados, onde a forma destes cristais lembra em muito a morfologia de bactérias (cocóides).



Figuras 4 - Feições de cristais de quartzo em processo de intemperismo e erosão. 4A: cristal subédrico, evidenciando o processo de abrasão; 4B: cristal subédrico fraturado. 4C: cristal totalmente sem arestas (indicado pela seta); 4D: microcristais de quartzo dispostos sob forma de agregados, onde a forma destes cristais lembra em muito a morfologia de bactérias (cocóides (setas)).

DISCUSSÃO

A porção inorgânica da associação sedimento/biofilme foi analisada, e na maioria das amostragens os minerais se apresentavam em agregados, dificultando a observação de cristais isolados. Em alguns casos, cristais de quartzo, feldspatos e micas foram bem representados em relação aos processos geoquímicos a que estiveram submetidos: abrasão durante o transporte de material da rocha fonte até o local de deposição (intemperismo físico) e evidências de dissolução química dos cristais (intemperismo químico).

As análises de difratometria de raios-X do material apresentam uma “suíte” mineralógica constituída por feldspatos, quartzo, micas, mica-vermiculita, vermiculita e anfibólio no nível mais superior. Apesar da diferença encontrada entre a mineralogia geral dos sedimentos e do biofilme, a associação entre eles pode ser considerada como uma unidade, devido a proximidade, e a influência que cada um exerce sobre a outra durante os processos geoquí-

micos que ocorrem na área. Alguns cristais de aluminosilicatos apresentaram estruturas de dissolução (Figuras. 1A-D), provocadas por microorganismos, evidenciadas através dos moldes deixados por eles. A análise de EDX mostrou que estas estruturas são constituídas por 73% de Si, como sílica amorfa. A participação de microorganismos nos processos de intemperismo dos minerais presentes nos biofilmes confirma proposição de Pires & Lacerda (2004) sobre a interação entre a biota e a matriz mineralógica na formação dos biofilmes em manguezais.

Dos minerais observados no MEV, os feldspatos apresentaram feições de intemperismos físico e químico. Cristais apresentam planos de clivagem bem definidos, porém mostrando sinais incipientes de desgaste ou abrasão (Figura 2A), possivelmente processados na desagregação do granito-gnaiss da Serra de Coroa Grande transportados através das águas dos rios Timirim ou Tingussu, até sua deposição no interior do mangue.

A abrasão e dissolução química de feldspatos também são observadas em nas fotomicrografias 2A

e 2B: em 2A os pontos de corrosão do cristal subédrico, e em 2B as feições de corrosão são mais visíveis, e em 2C as arestas estão corroídas. O comportamento dos feldspatos no processo de intemperismo (Nahon, 1991), é explicado através da natureza das ligações Si-O serem 50% iônicas e 50% covalentes, enquanto que Al-O serem 63% covalentes. Assim, os feldspatos que possuem maiores quantidades de ligações Al-O são mais reativos ao intemperismo químico. O processo se inicia nos locais com maior disponibilidade de troca de íons entre a solução e o cristal, através de reações de hidrólise em áreas com alta densidade de energia de superfície: bordas, fendas, cantos, buracos, germinações e clivagens do cristal. A dissolução não afeta a superfície do cristal de modo uniforme, mas com uma orientação preferencial, diretamente ligada às deformações e às tensões que o cristal tenha sofrido sob influência da orientação cristalográfica. Assim aparecem corrosões rasas de forma lenticular, com formato alongado através da direção (010). Estas são seguidas por pontos de corrosão prismática, como buracos (Figura 2A), tornando-se profundos, e eventualmente une-se formando uma estrutura do tipo “colméia” que cortam o cristal (Figura 2B). A superfície do mineral em contacto com a solução de intemperismo muda quando é iniciado o processo de dissolução, de tal forma que diminui em tamanho, torna-se subdividida, e controla as taxas de reação (Figura 2C). Sob condições normais de intemperismo (pH 6, temperatura ambiente) como verificado na área de estudo, o feldspato é dissolvido sem o desenvolvimento de uma camada protetora que poderia controlar esta dissolução por difusão. Isso explica os cristais de feldspatos não apresentarem uma uniformidade nas feições de dissolução. Via de regra os processos verificados nos feldspatos estão de acordo com a sequência do intemperismo previsto para as condições ambientais verificadas (Welch & Ullman, 1996; Alekseyev *et al.*, 1997).

Cristais de minerais micáceos foram também observados neste estudo. As Figuras 3A e 3B mostram cristais com características morfológicas distintas de processos de intemperismo. Em 3A, o mineral micáceo apresenta na sua morfologia os planos de clivagem separados, como se estivessem “abertos”; deformações dos planos de clivagem, e microfissuras nas faces representadas nos planos horizontais superficiais do cristal. Na Figura 3B a presença de microcristais de sulfetos (pirita) entre os planos de clivagem pode sugerir uma possível fonte destes com o descolamento dos planos de clivagem sob ação do intemperismo físico. As condições redu-

toras, presentes pelo menos na estação chuvosa, suportam a existência destes cristais, tipicamente formados nas condições redutoras presentes frequentemente nos biofilmes (Pires & Lacerda, 2008). Essas feições que sugerem a ação de intemperismo sobre estes minerais também foram encontradas por Nahon (1991) em seus estudos laboratoriais de intemperismo em minerais micáceos. A sensibilidade ao intemperismo é resultado das diferenças na orientação das hidroxilas com relação á clivagem basal das micas.

