

Miguel José Martins Caetano

***BIOGEOQUÍMICA DO MANGANÊS, FERRO,
COBRE E CÁDMIO EM SEDIMENTOS
DA RIA FORMOSA***



UNIVERSIDADE DO ALGARVE

**BIOGEOQUÍMICA DO MANGANÊS, FERRO,
COBRE E CÁDMIO EM SEDIMENTOS DA
RIA FORMOSA**

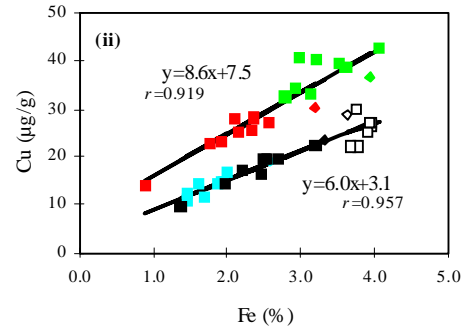
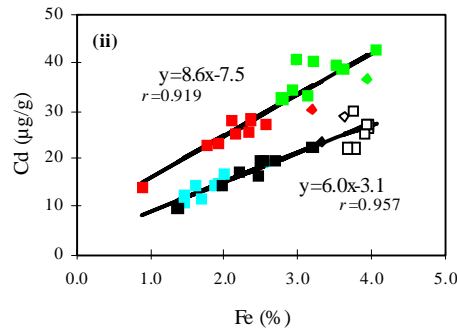
Miguel José Martins Caetano

Dissertação apresentada à Universidade
do Algarve para obtenção do grau de
Doutor em Ciências do Mar,
especialidade de Química Marinha

1998

ERRATA

Página **Localização**
onde se lê
deve
ler-se
 66 Fig. 4.16(ii)



82 Fig. 5.5
 Legenda do eixo yy

Qi (mmol)

$\Sigma \Delta Qi$ (mmol)

114 Legenda da Fig. 7.1
 foi...

Nas estações G e QL não foi...

Na estação G não

115 Legenda da Fig. 7.2
 determinada

Nas estações G e QL não foi
 determinada a concentração de Cu...

Na estação G não foi
 a concentração de Cd...

119 Linha 28
 existência de

...justifica a existência de concentrações...

...justifica a
 máximos de
 concentração...

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Engenheiro Carlos Alberto Garcia do Vale e Professora Maria João da Anunciação Franco Bebianno por me terem aceite como doutorando, pela disponibilidade e apoio na concepção desta tese e pelo incentivo nos momentos difíceis.

À Universidade do Algarve por me ter aceite como estudante de doutoramento.

Ao Instituto de Investigação das Pescas e do Mar por ter aceite ser a instituição de acolhimento e por todos os meios disponibilizados para a realização deste trabalho.

Ao Carlos Vale pela transmissão de conhecimentos e pelo seu sempre presente, sentido crítico.

Aos meus colegas Maria João Madureira, Manuela Falcão, Angela Serafim e Miguel Nuno pela valiosa ajuda durante a amostragem.

Aos meus colegas Maria João Madureira e Carlos Rocha pela revisão crítica deste documento e pelo companheirismo demonstrado.

Ao Rui Tiago pelo valioso contributo na revisão deste documento.

Quero expressar com amizade a todos os colegas e amigos, sem esquecer nenhum, que me apoiaram ao longo deste trabalho o meu grande reconhecimento.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica o apoio financeiro concedido através da bolsa de doutoramento do Programas CIENCIA (12/1993 a 12/1994) e PRAXIS XXI (12/1994 a 12/1997).

O apoio financeiro do projecto STRIDE/AMB/32/92 para realização de parte do trabalho experimental.

RESUMO

A Ria Formosa é uma laguna costeira de características mesotidais, situada na costa Sul de Portugal, que apresenta pronunciadas variações sazonais de temperatura e radiação luminosa. As extensas zonas intertidais desta laguna são inundadas pela maré duas vezes por dia ficando, por isso, também sujeitas a flutuações semidiurnas de temperatura, pressão e radiação luminosa. Estas condições podem afectar os equilíbrios físico-químicos existentes no sedimento.

Foi elaborado um esquema de amostragem de sedimentos em suspensão e de fundo em diversos locais da zona intertidal da Ria Formosa em duas escalas de tempo distintas: (a) uma escala sazonal, com o objectivo de estudar a influência das variações anuais de temperatura e os mecanismos por si desenvolvidos na composição elementar dos sedimentos; (b) ao longo de alguns minutos durante a inundação dos sedimentos pela água da maré, com objectivo de estudar o efeito da maré nos equilíbrios físico-químicos existentes no interior do sedimento. Nos sedimentos recolhidos sazonalmente foi medida a temperatura, o pH e o potencial redox, determinado o conteúdo em matéria orgânica e os teores de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd na fracção sólida. Na água intersticial foram determinadas as concentrações de Mn(II), Fe, Cu e Cd totais dissolvidos. Nas amostras de água intersticial colhidas durante a inundação dos sedimentos foram determinadas as concentrações de Cl⁻, Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cu e Cd totais dissolvidos.

A variação do teor de cloretos na água intersticial indicou que a inundação dos sedimentos intertidais pela maré causa infiltração da água através da superfície do sedimento e movimentos de água intersticial no seu interior. Estes movimentos de fluídos ocorreram preferencialmente nas camadas de maior permeabilidade. As alterações ao equilíbrio dinâmico da água intersticial foram mais intensas nos primeiros 28 minutos de inundação, diminuindo ao longo do tempo. Os processos físicos acima referidos provocaram a exportação de Mn(II), Fe(III), Cu e Cd totais dissolvidos da água intersticial para a coluna de água e simultaneamente induziram a oxidação das espécies reduzidas de manganês e de ferro. O Mn(II) foi oxidado a Mn(IV) na camada superficial dos sedimentos e, também, exportado para a coluna de água. A oxidação do Fe(II) a Fe(III) ocorreu, por sua vez, no interior do sedimento numa curta escala de tempo (<7 min.), saindo para a coluna de água uma pequena porção de Fe(III). Estas alterações, provocadas pela inundação dos sedimentos intertidais, mascararam eventuais variações sazonais das concentrações de Mn e Fe na fracção intersticial dos sedimentos. Os perfis de Cu e Cd totais dissolvidos na água intersticial mostraram a existência de várias zonas de mobilização nos primeiros 4 cm de sedimento. A mobilização de Cu não apresentou uma variação sazonal enquanto que as concentrações de Cd mostraram um incremento no Verão. Neste período, o cálculo de fluxos difusivos indicou uma intensificação dos processos de transferência destes metais através da interface sedimento-água relativamente aos existentes no interior do sedimento. Os fluxos difusivos de Cu foram uma ordem de grandeza inferiores ao transporte advectivo associado à inundação pela maré, enquanto que para o Cd as estimativas dos fluxos difusivos e do transporte advectivo foram comparáveis.

Em suma, os resultados obtidos mostraram que a distribuição destes elementos na água intersticial é reflexo do regime de transporte-reacção induzido pela inundação dos sedimentos intertidais, sendo para o Fe mais importantes os processos de reacção, enquanto que para o Mn, Cu e Cd os transportes advectivos são mais rápidos do que as reacções. Com base nestes resultados é proposto um modelo para os ciclos de Mn, Fe, Cu e Cd nas zonas intertidais de lagunas costeiras.

ABSTRACT

Ria Formosa is a mesotidal coastal lagoon located in the South of Portugal, that has pronounced seasonal variations of temperature and light. Intertidal sediments are flooded semidiurnally by the tide and have, in addition, fluctuations of temperature, pressure and light on a daily scale. These conditions affect the physics and the chemical equilibrium in sediments.

Suspended sediments settled in sediment traps and bottom sediments were collected in several stations of the intertidal area of Ria Formosa at two different time scales: (a) seasonally, in order to study the influence of temperature and the induced changes in the sediment elemental composition; (b) during tidal flooding, to evaluate the importance of inundation in the physical and chemical equilibrium of intertidal sediments. Temperature was measured in the uppermost sediment layers collected seasonally. Determinations of vertical profiles of pH, redox potential, organic matter, Al, Si, Mn, Fe, Cu and Cd were carried out in solids of the seasonal samples. In the corresponding pore waters Mn(II), total dissolved Fe, total dissolved Cu and total dissolved Cd were determined. During the tidal flooding concentrations of Cl⁻, Mn(II), Fe(II), Fe(III), total dissolved Cu and total dissolved Cd were determined in the sediment pore waters.

The chlorinity data indicates that tidal flooding causes the seepage of tidal water and the pore water motion through the sediment layers with higher permeability. The movement of pore waters with different chlorinities was more intense in the first 28 minutes of the flood. These movements cause the export of Mn(II), Fe(III), total dissolved Cu and total dissolved Cd to the water column, and simultaneously induce the oxidation of Mn(II) and Fe(II). Mn(II) was oxidised to Mn(IV) in the topmost sediment layer and partly exported to the water column, where Fe(II) was oxidised inside the sediment (in a time scale smaller than 7 minutes), and only a minor portion of Fe(III) escapes. The changes induced by the flooding in Mn and Fe equilibria between pore water and solids mask the eventual fluctuations occurred in seasonal time scales. Vertical profiles of total dissolved Cu and total dissolved Cd in the first 4 cm of the sediment point out to the mobilisation of these metals at certain depths. Mobilisation of Cu to pore waters did not vary seasonally, while that of Cd increased during the summer. In this period, estimated diffusive fluxes predict higher exchanges of Cd near the sediment-water interface than inside the sediment. This difference was not found for Cu. The diffusive fluxes of Cu were one order of magnitude lower than the advective transports induced by tidal inundation, while for Cd similar diffusion and advection were estimated. In short, metal concentrations in pore waters of intertidal sediments of Ria Formosa reflect the transport-reaction regime induced by flooding, the reactional component being dominant for Fe, and the transport emerging as the major factor for Mn, Cu and Cd.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	1	
Sistemas lagunares costeiros	3	
Sedimentos	3	
Interface sedimento-água	4	
Zonas intertidais		5
Diagéneses primária	5	
Degradação de matéria orgânica	6	
Alterações dos equilíbrios químicos na camada sedimentar superficial	8	
Manganês e Ferro em sedimentos	10	
Interação com o oxigénio	11	
Interação com o enxofre	11	
Interação com o ião ferroso	12	
Interação com compostos orgânicos e outros metais	12	
Cobre e Cádmio em sedimentos	13	
Objectivos do trabalho	14	
CAPÍTULO 2 - ÁREA DE ESTUDO	17	
Descrição do local	19	
Características climatéricas	21	
Hidrodinâmica	21	
Sedimentologia	21	
Parâmetros físico-químicos	22	
Caracterização biológica	23	
Indicadores de contaminação na Ria Formosa	24	
Contaminação bacteriológica	24	
Nutrientes	25	
Metais e compostos organoclorados	25	
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS	27	
Preparação do material de amostragem		29
Tratamento das amostras	29	
Medições <i>in loco</i>	31	
Granulometria	31	
Matéria orgânica sedimentar	32	
Metais pesados	32	
Cloretos	38	
Validação do método de amostragem	39	
Estatística aplicada	42	

**CAPÍTULO 4 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA FRACÇÃO SÓLIDA
DE SEDIMENTOS DA RIA FORMOSA** **45**

Introdução	47
Material e Métodos	47
Resultados	49
Variabilidade da composição das partículas em suspensão	49
Granulometria dos sedimentos superficiais	50
Alumínio	52
Silício	53
Matéria orgânica	53
Manganês e Ferro	54
Cobre	56
Cádmio	57
Discussão	58
Relações entre o alumínio e a fracção fina	58
Silício	59
Matéria orgânica	60
Manganês e Ferro	61
Cobre	65
Cádmio	68
Conclusões	71

**CAPÍTULO 5 - ASPECTOS DINÂMICOS DA ÁGUA INTERSTICIAL DE
SEDIMENTOS INTERTIDAIS DURANTE A INUNDAÇÃO
PELA MARÉ** **73**

Introdução	75
Material e Métodos	75
Resultados	77
Discussão	79
Balanço de massas	80
Mecanismo proposto para o movimento da água intersticial no início da inundação	82
Conclusões	86

**CAPÍTULO 6 - VARIAÇÃO DOS TEORES DE Mn E Fe NAS ÁGUAS
INTERSTICIAIS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM
DIFERENTES ESCALAS DE TEMPO** **87**

Introdução	89
Material e Métodos	89
Resultados	91
Estudo sazonal	91
Estudo do efeito de maré	97

Discussão	101
Estudo sazonal	101
Efeito de maré	104
Conclusões	108
CAPÍTULO 7 - VARIAÇÃO DOS TEORES DE Cu E Cd NAS ÁGUAS INTERSTICIAIS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM DIFERENTES ESCALAS DE TEMPO	109
<hr/>	
Introdução	111
Material e Métodos	111
Resultados	112
Estudo sazonal	113
Estudo do efeito de maré	116
Discussão	119
Fluxos de difusão na interface sedimento-água e no interior do sedimento:	
efeito de temperatura	120
Transporte por advecção: efeito de maré	124
Conclusões	126
CAPITULO 8 - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES	127
<hr/>	
Dicussão geral	129
Modelo proposto para os ciclos de Mn, Fe, Cu e Cd em zonas intertidais	134
Conclusões	136
Estudos adicionais a desenvolver	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139
<hr/>	
APÊNDICE A	151
APÊNDICE B	163
APÊNDICE C	175

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Sistemas lagunares costeiros

As lagunas costeiras podem ser classificadas em quatro categorias de acordo com a sua morfologia: estuarinas, abertas, semifechadas e fechadas (Lasserre, 1979). As lagunas estuarinas ou sistemas lagunares-estuarinos são caracterizadas por uma grande descarga fluvial e por várias ilhas barreira situadas na interface com o mar (Nichols e Allen, 1981). São ecossistemas muito dinâmicos com alterações morfológicas constantes e um grande volume de trocas com a zona costeira. Este tipo de lagunas é comum na Alemanha e Bélgica. As lagunas abertas são sistemas que resultaram da acção conjunta das ondas, marés e descargas fluviais moderadas (Lasserre, 1979). Estes factores causam a formação de ilhas barreira com entradas relativamente largas na zona de contacto com o mar. Os sedimentos mais finos (vasa) têm tendência em se acumular no interior da laguna enquanto que as partículas de maiores dimensões (areias) acumulam-se à entrada (Lasserre, 1979). As lagunas do golfo do México e da costa da Venezuela são exemplos deste tipo de sistemas. Com uma morfologia similar, as lagunas semifechadas diferem das anteriores na barreira, que tem a forma de um cordão litoral interrompido por estreitas barras (Nichols e Allen, 1981). Estas lagunas têm uma ligação permanente com o mar e uma pequena admissão de água doce relativamente ao volume tidal. A acção limitada das marés no seu interior favorece a acumulação de partículas finas. São exemplos as rias de Aveiro e Formosa em Portugal e a baía de Arcachon em França. As lagunas fechadas, também denominadas por lagunas mortas, são sistemas caracterizados por baixas trocas com o mar e tendem a tornar-se bacias de concentração de materiais terrestres, isoladas do mar por um cordão dunar (Fonseca, 1989). A lagoa de St. André em Portugal e o lago Solar em Israel são exemplos deste tipo de lagunas.

Sedimentos

Os sedimentos são um importante compartimento dos sistemas lagunares costeiros que interactuam com a coluna de água e são substrato de fauna e flora. Nestes sistemas lagunares os sedimentos são formados pela deposição de partículas em suspensão arrastadas por erosão eólica da crosta terrestre, erosão do leito e margem dos rios, transportadas da zona costeira adjacente e produzidas no seu interior (Reineck e Singh, 1980). Durante o transporte, as partículas em suspensão são fraccionadas de acordo com a sua composição e tamanho, sendo apenas as de pequenas dimensões ou de baixa densidade que chegam aos sistemas lagunares (Postma, 1967; Phleger, 1969). A sua composição mineralógica depende do tipo de rocha ou

solo que lhe deu origem e dos processos naturais de erosão mecânica e química a que estão sujeitas (Benjamin e Honeyman, 1992). Alguns tipos de sistemas lagunares importam do mar sedimentos de natureza arenosa que se depositam junto às barras. As partículas geradas no interior das lagunas dependem da produção biológica na coluna de água e, em alguns sistemas, a sua composição contém ainda uma componente antropogénica (Reineck e Singh, 1980). A remoção inorgânica nestes ambientes pode, também, dar origem a novas partículas. A sedimentação depende dos sistemas lagunares, tendo maior importância nos locais de baixa hidrodinamismo. Deste modo, o sedimento pode ser constituído por diversos tipos de material. A água que ocupa os interstícios do sedimento (água intersticial) é, ainda, considerada como fazendo parte do sedimento assim como os gases gerados em reacções no seu interior (Ugolini e Spaltenstein, 1992).

Os sedimentos podem ser caracterizados quanto ao diâmetro médio das partículas em argila, silte, areia, grânulos, cascalho, calhaus e blocos (Libes, 1992). O tamanho pode também dar alguma informação sobre a composição mineralógica das partículas como, por exemplo, os minerais de argila e a matéria orgânica são constituídos por partículas com dimensões inferiores a 20 μm , enquanto que as areias (ricas em sílica) têm dimensões superiores a 63 μm (Hallberg, 1992). No entanto, muitas destas partículas apresentam películas de matéria orgânica ou de óxidos de Fe e Mn, o que torna mais complexa a relação entre a granulometria e a composição química. O arranjo ou distribuição das partículas no sedimento condiciona a sua permeabilidade e porosidade.

Interface sedimento-água

Como o nome indica a interface sedimento-água é a fronteira entre o sedimento e a coluna de água. É através desta interface que se trocam os solutos resultantes da regeneração bentónica dos elementos químicos. Dado que as concentrações de muitas espécies químicas nas águas intersticiais são diferentes das existentes na coluna de água, os transportes difusivos e advectivos através desta fronteira são de grande importância na reciclagem destas espécies (Van Cappellen e Wang, 1995).

Zonas intertidais

As lagunas costeiras com características meso e macrotidais contêm extensas zonas intertidais que são alternadamente expostas à atmosfera e inundadas pelas marés. Estas áreas são quimicamente muito activas devido à elevada quantidade de matéria orgânica aí degradada (Christensen, 1989). A diminuição de pressão e o aumento de temperatura que ocorrem na emersão do sedimento podem originar drenagem, evaporação da água intersticial (Anderson e Howell, 1984; Agosta, 1985) e correntes de convecção (Musgrave e Reeburg, 1982). Durante a exposição o sedimento fica sujeito a condições de pressão, luz e temperatura que se modificam no percurso da sua imersão.

Diagéne primária

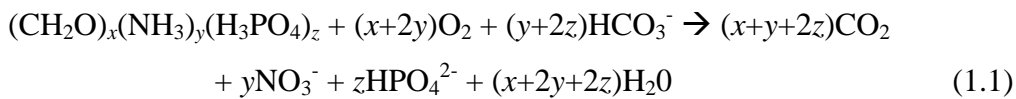
Nos sedimentos têm lugar um grande número de reacções complexas. A soma dos processos físicos, químicos e biológicos que causem alterações físicas e/ou químicas no sedimento é referida como diagéne (Berner, 1980). Se as modificações ocorrerem na camada superficial de sedimento, a temperaturas não elevadas, então o conjunto de processos referido é designado por diagéne primária (Berner, 1980). Alguns exemplos de processos diagenéticos são: cimentação, compactação, difusão, transformação de matéria orgânica proveniente da coluna de água e reacções de oxidação-redução. A cimentação consiste na precipitação de substâncias como aragonite, Mg-calcite (Berner, 1980) ou oxihidróxidos de ferro e manganês (Vale *et al.*, 1990) à volta das partículas preenchendo os interstícios do sedimento. A compactação é definida como a compressão do sedimento devido à sedimentação de partículas, de que resulta a diminuição do volume de água intersticial do sedimento. A difusão corresponde ao resultado do movimento aleatório de espécies químicas individuais, podendo ser dividida em quatro categorias (Berner, 1980): difusão molecular, dispersão, mistura e bioperturbação (quando estudada como processo difusivo). As condições redox de um sedimento determinam a estabilidade dos compostos sólidos que o compõem e o sentido das reacções espontâneas que aí ocorrem (Hallberg, 1992).