Nahon (1991) sugere três estágios no processo de intemperismo de minerais micáceos: (1) pequenas transformações intracristalinas, sem modificações visíveis das propriedades óticas. São restritas às fracas trocas nos níveis dos íons das intercadas; (2) o processo torna-se óticamente visível, os íons das intercadas são trocados por hidroxilas e níveis octaédricos e tetraédricos passam a sofrer substituições (*degradação*); (3) o processo avança e a desorganização do mineral original é tal que pode formar um silicato do tipo 1/1, com a eliminação dos álcalis, influxo moderado de Si e Al pelas soluções de intemperismo (*neogênese*). Nestes três estágios, o parentesco químico entre a mica fresca e os produtos secundários é gradual. Quando o influxo na solução aumenta ocorre a *neoformação* com a acumulação de um produto secundário que cresce sobre a mica original, formando caulinita, ou caulinita - vermiculita. Os resultados deste estudo concordam com o modelo geral proposto, evidenciando a neoformação como o principal processo de intemperismo ocorrente.

Microcristais de quartzo foram observados apresentando estruturas características de intemperismo físico. Na figura 4A, o cristal subédrico de quartzo apresenta arestas polidas e microfissuras, características da abrasão, provavelmente ocorrida durante a fase de transporte da rocha fonte até o local de deposição. As figuras 4B e 4C mostram o microcristal fraturado e totalmente sem arestas. Segundo Nahon (1991) o cristal de quartzo corroído é frágil, e não pode resistir a um transporte mecânico posterior ao seu intemperismo (evolução *in situ* do intemperismo sobre o quartzo original fresco).

CONCLUSÃO

Os sedimentos do manguezal de Coroa Grande apresentam uma monotonia mineralógica muito semelhante para os sedimentos e biofilmes, podendo ser considerados como uma única suíte mineralógica. Os microcristais observados em MEV

mostraram que os processos de intemperismos físico e químico são atuantes, e suas feições podem ser observadas nos cristais de feldspatos, micas, quartzo. Os resultados caracterizam a neoformação como processo de intemperismo dominantes. Diversas estruturas de dissolução de minerais sugerem a participação de microorganismos no processo, confirmando hipóteses anteriores sobre a relevância da atividade microbiológica na formação de minerais secundários em sedimentos de manguezal.

Agradecimentos - Ao governo do Japão, através da JICA; à Prof^a. Dra. Tetsu Nakanishi, Universidade Nacional de Kobe, Departamento de Agricultura, pelas orientações nas análises de microscopia. Ao Laboratório Central de Análises Mineraias da Companhia de pesquisa e Recursos Mineraias, Urca, Rio de Janeiro, pelas análises de raios-X; e à Geol^a. Rafaela Bonfante Lançone pela ajuda nos tratamentos das fotos. Este estudo contou com apoio do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de Materiais Continente-Oceano, CNPq Proc., No. 573.601/2008-9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alekseyev, V.A.; Medvedeva, L.S.; Prisyagina, N.I.; Meshalkin, S.S. & Balbin, A.I. Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral dissolution and approach to equilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.61, n.6, p.1125-1142, 1997.

Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C. & Fiszman, M. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, SE-Brazil. *Sci. Tot. Environ.*, v.65, n.10, p.163-173, 1987.

Malmstrom, M. & Banwart, S. Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.61, n.7, p. 2779-2799, 1997.

Mounier, S., Lacerda, L.D., Marins, R.V. & Benaim, J.Y. Copper and mercury complexing capacity of organic matter from a mangrove mud flat environment, Sepetiba Bay, Brazil. *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, v.67, n.2, p. 519-525, 2001.

Nahon, D.B. *Introduction to the petrology of soils and chemical weathering*. Wiley, 313 p., New York, 1991.

Pires, L.C. & Lacerda, L.D. Diatomáceas em biofilme da interface sedimento - água no Manguezal de Coroa Grande, Baía de Sepetiba, RJ. *Arq. Ciên. Mar, Fortaleza*, v.37, n.1, p.105-112, 2004.

Pires, L.C. & Lacerda, L.D. Piritas framboidais associadas ao biofilme em sedimentos de Manguezal de Coroa grande, Baía de Sepetiba, RJ. *Geochim. Brasil*, v. 22, n. 3, p. 201-212, 2008.

Suguio, K. *Geologia sedimentar*. Editora. Edgard Blücher Ltda., 400 p., São Paulo, 2003.

Welch, S.A. & Ullman, W.J. Feldspar dissolution in acid and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.61, n.2, p.2939-2948, 1996.