Degradação de matéria orgânica

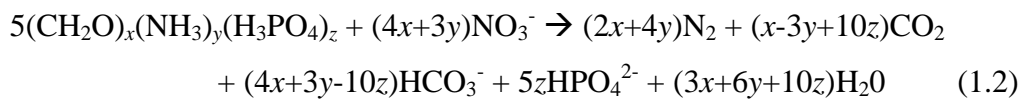
A concentração de espécies químicas receptoras de electrões (O_2 , NO_3^- , MnO_2 ,...) no sedimento, é determinante para as reacções de oxidação da matéria orgânica aí existentes. Numa perspectiva simplista a matéria orgânica é oxidada pelo oxidante termodinamicamente

mais favorável, isto é, com maior energia livre de Gibbs por mole de carbono orgânico oxidado (Froelich *et al.*, 1979, Stumm e Morgan, 1996). A utilização de outros oxidantes prossegue por ordem decrescente de energia. A matéria orgânica marinha sedimentada poder assumir diversas formas químicas sendo, deste modo, expressa por $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$, em que as variáveis x , y , e z representam os números estequiométricos. A sequência de reacções de oxidação de matéria orgânica é a seguinte (Van Cappellen e Wang, 1996; Dhakar e Burdige, 1996):

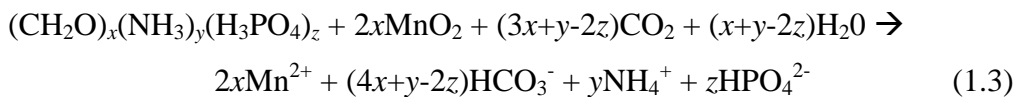
respiração aeróbica



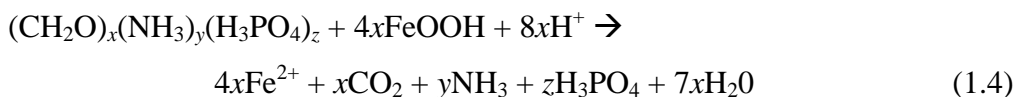
redução de nitrato



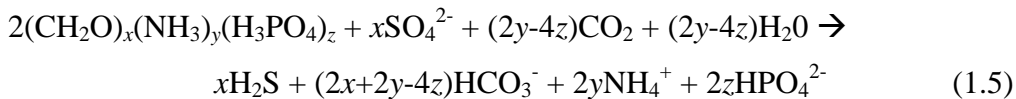
redução de manganês



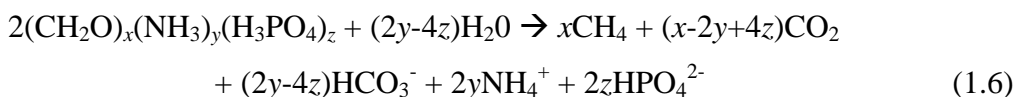
redução de ferro



redução de sulfato



produção de metano



Num sedimento não perturbado, a sucessão destas reacções é a base para a classificação de três zonas com diferentes potencial redox e composição química em: óxica, subóxica e anóxica (Froelich *et al.*, 1979). Ou seja, o estabelecimento de uma zonation química vertical. A zona óxica ou oxidada do sedimento é definida como a camada onde ocorre a reacção de respiração aeróbica (equação 1.1). A zona subsequente é definida como subóxica e compreende a camada de sedimento onde ocorrem as reduções de nitrato (equação 1.2), manganês (equação 1.3) e ferro (equação 1.4). Por fim existe a zona anóxica onde ocorrem as restantes reacções (equações 1.5 e 1.6). A espessura destas zonas depende do ambiente sedimentar, sendo em áreas intertidais muito fina e a fronteira que as separa nem sempre clara. Em sedimentos pelágicos a quantidade de matéria orgânica é menor e a separação entre as zonas mais bem definida. Alguns dos oxidantes para a decomposição da matéria orgânica provêm da coluna de água. O O_2 , NO_3^- e SO_4^{2-} dissolvidos na coluna de água migram através da interface sedimento-água para a água intersticial. O O_2 é consumido durante a oxidação da matéria orgânica (equação 1.1) e de outros constituintes da água intersticial como NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} e S^{2-} (Meyer *et al.*, 1994). O NO_3^- e o SO_4^{2-} produzido nestas reacções são estáveis na presença de O_2 , migrando para camadas mais profundas (zona subóxica e anóxica) do sedimento onde são utilizados como receptores de electrões noutras reacções de oxidação da matéria orgânica (equações 1.2 e 1.5). Outros oxidantes são produzidos no interior do sedimento. O MnO_2 é o oxidante preferencial da matéria orgânica quando a sua concentração for muito superior à de O_2 e de NO_3^- (Stumm e Morgan, 1996). O Mn^{2+} resultante difunde para a superfície onde volta a precipitar sob a forma de oxihidróxidos (Aller, 1994). A degradação da matéria orgânica através do $FeOOH$ é termodinamicamente menos favorável que a anterior mas é reconhecidamente um processo muito importante (Burdige, 1993), dada que a concentração dos compostos de ferro é muito superior à de manganês. O Fe^{2+} resultante difunde para a superfície do sedimento, onde é oxidado pelo MnO_2 (Lovely e Phillips, 1988) e pelo O_2 (Davison *et al.*, 1991). De acordo com a sequência atrás apresentada o SO_4^{2-} é o oxidante da matéria orgânica utilizado quando a sua concentração é muito superior à dos outros oxidantes. O S^{2-} produzido nesta reacção difunde no sentido da interface sedimento-água onde reage com o Fe^{2+} , dando origem a sulfuretos de ferro.

Alterações dos equilíbrios químicos na camada sedimentar superficial

O vento e a ondulação marítima podem provocar alterações na química dos sedimentos superficiais subtidais. A variação da pressão causada pelo movimento das ondas força a água rica em oxigénio a passar pelos interstícios do sedimento (Shum e Sundby, 1996), passando a respiração aeróbica (equação 1.1) a ser o principal processo de degradação da matéria orgânica.

Nas zonas intertidais o ciclo semidiurno de maré pode alterar os equilíbrios existentes nos sedimentos. Durante a maré vazante a água intersticial é removida dos sedimentos através de processos de drenagem (Agosta, 1985). A camada superficial do sedimento, enquanto exposta à atmosfera, recebe uma grande quantidade de energia radiante de que resulta principalmente a catálise de reacções fotoquímicas na superfície do sedimento (Stumm e Morgan, 1996), a intensificação da fotossíntese e o aumento da temperatura do sedimento superficial (Musgrave e Reeburg, 1982). Quando os óxidos de manganês e ferro são formados à superfície a intensificação da radiação solar catalisa a sua redução (Sunda e Huntsman, 1994; Stumm e Morgan, 1996), libertando para a água intersticial as respectivas espécies reduzidas e outros metais pesados que estejam retidos nos óxidos. A intensificação da fotossíntese do fitóbentos provoca um aumento da concentração de oxigénio à superfície do sedimento (Brotas *et al.*, 1990), intensificando a degradação da matéria orgânica através da respiração aeróbica e, conseqüentemente, a mobilização de metais pesados (Cu, Cd, etc.) na interface do sedimento-água (Petersen *et al.*, 1995). O aumento da temperatura na camada superficial do sedimento pode alterar a cinética das reacções que aí ocorrem (Stumm e Morgan, 1996) ou gerar movimentos de água intersticial por correntes de convecção (Musgrave e Reeburg, 1982).

A inundação do sedimento superficial pela maré cria novas condições. A penetração da água da maré pelos interstícios do sedimento promove a interacção entre as partículas e a água (Morris, 1995) fornecendo, principalmente, oxidantes a zonas mais profundas do sedimento (Kerner e Wallmann, 1992) e exportando outras substâncias para a coluna de água (Harvey *et al.*, 1995). A importação de novas substâncias para o interior do sedimento foi demonstrada por Kerner e Wallmann (1992) quando verificaram que a percolação de água, rica em O₂, pelo sedimento subóxico alterava o processo de degradação da matéria orgânica. Estudos realizados por Falcão e Vale (1995) na Ria Formosa mostraram que a exportação de amónia durante a inundação dos sedimentos é extremamente importante para a produção

primária da laguna, dado que é duas ordens de grandeza superior ao fluxo deste nutriente por difusão molecular. Será, ainda, de esperar reacções redox com cinéticas rápidas, mas estes casos têm sido menos documentadas.

As plantas e os organismos bentónicos modificam a composição química e a estrutura física dos sedimentos (Vale e Sundby, 1998). Estas alterações decorrem de requisitos necessários à nutrição e fixação das plantas e alimentação e defesa em relação ao ambiente hostil dos sedimentos anóxicos para os organismos bentónicos. A difusão de oxigénio através das raízes das plantas aumenta o potencial redox e diminui o pH do sedimento na zona radicular. Este processo provoca a mobilização de metais pesados, retidos sobre a forma de sulfuretos insolúveis, para a água intersticial (Madureira *et al.*, 1997; Caçador, 1994). Muitos organismos bentónicos constroem galerias no sedimento e movimentam partículas e água da zona anóxica para a superfície e vice-versa. Os transportes ascendente e descendente de material causam a oxidação de sulfuretos metálicos com a consequente mobilização de metais pesados.

Manganês e Ferro em sedimentos

O manganês e o ferro são metais de transição abundantes na crosta terrestre (o manganês é cerca de 5 a 10 vezes menos abundante que o ferro) com estados de oxidação que facilmente se modificam em função das condições ambientais.

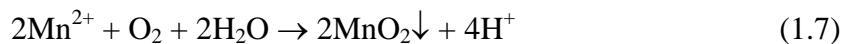
O manganês existe, geralmente, nos estados de oxidação II e IV, em sedimentos marinhos. As espécies oxidadas, óxidos (ou oxihidróxidos), são consideradas geralmente na forma MnO_x , apesar de outros catiões se encontrarem incorporados na rede cristalina destes minerais (Burdige, 1993). MnO_x é uma forma não estequiométrica em que x varia entre 1 e 2, o que significa que o estado de oxidação médio destes minerais varia entre II e IV. Estes óxidos são frequentemente amorfos e estão associados aos óxidos de ferro ou como revestimentos de partículas sedimentares inorgânicas ou biogénicas. De acordo com Burdige (1993) as formas minerais dos óxidos de manganês predominantes em sedimentos marinhos são: vernadite, $MnO_2 \cdot nH_2O \cdot m(R_2O, RO, R_2O_3)$, em que $R=Na, Ca, Co, Fe$ e Mn (também representada por δ - MnO_2); todoroquite, $(Ca, Na, K)(Mg, Mn^{2+})Mn_5O_{12} \cdot xH_2O$ e birnessite $(Na, Ca, K)(Mg, Mn^{2+})Mn_6O_{14} \cdot 5H_2O$. O produto final da redução destes óxidos é o Mn^{2+} encontrando-se, normalmente, na água intersticial na forma de ião livre ou complexado por substâncias orgânicas.

O ferro em ambientes marinhos existe, geralmente, nos estados de oxidação II e III. As formas minerais de óxidos (ou oxihidróxidos) de ferro predominantes identificadas em sedimentos são: goetite (α -FeOOH), ferridrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), acageneite (β -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) e magnetite (Fe_3O_4) (Burdige, 1993). A redução destes óxidos origina, geralmente, Fe^{2+} que em contraste com o Mn^{2+} é muito menos solúvel formando diversos precipitados (*e.g.*, FeS e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Berner, 1980). As diferentes solubilidades das formas químicas de manganês e ferro contribuem para ciclos diagenéticos distintos (Burdige e Nealson, 1986).

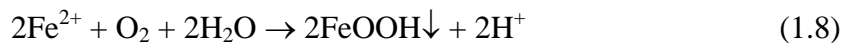
Uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos interactuam quimicamente com as diversas formas de manganês e ferro, modificando os seus estados de oxidação.

Interacção com o oxigénio

O Mn^{2+} reage com o O_2 originando óxidos insolúveis (equação 1.7; Stumm e Morgan, 1996). A velocidade desta reacção é lenta em meio homogéneo, mas pode ser catalisada por oxihidróxidos de manganês e de ferro (Van Capellen e Wang, 1996).

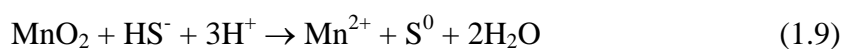


O Fe^{2+} é facilmente oxidado pelo oxigénio formando oxihidróxidos insolúveis (equação 1.8; Dhakar e Burdige, 1996). Esta reacção ocorre muito rapidamente (segundos-minuto) tanto em meio homogéneo como heterogéneo (Davison e Seed, 1983; Van Capellen e Wang, 1996).

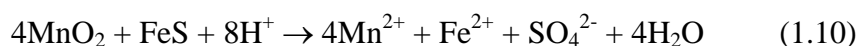


Interacção com o enxofre

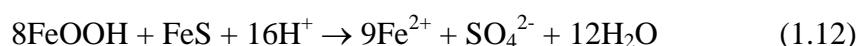
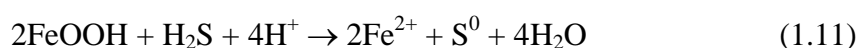
O sulfureto tem uma forte interacção com o manganês e com o ferro. A reacção entre o Mn^{2+} e o S^{2-} origina MnS que é um composto relativamente solúvel (Stumm e Morgan, 1996). Os óxidos de Mn têm uma elevada reactividade com o sulfureto originando enxofre elementar (equação 1.9; Burdige e Nealson, 1986).



Estudos realizados por Aller e Rude (1988) mostraram que o MnO_2 e outros sólidos de manganês são reduzidos a Mn^{2+} por acção de sulfuretos de ferro como exemplifica a equação 1.10. Estas reacções envolvem a transferência de 7 a 8 electrões por cada átomo de enxofre, devendo por isso implicar vários passos, com formação de espécies de enxofre intermédias (Moses *et al.*, 1987).



O Fe^{2+} reage rapidamente com o S^{2-} originando sulfuretos de ferro insolúveis (FeS), removendo o ferro dissolvido das águas intersticiais (Berner, 1980). Tal, como para o manganês, também os óxidos e oxihidróxidos de ferro são reduzidos por acção do sulfureto (equações 1.11 e 1.12; Aller e Rude, 1988).

*Interacção com o ião ferroso*

O Fe^{2+} também actua como redutor dos óxidos de manganês (Equação 1.13; Lovely e Phillips, 1988). Segundo estes autores esta reacção redox tem uma cinética muito rápida. Esta interacção revela-se muito importante em ambientes sedimentares uma vez que o Mn(IV) será sempre reduzido antes do Fe(III) (Nealson e Saffarini, 1994).



Interacção com compostos orgânicos e outros metais

Uma grande variedade de compostos orgânicos (*e.g.*, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, etc.) reduz as formas oxidadas de ferro, como exemplifica a equação 1.4 da degradação da matéria orgânica. Os óxidos de manganês e de ferro quando se formam possuem uma complexa distribuição de cargas na superfície, que é bastante activa em estabelecer ligações com outros metais pesados (Zn, Cu, Cd, Pb, etc.), incluindo, também o Mn^{2+} e Fe^{2+} (Balistriero e Murray, 1986; Tessier *et al.*, 1996).

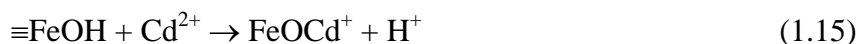
A interacção com outros compostos como nitrito, amónia, peróxido de hidrogénio, etc. que alteram os estados de oxidação do Mn e do Fe, bem com carbonatos, fosfatos que removem estes metais da fracção dissolvida está largamente descrita na bibliografia (Lovely, 1991; Burdige, 1993; Nealson e Saffarini, 1994).

Cobre e Cádmio em sedimentos

O cobre é um elemento químico essencial ao ciclo da vida mas acima de determinadas concentrações é tóxico. Em sedimentos marinhos este metal existe maioritariamente nos estados de oxidação I e II. Existem pelo menos 20 formas minerais identificadas de sulfuretos, hidróxidos, óxidos, sulfatos e carbonatos de cobre das quais a calcopirite ($CuFeS_2$) é a mais abundante (Benjamin e Honeyman, 1992). Na fracção dissolvida o ião bivalente é o mais estável em meio oxigenado, encontrando-se em grande parte complexado por substâncias orgânicas, hidróxidos, carbonatos, fosfatos e amónia (Elderfield, 1981; Benjamin e Honeyman, 1992). Em ambientes anóxicos o cobre encontra-se essencialmente no estado de oxidação I complexado com bissulfuretos, polissulfuretos e cloretos (Davies-Colley *et al.*, 1985).

O cádmio é um elemento pouco abundante na crosta terrestre e que tem efeitos nocivos nos organismos. Em sedimentos marinhos encontra-se normalmente no estado de oxidação II (Aylett, 1979) associado a diversos tipos de materiais: minerais de enxofre (*e.g.*, sefalerite, vurtessite e *greenockite*), fosforites ($Cd-P_2O_5$), nódulos de manganês, compostos orgânicos, calcários, argilas, etc. (Peterson e Alloway, 1979). Na fase dissolvida a sua especiação depende das condições ambientais encontrando-se na forma de cloro-complexos ou incorporado em compostos orgânicos em meios ricos em oxigénio. Em meio anóxico este metal é complexado pelo ião sulfureto, formando, essencialmente bissulfuretos (Davies-Colley *et al.*, 1985).

As transformações químicas que controlam o transporte de Cu e Cd no sedimento estão associadas à degradação de matéria orgânica e às químicas de Mn, Fe e S. A deposição de partículas biogénicas é o principal fonte de Cu e Cd para os sedimentos (Cossa e Lassus, 1989; Petersen *et al.*, 1995), que após sedimentação a matéria orgânica particulada é oxidada através do O₂, na camada superficial do sedimento, mobilizando os metais a si associados para a água intersticial (Wallmann *et al.*, 1996). A intensidade desta mobilização depende da velocidade de sedimentação, condições redox do ambiente sedimentar, bioperturbação, etc. (Kersten, 1995). Os metais mobilizados podem permanecer na água intersticial, associarem-se à fracção sólida, ser redistribuídos no interior do sedimento ou transportados para a coluna de água por difusão ou advecção (Cossa e Lassus, 1989; Widderlund, 1996). Se estes metais difundirem para a zona subóxica do sedimento poderão ficar associados a oxihidróxidos de Fe e Mn (Gobeil *et al.*, 1987; Shaw *et al.*, 1990) através de processos de adsorção e coprecipitação (Benjamin e Leckie, 1981; Balistrieri e Murray, 1986; Stumm, 1992). Esta retenção é feita nos grupos hidróxilo dos oxihidróxidos e em grupos funcionais de matéria orgânica adsorvida à superfície destes sólidos (Tessier *et al.*, 1996). As equações 1.14, 1.15 e 1.16 exemplificam alguns destes mecanismos:



em que L^{x-} representa um complexo de matéria orgânica. No entanto, se os metais mobilizados difundirem para uma zona do sedimento com características anóxicas, a sua especiação dependerá da concentração de sulfureto existente. Em virtude do potencial redox desta zona do sedimento ser relativamente baixo o cobre existe na forma de ião monovalente (Davies-Colley *et al.*, 1985). Segundo estes autores dependendo da concentração de S²⁻ o Cu e o Cd formam sulfuretos insolúveis ou complexos solúveis (Cu(S₄)₂³⁻ e Cd(HS)₂).

Objectivos do trabalho

A Ria Formosa é um sistema que está sujeito a alterações sazonais de temperatura, radiação luminosa e matéria orgânica muito pronunciadas (Falcão, 1997). As suas extensas áreas intertidais são inundadas pela maré duas vezes por dia. Estas alterações poderão ter

repercussões quer nos equilíbrios químicos existentes no sedimento, quer na fracção sólida quer na água intersticial. É, por isso, um local adequado ao estudo destes processos no meio natural. Incidindo este estudo nas zonas intertidais foi delineado um plano de amostragem baseado em duas escalas de tempo distintas: (a) uma escala **sazonal**, com o objectivo de estudar a influência das variações anuais de temperatura e dos mecanismos por si desenvolvidos, na composição química elementar dos sedimentos da Ria Formosa; (b) **pequenos intervalos de tempo**, para estudar o efeito da inundação dos sedimentos pela água da maré. Os estudos realizados nestas escalas de tempo foram denominados, respectivamente, por estudo sazonal e estudo do efeito de maré e incidiram sobre o Fe e o Mn, por serem dois elementos chave na diagénese primária de sedimentos intertidais, e sobre o Cu e o Cd que poderão ser potenciais contaminantes.

Com este trabalho pretendeu-se estudar os ciclos biogeoquímicos de Mn, Fe, Cu e Cd na camada superficial dos sedimentos intertidais da Ria Formosa. Para isso foi realizada uma pesquisa bibliográfica focalizada no comportamento destes metais nos equilíbrios físico-químicos existentes no interior do sedimento (Capítulo 1). Foi também feita uma compilação dos trabalhos já realizados na Ria Formosa de modo a caracterizar a área de estudo (Capítulo 2). O material e os métodos utilizados na execução deste trabalho foram otimizados para o tipo de amostras a recolher e a analisar, procedendo-se também à validação do método de amostragem utilizado (Capítulo 3). A importância da variação espacial dos teores de Mn, Fe, Cu e Cd nos sedimentos superficiais da área intertidal da Ria Formosa foi discutida no Capítulo 4. A dinâmica da água intersticial do sedimentos intertidais durante a sua inundação pela água da maré foi estudada no Capítulo 5. A influência das variações sazonais de temperatura e matéria orgânica e o efeito da inundação dos sedimentos pela maré (dinâmica e fornecimento de oxidantes) na distribuição de Mn, Fe, Cu e Cd na águas intersticiais foi discutida nos Capítulos 6 e 7. Nestes capítulos foi também estudada a importância das escalas sazonal e de maré nas concentrações destes metais na água intersticial. No capítulo 8 foi discutido o conjunto dos resultados obtidos, proposto um modelo para o ciclo dos metais estudados e apresentadas as conclusões finais da dissertação.

CAPÍTULO 2

ÁREA DE ESTUDO

Descrição do local

A Ria Formosa, também denominada Ria de Faro-Olhão é uma laguna costeira de configuração triangular situada na costa meridional portuguesa (Figura 2.1) que surge na continuidade de vários sistemas lagunares do Golfo de Cádiz (Bettencourt, 1994). O seu limite a oeste situa-se no meridiano que passa no Ancão ($8^{\circ}02.1'W$) e a leste no meridiano que passa por Cacela ($7^{\circ}31.8'W$). Nesta direcção (oeste-este) a ria tem uma extensão de cerca de 55 Km. Na direcção ortogonal o limite norte corresponde à linha da costa definida por terra firme e a sul pelo cordão arenoso ou restinga, subdividido em ilhas alongadas dispostas na direcção oeste-este.

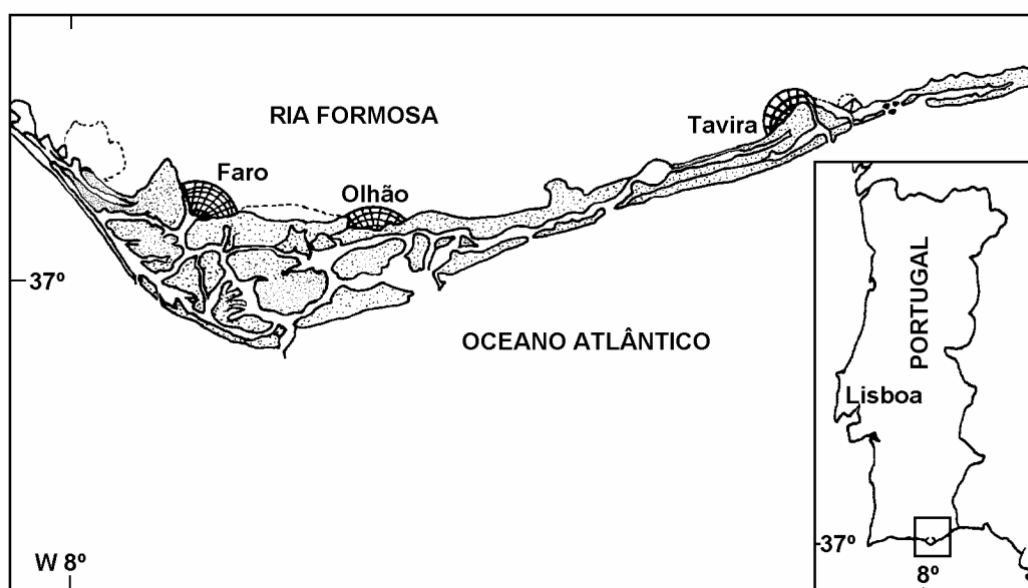


Figura 2.1 - Mapa da Ria Formosa, com os principais canais, barras, zonas intertidais e ilhas barreiras.

O cordão é constituído pela península de Ancão ou de Faro, Ilha da Barreta ou Deserta, Ilha da Culatra, Ilha da Armona, Ilha de Tavira, Ilha de Cacela ou da Armação da Abóbora e península da Manta Rota (Granja, 1984; Monteiro, 1989; Bettencourt, 1994). A ligação ao mar é permanente apesar das barras serem morfologicamente instáveis, sendo as Barras de Faro-Olhão e Tavira fixas artificialmente para permitir a navegação.

A Ria Formosa tem uma área total de 163 Km^2 dos quais 118 Km^2 são de zona húmida, 25 Km^2 correspondem a dunas e bancos de areia apenas submersíveis em preia-mar de marés vivas e os restantes 20 Km^2 são ocupados por marinhas de sal e bacias de aquicultura (Monteiro, 1989). A zona intertidal da Ria representa cerca de 50 % da área

húmida. Na situação de baixa-mar de marés vivas a área coberta de água limita-se aos canais mais importantes (Canais de Faro, Olhão, Ramalhete e parte dos Canais de Marim e Tavira) não havendo comunicação entre as diferentes barras (Águas, 1986). Durante a preia-mar a laguna muda drasticamente de contornos, apresentando uma vasta área coberta de água na qual são visíveis algumas ilhas dispersas (Calvário, 1986). O Canal de Faro ocupa uma área de 3.32 Km², tem uma extensão de 9 Km e uma largura que varia entre os 625 e os 125 m. O Canal de Olhão, com dimensões semelhantes, ocupa uma área de 3.37 Km², tem uma extensão de 7 Km enquanto que a sua largura varia entre 250 e os 600 m. A profundidade média de ambos é cerca de 4 m (Granja, 1984).

Cerca de metade da área húmida da Ria Formosa é ocupada por sapais formados por vegetação herbácea ou arbustiva que se desenvolve em condições de baixa hidrodinâmica (Calvário, 1986). A zonação da vegetação dos sapais está relacionada com as cotas alcançadas pelas marés, ou seja, com o tempo de submersão das águas (Cruz, 1986). Em áreas sempre submersas são observados campos de *Zostera marina* e diversas espécies de algas (*Ulva* spp., *Enteromorpha* spp., *Fucus* spp., etc.) (Calvário, 1986; Falcão, 1997). Em locais emersos em baixa-mar a vegetação é composta por agrupamentos vegetais de algas e ocasionalmente por *Zostera noltii* (Cruz, 1986). A cotas superiores (2.5 m acima do zero hidrográfico) a vegetação é mais diversificada, sendo composta por *Spartina maritima*, *Arthrocnemum perenne*, *Arthrocnemum fruticosum* e *Artiplex portulacoides* na zona de baixo sapal (Calvário, 1986; Monteiro, 1989). Seguem-se na zona supralitoral, entre outras, cinturas de *Arthrocnemum glaucum*, *Suaeda vera* e *Juncus maritimus* (Cruz, 1986; Monteiro, 1989).

Na linha limite interior da laguna destacam-se três pólos populacionais importantes (Faro, Olhão e Tavira) com cerca de cem mil habitantes (Falcão, 1997). No cordão litoral a população apresenta uma variação sazonal coincidente com as estações alta e baixa do turismo. É parte constituinte da área do sistema lagunar da Ria o Parque Natural da Ria Formosa, delimitado pelas penínsulas de Ancão e da Manta Rota, que se encontra sob jurisdição dos municípios de Loulé, Faro, Olhão, Tavira e Vila Real de Santo António (SPNRCN, 1989).

Características climatéricas

O clima da região sul de Portugal (Algarve) é mediterrânico de características semiáridas onde os níveis de irradiação solar e insolação são superiores aos registados no resto da Europa (Cunha, 1985). Uma estação seca e prolongada durante os meses de Verão e um Inverno com pouca precipitação, caracterizam este tipo de climas. A insolação apresenta valores elevados (3000-3200 h/ano), a temperatura média é cerca de 17 °C e a precipitação é relativamente baixa (400-600 mm/ano) (Calvário, 1986). Durante o dia a amplitude da variação da temperatura do ar é de 6 a 9 °C no Inverno, enquanto que no Verão atinge 8 a 15 °C (Gamito, 1994).

Hidrodinâmica

O regime de maré na Ria Formosa é do tipo semidiurno. As amplitudes de maré médias são próximas dos 2 m sendo os valores máximos sempre inferiores a 4 m, tendo portanto a laguna características mesotidais (Melo, 1990). Em cada maré cerca de 50 a 75 % do volume de água é trocado com a zona costeira (Sprung, 1994). Os caudais registados no interior da Ria são inferiores aos observados nas barras (Lima e Vale, 1980), devido à confluência dos canais verificada nestas saídas (Melo, 1990). A velocidade da corrente diminui à medida que a água da maré evolui pelos canais da Ria (Lima e Vale, 1980; Águas, 1986), aproximando-se de zero nas zonas intertidais (Monteiro, 1989).

As fontes de água doce da Ria Formosa consistem em cinco pequenos rios (Ribeira de São Lourenço, Rio Seco, Ribeira de Marim, Ribeira de Mosqueteiros e Rio Gilão) e alguns ribeiros que apenas estão activos na época das chuvas (Newton, 1995).

Sedimentologia

Os sedimentos da Ria Formosa têm diversas origens. Estudos realizados por Dias *et al.* (1986) indicam que a erosão das falésias situadas a Oeste da laguna, sobretudo as situadas entre o Ancão e os Olhos de Água, e o transporte de partículas ressuspendidas na plataforma continental são os principais processos a fornecerem sedimentos ao sistema lagunar. Abrantes *et al.* (1985) verificaram que os sedimentos das ilhas barreira, para além da componente terrígena, têm também uma componente biogénica.

Os sedimentos da Ria são, de um modo geral, compostos por uma mistura de areia e vasa. As análises granulométrica e calcimétrica de sedimentos superficiais de zonas subtidais

e intertidais realizadas por Monteiro (1989), evidenciaram o carácter diversificado dos sedimentos da Ria Formosa. No cordão litoral, junto às barras e no leito dos canais, os sedimentos são essencialmente constituídos por areias média e grosseira. Os baixios e bancos existentes no interior da Ria, pertencentes a antigos cordões litorais, têm as mesmas características (Granja, 1984). Os sedimentos das margens dos canais apresentam características areno-vasosas, enquanto que nas zonas intertidais, onde a hidrodinâmica da maré é baixa, os sedimentos são vaso-arenosos ou vasosos (Bettencourt, 1994).

Parâmetros físico-químicos

A intensa radiação solar e a profundidade pouco acentuada da Ria torna-a particularmente sujeita a oscilações consideráveis de temperatura. A temperatura da água apresenta uma variação anual semelhante à atmosférica, isto é, durante os meses de Verão os valores são 7 a 16 °C mais elevados do que no Inverno (Newton, 1995). Relativamente à salinidade há uma certa regularidade durante o ano (36-37) em virtude da baixa carga de água doce, exceptuando em períodos de chuva intensa onde a salinidade atinge valores inferiores a 30 (Lima e Vale, 1980; Falcão *et al.*, 1992).

A concentração hidrogeniónica (pH) na coluna de água é relativamente constante (≈ 8.0) ao longo da Ria (CEPASA, 1980; Calvário, 1986), reflectindo uma homogeneização da massa de água da laguna com a entrada de água do mar (Falcão, 1997). Somente em situações de baixa mar, na proximidade das zonas sob a influência de água doce ou de efluentes urbanos e/ou industriais, os valores de pH (7.2-7.4) decrescem (Lima e Vale, 1980; Andrade, 1985).

Os elevados níveis de saturação de oxigénio dissolvido ($\approx 100\%$) na coluna de água, em todo o sistema lagunar, reflectem uma intensa actividade fotossintética no interior da laguna (Newton, 1995; Falcão, 1997). Estas concentrações são mais elevadas em situações em que o volume de água trocado com o mar é mais baixo, indicando que a produção de oxigénio através da fotossíntese se sobrepõe ao efeito da entrada de água do mar (Falcão, 1997). Estudos realizados por Brotas *et al.* (1990) e Vale *et al.* (1992) indicam que a concentração e a penetração de oxigénio no sedimento são função do tipo de sedimento, da maré e da intensidade luminosa.

Estudos realizados por Falcão (1997) mostraram que a produção de amónia e de silicatos na água da Ria Formosa é superior ao consumo, implicando uma exportação destes

nutrientes da Ria para a zona costeira durante todo o ano. O nitrato mostrou esta tendência só nos meses de Outono, enquanto que o fosfato foi exportado durante o Outono e o Inverno (Falcão, 1997). A magnitude destes mecanismos de troca leva a que, em grande parte do ano, os nutrientes exportados do sistema lagunar fiquem biodisponíveis na zona costeira adjacente, sendo importados nas épocas do ano em que o consumo na Ria é excessivo (Falcão, 1997). Nos meses em que a temperatura é mais elevada a cinética de degradação da matéria orgânica em sedimentos superficiais é maior, induzindo uma maior produção de nutrientes na interface sedimento-água. A inundação destes sedimentos pela água da maré provoca a sua exportação para a coluna de água onde são rapidamente consumidos (Falcão, 1997; Caetano *et al.*, 1997).

Caracterização biológica

A Ria Formosa é um sistema lagunar bastante produtivo do ponto de vista biológico (Calvário, 1986; Monteiro, 1989; Newton, 1995). As condições climáticas da região do Algarve aliadas à baixa profundidade da Ria e à elevada taxa de remobilização de matéria orgânica permitem elevados níveis de produção fotossintética (Calvário, 1986). A variabilidade espacial da composição específica de fitoplâncton indica que na proximidade das barras as espécies existentes (*Rhizosolenia* spp., *Hemiaulus hauckii*, etc.) são de origem oceânica enquanto que no interior da Ria são de origem lagunar (*Thalassiosira pseudonana*, *Cylindrotheca closterium*, etc.) (Calvário, 1986; Andrade, 1985; Monteiro, 1989). A dinâmica das comunidades zooplantónicas distribui-se por três zonas de características próprias da Ria: zona interior, embocadura das barras e mar (Falcão, 1997). As zonas próximas da barra e exteriores à laguna evidenciam maiores índices de diversidade relativamente aos locais no interior da laguna (Calvário, 1986).

A macrofauna bentónica da Ria Formosa é bastante variada. São exemplos desta comunidade os bivalves (*Ruditapes decussatus*, *Venerupis pullastra*, etc.), os isópodes (*Cyathura carinata*, *Sphaeroma* spp., etc.), as poliquetas (*Nereis diversicolor*, *Nephtys hombergi*, etc.) e os nemátodes (Sprung, 1994). A fauna ictiológica da Ria é também bastante diversificada, identificando-se cerca de 70 espécies repartidas por três grandes comunidades: sedentárias, migratórias e ocasionais (Monteiro, 1989). As comunidades sedentárias cumprem todo o ciclo de vida nas águas da laguna (*Atherina presbyter*, *Gobius niger*, etc.). As comunidades migratórias são constituídas por espécies que entram periodicamente na laguna, sob a forma de alevins e, aí evoluem durante os primeiros estádios de desenvolvimento. Esta

função de *nursery* é muito importante do ponto de vista económico, uma vez que integram este grupo várias espécies de elevado valor comercial (*Sparus aurata*, *Solea senegalensis*, etc.). As espécies ocasionais penetram no interior da laguna acidentalmente (*Belone belone* e *Sphyraena sphyraena*) (Monteiro, 1989).

Indicadores de contaminação na Ria Formosa

O intenso desenvolvimento económico das áreas circundantes da laguna associado a um precário tratamento dos efluentes urbanos e industriais tem uma influência negativa nos compartimentos bióticos e abióticos da Ria Formosa.

Contaminação bacteriológica

Resultados obtidos por Baptista (1992) indicam uma contaminação de origem fecal na água de zonas adjacentes aos emissários de águas residuais. Estes focos de contaminação são muito localizados diminuindo o grau de contaminação à medida que aumenta a distância às fontes, sendo quase nulo nas barras (Lima e Vale, 1980). Em locais próximos destas fontes os níveis encontrados em bivalves são também superiores aos recomendados pelas normas da CE (300 colifecais por 100 cm³ de carne+líquido intervalvar) (Nunes, 1984; Cachola e Lima, 1984).

Nutrientes

Em locais mais interiores da Ria, que sofrem um impacto directo das descargas de efluentes, registaram-se concentrações elevadas de nutrientes (ex: NO₂⁻ >2 µM e NO₃⁻ >80 µM) (Cravo, 1992; Newton, 1995). O efeito de diluição causado pela entrada de água do mar não é suficiente para que, nestes locais, o sistema lagunar recupere deste acréscimo de nutrientes (Falcão, 1997). Os níveis de sílica e amónia dissolvida nas águas residuais urbanas são, respectivamente, cerca de duas e dez vezes superiores aos valores encontrados na coluna de água da Ria Formosa fora da influência dessas fontes (Falcão, 1997).

Metais e Compostos Organoclorados

As concentrações de metais pesados (Cd e Pb) na água (fracção dissolvida) são mais elevadas na proximidade das zonas urbanas (Faro e Olhão) diminuindo à medida que nos aproximamos das barras (Bebianno, 1995). A variação espacial dos níveis de Zn, Cu, Cr e Pb nas partículas em suspensão junto ao fundo reflecte também a influência das fontes antropogénicas na laguna. As concentrações destes metais junto às cidades de Faro e Olhão são 50 a 80 % superiores às registadas junto à barra (Cortesão *et al.*, 1986). Este padrão não foi observado nos sedimentos de fundo, apesar de junto às docas de Faro terem sido registadas concentrações mais elevadas (Zn 429 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Cu 60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Pb 60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e Olhão (Zn 1102 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Cu 214 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Pb 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Cortesão, 1985). Perfis de concentração de Fe e Mn intersticial observados em sedimentos superficiais, ricos em matéria orgânica, sugerem que os processos diagenéticos que ocorrem na interface sedimento-água podem influenciar a disponibilidade de Zn, Cu, Cr e Pb para os organismos bentónicos (Cortesão *et al.*, 1986).

A concentração de compostos organoclorados (PCB e DDT) encontrada nas partículas em suspensão e nas sedimentadas no interior da laguna foi vestigiária (<15 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Castro e Vale, 1995; Ferreira e Vale, 1995). A acumulação destes compostos e de metais pesados tem sido detectada em vários bivalves da laguna (Ferreira *et al.*, 1990; Vale e Cortesão, 1992), sendo associada às alterações fisiológicas dos organismos (Serafim, 1993; Bebianno, 1995).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação do material de amostragem

O material de plástico (LDPE-polietileno de baixa densidade, HDPE-polietileno de alta densidade e PC-policarbonato) utilizado nas amostragens e pré-tratamento das amostras foi previamente descontaminado. Este processo consistiu em 5 passos: (a) lavagem com água desionizada; (b) imersão em ácido clorídrico (HCl; p.a.) a 20 % (v/v) durante 5 dias; (c) lavagem (3 vezes) com água desmineralizada (Milli-Q); (d) imersão em ácido nítrico (HNO₃; p.a.) a 20 % (v/v) durante 5 dias e; (e) lavagem (3 vezes) com água desmineralizada (Milli-Q). Posteriormente o material foi seco numa câmara de fluxo laminar no interior de uma sala limpa, afim de evitar contaminações devido à deposição de poeiras (Magnusson, 1981; Kramer *et al.*, 1994). Depois de seco, todo o material foi selado em sacos de plástico.

Tratamento das amostras

Partículas em suspensão (estudo sazonal) foram recolhidas em seis colectores (*sediment-traps*), constituídos por tubos fechados na base, com um diâmetro de 5 cm e uma altura de 20 cm. A parte superior dos tubos estava distanciada cerca 50 cm da superfície do sedimento de fundo. As partículas retidas foram separadas da água sobrenadante por decantação e posteriormente secas. Os resíduos obtidos nos seis tubos de cada estação foram misturados com o objectivo de se obter uma amostra composta. Nestas amostras foi determinado o conteúdo em matéria orgânica e os teores totais de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd.

Amostras de água sobrenadante e da camada de sedimento superficial (1° mm) (estudo sazonal) foram recolhidas por aspiração da fina camada depositada sobre o sedimento intertidal, através de seringas de plástico e acondicionadas em frascos de HDPE. Os sedimentos (primeiros 4 cm, estudo sazonal) foram amostrados com um colhedor tipo *box-corer*. Este colhedor, em aço inoxidável (AISI-316L), foi construído de modo a permitir a recolha de sedimentos intertidais e subtidais (até à altura de 1.5 m da coluna de água) sem que a camada superficial seja perturbada. O *design* do colhedor permite seccionar o sedimento em fatias, *in loco*, sem o retirar do seu interior. O colhedor foi dimensionado (CxAxL - 15 cm x 25 cm x 15 cm) com o objectivo de se obter a quantidade de sedimento desejada ($\approx 100 \text{ cm}^3$) em cada fatia de sedimento com 0.5 cm de espessura. Os sedimentos seccionados, em fatias de 0.5 cm de espessura, foram colocadas em frascos de HDPE herméticos desprezando a porção de amostra que esteve em contacto directo com o aço do colhedor. O tempo necessário para o corte de uma fatia de sedimento e seu acondicionamento num frasco foi, em média, de 2

minutos. Os frascos foram totalmente cheios de sedimento de modo a minorar a presença de ar, colocados numa mala térmica para manter a temperatura do sedimento e transportados de imediato para o laboratório. Aqui todas as amostras de água sobrenadante e sedimento superficial foram centrifugadas durante 20 minutos a 3000 rpm. A água foi rapidamente removida, filtrada através de membranas de acetato de celulose com uma porosidade de 0.45 μm e acondicionada em frascos de LDPE. Por convenção, a água filtrada por membranas com esta porosidade corresponde à fracção “dissolvida” (Aston, 1985; Kramer *et al.*, 1994). Esta fracção contém partículas e colóides com um diâmetro inferior a 0.45 μm . As amostras de água sobrenadante e intersticial foram, então, acidificadas a $\text{pH}\approx 2$ com HNO_3 (*suprapur*) para determinação das concentrações de Mn, Fe, Cu e Cd. A fase sólida dos sedimentos foi congelada e posteriormente liofilizada para determinação do conteúdo em matéria orgânica e das concentrações totais de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd.

Amostras de água sobrenadante, para o estudo do efeito de maré, foram recolhidas com seringas de plástico, imediatamente filtradas através de membranas de acetato de celulose com 0.45 μm de porosidade e acondicionadas em frascos de LDPE. Os sedimentos (estudo do efeito de maré) foram recolhidos e seccionados do modo descrito para o estudo sazonal. As fatias de sedimento seccionadas foram imediatamente colocadas em diferentes câmaras de um *squeezer* sob uma membrana de 0.45 μm porosidade. A compressão do diafragma, por pressão de azoto, localizado sobre o sedimento provoca a extracção da água intersticial filtrada. O tempo necessário para a amostragem e separação da água intersticial foi sempre inferior a 7 minutos. As fracções “dissolvidas” (água sobrenadante e intersticial) resultantes foram guardadas em frascos de LDPE e tiveram um tratamento diferenciado em função da análise a que se destinavam. Para a determinação do teor de cloretos as amostras foram congeladas. Para a determinação da concentração total “dissolvida” de Mn, Fe, Cu e Cd as amostras foram acidificadas a $\text{pH}\approx 2$ com HNO_3 (*suprapur*). Para a determinação da concentração de Fe(II) foram adicionados, *in loco*, reagentes (ferrozina e tampão de acetato de amónio) que complexaram o Fe(II) evitando a sua oxidação a Fe(III).

Medições *in loco*

A temperatura, pH e o potencial redox foram medidos *in loco* nas amostras de sedimento (camadas de 0.5 cm) do estudo sazonal. A temperatura foi medida na camada superficial de sedimento (0-0.5 cm), utilizando uma resistência de platina (Pt-100). As medições de pH e de potencial redox foram registadas num aparelho portátil (Crison 507) com controlo automático da temperatura. Utilizou-se um eléctrodo de vidro combinado (Ingold) para medir o pH, calibrado antes de cada conjunto de medições com duas soluções tampão (pH=4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}/\text{HCl}$, p.a. e pH=7, PO_4^{3-} , p.a.). O potencial redox foi medido no sedimento utilizando um eléctrodo de platina combinado (Ingold), calibrado antes de cada série de leituras com uma solução de tampão redox (potencial de 220 mV para o eléctrodo de referência Ag/AgCl a 25 °C). As medições de temperatura tiveram um erro de ± 0.5 °C, as de pH um erro de ± 0.05 unidades e as de potencial redox um erro de ± 5 mV.

Granulometria

As amostras de sedimento de fundo foram caracterizadas granulometricamente. Para a separação das partículas nas diversas classes foram utilizados crivos (RETSCH) com malhas (63, 125, 250, 500, 1000 e 2000 μm) certificadas pelas normas ASTM. O sedimento seco foi peneirado com um crivo de 63 μm com o auxílio de um fluxo de água. As partículas retidas foram secas a 40 °C numa estufa, pesadas e peneiradas a seco pelos restantes crivos. A classificação foi feita em sete classes de tamanho das partículas (Tabela 3.1) de acordo com a escala de Udden-Wentworth (Kramer *et al.*, 1994). Pela diferença de peso entre o sedimento inicial e o retido em cada crivo obteve-se a quantidade relativa de cada classe.

Tabela 3.1 - Classes de tamanho das partículas de sedimento em função do seu diâmetro médio.

Classe	Gama de diâmetros médios (μm)
silte+argila	<63
areia muito fina	63-125
areia fina	125-250
areia média	250-500
areia grosseira	500-1000
areia muito grosseira	1000-2000
cascalho	>2000

Matéria orgânica sedimentar

O conteúdo em matéria orgânica foi determinado nas partículas em suspensão e na fracção sólida das amostras de sedimento de fundo. Foi utilizado um método termogravimétrico que consistiu na destruição da matéria orgânica por aquecimento do sedimento (em suspensão e de fundo), previamente seco (liofilizado). O sedimento foi colocado em recipientes de alumínio e aquecido numa mufla à temperatura de 450 °C durante 2 horas. A esta temperatura não deverá ocorrer a destruição dos carbonatos (Williams, 1985; Craft *et al.*, 1991). Os sedimentos foram retirados da mufla e colocados num excicador onde permaneceram até atingirem um peso constante. O conteúdo em matéria orgânica foi determinado por diferença de peso do sedimento antes e após o aquecimento.

Metais pesados

Nas amostras de água sobrenadante, água intersticial e de sedimento (matéria em suspensão, sedimento da camada superficial e de fundo) foram determinados os teores de Mn, Fe, Cd e Cu. Foram também determinadas as concentrações de Fe(II) nas amostras de água intersticial referentes ao estudo do efeito de maré e os teores totais de Al e Si nas amostras da fracção sólida de sedimento.

A análise de Mn dissolvido e de Fe dissolvido (Fe_{diss}) nas amostras de água sobrenadante e intersticial foi feita por espectrometria de absorção atómica (Perkin-Elmer 4000) com atomização na chama (Sundby *et al.*, 1986; Nolting *et al.*, 1996). As amostras

foram aspiradas directamente para uma chama de ar-acetileno. Estudos realizados por Aller (1977b) mostraram que a análise de Mn dissolvido por este método fornece resultados comparáveis aos obtidos pelo método da formaldoxima (Goto *et al.*, 1962). Deste modo, e em concordância com a bibliografia, considerou-se que o Mn dissolvido determinado por espectrometria de absorção atómica corresponde a Mn(II) (Aller, 1977b, Sundby *et al.*, 1986). As concentrações foram calculadas através do método de adição padrão, utilizando padrões Tritisol de FeCl₃ (solução mãe: 0.18 mM de Fe) e MnCl₂ (solução mãe: 0.18 mM de Mn) da Merck. Os limites de detecção foram determinados através do produto do desvio padrão (σ) pelo parâmetro t' Student para n-1 graus de liberdade (Gonçalves, 1983). Os valores obtidos foram 0.3 μ M para o Mn e 1.0 μ M para o Fe. Os erros de precisão, $E=100 \times \sigma_m \times t / x$, sendo $\sigma_m=\sigma/\sqrt{n}$, x a média aritmética e t o parâmetro t' Student para n-1 graus de liberdade (Gonçalves, 1983), foram de 5.0 e 2.3 % ($p=0.05$), respectivamente. Nas amostras de água sobrenadante e intersticial colhidas no estudo do efeito de maré foi também determinada a concentração de Fe(II). Esta análise foi feita através do método colorimétrico descrito por Stookey (1970) e modificado por Canfield *et al.* (1993) em que à amostra foi adicionada ferrozina (C₂₀H₁₃N₄O₆S₂Na, p.a., 0.01 M) e uma solução tampão de acetato de amónio (NH₄⁺/CH₃COO⁻, p.a., pH=5.5). A concentração das amostras foi determinada a partir de uma curva de calibração traçada com soluções padrão de sulfato de ferro (II) amoniacal ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O, p.a., solução mãe: 18 μ M de Fe). O limite de detecção obtido foi de 0.2 μ M e o erro de precisão de 10 % ($p=0.05$).

As amostras (≈ 200 mg) de matéria em suspensão e de sedimento da camada superficial (1° mm) e de fundo foram solubilizadas em autoclaves de *Teflon* por uma mistura 1:6 de água régia e ácido fluorídrico (HF, p.a.) e estabilizadas em ácido bórico (H₃BO₃, p.a., 5.6 g/100 cm³) de acordo com o método descrito por Rantala e Loring (1977). Os teores de metais pesados (Al, Si, Fe e Mn) foram determinados na solução aquosa obtida. Os metais Al, Si, Mn e Fe foram analisados por espectrometria de absorção atómica (Perkin-Elmer 4000) com atomização em chama de óxido nitroso-acetileno para os dois primeiros metais (Al e Si) e em ar-acetileno para o Mn e o Fe (Rantala e Loring, 1975; Nolting *et al.*, 1996). As concentrações de cada metal (peso seco) foram determinadas por interpolação na curva de calibração calculada a partir dos teores obtidos com padrões da “National Research Council of Canada-NRCC” (MESS-1 e BCSS-1) e da “US Geological Survey-USGS” (AGV-1, G-2 e GSP-1). Os limites de detecção obtidos para o Al, Si, Mn e Fe determinados nos sedimentos

foram 0.11, 0.31 %, 12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0.14 % e os erros de precisão 0.32, 0.57, 0.25 e 0.87 % ($p=0.05$) respectivamente.

As amostras de água sobrenadante e intersticial destinadas à análise de Cu e Cd foram sujeitas a uma extracção líquido-líquido com clorofórmio e uma mistura de complexantes (pirolidina ditiocarbamato de amónio, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, *suprapur* e ditiocarbamato de dietilamónio, $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2$, *suprapur*) para reter os metais pesados, de acordo com o método descrito por Danielsson *et al.* (1978). Este método foi adaptado tendo-se utilizado 5 cm^3 de clorofórmio (CHCl_3 , p.a.), 250 μl de reagente de extracção (0.5 % p/v de $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ + $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2$ em H_2O) e um volume variável de solução tampão de acetato ($\text{NH}_4^+/\text{CH}_3\text{COO}^-$, *suprapur*, $\text{pH}=4.5$). A quantidade da solução tampão (na ordem dos μl) dependeu do volume e tipo de amostra (água sobrenadante ou intersticial). A análise de Cu e Cd na fracção “dissolvida” (água sobrenadante e intersticial) foi feita por espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica (Duarte e Flegal, 1996; Nolting *et al.*, 1996). Foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica (Perkin-Elmer 4110 ZL) com feixe duplo e correcção do ruído de fundo através do efeito de Zeeman. As fontes de energia utilizadas para cada metal foram lâmpadas de cátodo oco. As análises foram efectuadas com 15 μl de amostra injectadas no tubo de grafite padrão com plataforma de L’Vov integrada. Foram utilizados programas com quatro fases distintas (Tabelas 3.2 a 3.5): (a) secagem; (b) pirólise; (c) atomização e; (d) limpeza. A cada fase corresponde um ou mais passos de variação de temperatura. É importante que o tempo utilizado na primeira fase (secagem) seja suficiente para não permitir a ebulição da amostra e que na segunda fase (pirólise) a temperatura mais elevada seja inferior à de volatilização do metal a analisar. As absorvâncias de Cu foram obtidas no comprimento de onda 324.8 nm, com uma fenda de 0.7 nm e uma corrente de 12 mA. O programa otimizado para a análise deste metal neste tipo de amostras da Ria Formosa é apresentado na Tabela 3.2. Na análise de Cd as absorvâncias foram obtidas no comprimento de onda 228.8 nm, com uma fenda de 0.7 nm e uma corrente de 7 mA. O programa otimizado para a análise deste metal nas amostras de água sobrenadante e intersticial é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 - Programa utilizado na análise de Cu em águas sobrenadantes e intersticiais por espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica.

	Temperatura (°C)	Tempo para atingir a temp. (s)	Tempo na temp. (s)	Fluxo de Ar no tubo de grafite (cm ³ min ⁻¹)
Secagem	110	1	15	250
	130	10	30	250
Pirólise	1150	30	20	250
Atomizaçã o	2400	0	5	0
Limpeza	2600	2	2	250

Tabela 3.3 - Programa utilizado na análise Cd em águas sobrenadantes e intersticiais por espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica.

	Temperatura (°C)	Tempo para atingir a temp. (s)	Tempo na temp. (s)	Fluxo de Ar no tubo de grafite (cm ³ min ⁻¹)
Secagem	110	1	15	250
	130	10	30	250
Pirólise	400	30	30	250
Atomizaçã o	1400	0	3	0
Limpeza	2600	2	3	250

As concentrações de Cu e de Cd foram calculadas através do método de adição padrão utilizando, para o efeito, padrões Tritisol de CuCl₂ (solução mãe: 15.7 µM de Cu) e CdCl₂ (solução mãe: 0.89 µM de Cd) da Merck. Os limites de detecção obtidos para o Cu e Cd foram 1.4 e 0.06 nM e os erros de precisão foram de 1.0 e 12 % ($p=0.05$), respectivamente.

A análise de Cu e de Cd na fracção sólida dos sedimentos foi realizada por espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica usando um espectrómetro de absorção atômica (Unicam 939-GF90) com feixe duplo e correcção do ruído de fundo através de uma fonte de radiação contínua (lâmpada de deutério) (Velinsky *et al.*, 1994; Zhuang *et al.*, 1994). Como fontes energéticas específicas para cada metal foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco. Na análise destes metais foram injectados 15 µl de amostra num tubo de grafite padrão. As absorvâncias de Cu foram obtidas no comprimento de onda 324.8

nm, com uma fenda de 0.5 nm e uma corrente de 4 mA. O programa otimizado para a análise de Cu nas amostras de sedimento da Ria Formosa é apresentado na Tabela 3.4. Na análise de Cd as absorvâncias foram obtidas no comprimento de onda 228.8 nm, com uma fenda de 0.5 nm e uma corrente de 7.2 mA. O programa otimizado para a análise de Cd nas amostras de sedimento da Ria Formosa é apresentado na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 - Programa utilizado na análise Cu por espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica nas amostras de sedimento da Ria Formosa,.

	Temperatura (°C)	Tempo para atingir a temp. (s)	Tempo na temp. (s)	Fluxo de Ar no tubo de grafite (cm ³ min ⁻¹)
Secagem	120	17.1	20	200
Pirólise	850	16.2	10	200
Atomizaçã o	2100	0	5	100
Limpeza	50	0	10	300
	2800	2.2	2	300

Tabela 3.5 - Programa utilizado na análise de Cd por espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica nas amostras de sedimento da Ria Formosa,.

	Temperatura (°C)	Tempo para atingir a temp. (s)	Tempo na temp. (s)	Fluxo de Ar no tubo de grafite (cm ³ min ⁻¹)
Secagem	120	17.1	15	200
Pirólise	250	26	5	200
Atomizaçã o	1300	0	5	0
Limpeza	50	0	10	300
	2700	2.6	2	300

As concentrações de cada metal (peso seco) foram determinadas pelo método de adição padrão utilizando para o efeito padrões Tritisol CuCl₂ (solução mãe: 15.7 µM de Cu) e CdCl₂ (solução mãe: 0.89 µM de Cu) da Merck. Os limites de detecção obtidos para o Cu e Cd foram de 2.8 e 0.012 µg.g⁻¹ e os erros de precisão de 11 e 9 % ($p=0.05$) respectivamente.

Os procedimentos analíticos anteriormente descritos para a determinação da concentração de metais pesados nas fracções “dissolvida” e particulada foram verificados através da análise de padrões certificados.

O método de extracção de Cu e de Cd da fracção “dissolvida” foi testado utilizando dois padrões de água do mar da NRCC (CASS-3 e NASS-3). O CASS-3 é constituído por água do mar de origem costeira com 30.2 de salinidade e o NASS-3 por água do mar de origem oceânica com 31.3 de salinidade. A escolha destes padrões surgiu em virtude de não existirem padrões específicos para a água sobrenadante/intersticial. Ambos os padrões são preservados em pH ácido (1.6). As concentrações de Cu e Cd nestes padrões são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Média e desvio padrão para as concentrações de Cu e Cd (nM) nos padrões de água do mar designados por CASS-3 e NASS-3.

Designação do padrão	Cu (nM)	Cd (nM)
CASS-3*	8.135 ± 0.976	0.267 ± 0.044
CASS-3**	8.80 ± 1.16	0.360 ± 0.083
NASS-3*	1.715 ± 0.173	--
NASS-3**	1.64 ± 0.53	--

* valores fornecidos (NRCC, 1990; NRCC, 1994)

** valores obtidos neste estudo

Uma vez que a média das concentrações de Cu e Cd determinadas nos padrões está contida no intervalo de valores fornecidos pelo NRCC, admitiu-se que a extracção dos metais nas amostras de água sobrenadante e intersticial foi efectiva e a análise credível.

O procedimento analítico utilizado na determinação de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd nas amostras de matéria em suspensão, sedimento da camada superficial e de fundo foi testado através de padrões da NRCC (MESS-1, BCSS-1) e da USGS (AGV-1, G-2 e GSP-1). Os padrões MESS-1 e BCSS-1 são compostos por sedimento estuarino enquanto que os restantes são padrões de rochas: AGV-1 (andesite), G-2 (granitos) e GSP-1 (granodiorito). As concentrações de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd nestes padrões são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Concentrações médias e desvio padrão de Al, Si (%), Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fe(%), Cu e Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos padrões de sedimento MESS-1 e BCSS-1 e de rochas AGV-1, G-2 e GSP-1.

Designação do padrão	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
MESS-1*	5.84 ± 0.20	31.6 ± 0.89	3.05 ± 0.17	513 ± 25	25.1 ± 3.8	--
MESS-1**	5.88 ± 0.04	30.6 ± 1.83	3.07 ± 0.02	517 ± 4	22.1 ± 3.6	--
BCSS-1*	6.26 ± 0.22	30.9 ± 0.47	3.29 ± 0.10	229 ± 15	18.5 ± 2.7	0.25 ± 0.04
BCSS-1**	6.38 ± 0.10	31.5 ± 0.48	3.35 ± 0.05	233 ± 4	18.9 ± 3.3	0.36 ± 0.10
AGV-1* ⁺	9.13	27.6	4.73	750	--	--
AGV-1**	9.04 ± 0.22	29.6 ± 2.2	4.87 ± 0.12	771 ± 18		
G-2* ⁺	8.15	32.3	1.85	260	--	--
G-2**	8.26 ± 0.11	31.3 ± 2.58	1.88 ± 0.03	264 ± 4		
GSP-1* ⁺	8.07	31.5	3.03	330	--	--
GSP-1**	8.23 ± 0.16	32.1 ± 0.63	3.09 ± 0.06	337 ± 6		

* valores fornecidos (NRCC, 1987; Flanagan, 1973)

** valores obtidos neste estudo

+ Concentrações fornecidas sem desvios padrão

Como as concentrações de todos os metais nos padrões foram estatisticamente iguais às fornecidas juntamente com os produtos, admitiu-se que a solubilização das amostras de matéria em suspensão e de sedimento foi efectiva e a sua análise credível.

Cloretos

O teor de cloretos foi determinado nas amostras de água sobrenadante e água intersticial referentes ao estudo do efeito de maré. A análise foi efectuada usando o método volumétrico (argentometria) descrito por Rand *et al.* (1975), no qual o ião cloreto é titulado por uma solução de Ag^+ (equação 3.1) de concentração conhecida (45.3 mM). A aferição da concentração desta solução foi efectuada através da sua titulação com um padrão primário (NaCl, p.a., 54.1 mM). O ponto final da titulação foi detectado pelo desenvolvimento de uma cor castanha devido à reacção do ião Ag^+ em excesso com o indicador (K_2CrO_4) (equação 3.2).



Foi utilizado um padrão (água de Copenhaga; 546.5 mM) de modo a verificar todo o procedimento analítico. O limite de detecção obtido foi de 21 mM e o erro de precisão de 1.6 % ($p=0.05$).

Validação do método de amostragem

A manipulação de sedimentos com características subóxicas ou anóxicas requer cuidados específicos de modo a evitar alterações das suas propriedades físicas e químicas e consequentemente a credibilizar os resultados obtidos. A variação da temperatura na amostragem e a conservação de sedimentos pelágicos é uma factor preponderante no seu equilíbrio sólido-líquido (De Lang *et al.*, 1992). Em sedimentos superficiais este factor não deverá ser tão relevante uma vez que este é um processo relativamente rápido e os sedimentos estão sujeitos à temperatura ambiente.

O contacto de sedimentos superficiais com características subóxicas ou anóxicas com o oxigénio do ar é outro dos problemas que surgem durante o manuseamento de amostras. A amostragem em sacos ou câmaras de azoto minora esta “contaminação” (Shaw *et al.*, 1990; Kostka e Luther, 1994). No entanto, também pode ser realizada ao ar se a manipulação for rápida (Caetano *et al.*, 1995).

A extracção da água intersticial dos sedimentos pode também introduzir alterações devido à presença de oxigénio se não forem tomadas determinadas precauções. A centrifugação é um método bastante utilizado (Aller, 1994; Aguilar e Nealson, 1994) que produz bons resultados, se os recipientes forem herméticos e estiverem cheios com amostra. Outro método que produz bons resultados é o *squeezing* com pressão de azoto (Robbins e Gustinis, 1976; Nolting *et al.*, 1996).

Em virtude de ser possível ocorrerem alterações das características químicas do sedimento, devido à reacção com o oxigénio atmosférico, durante a manipulação de sedimentos subóxicos e anóxicos (De Lang *et al.*, 1992), foi necessário validar o método de amostragem utilizado no presente trabalho. Para tal foi estudada a variação temporal das concentrações de Mn(II) e Fe_{diss} na água intersticial do sedimento. A escolha recaiu no Mn e no Fe uma vez que a sua oxidação pelo oxigénio, em meio heterogéneo, tem uma cinética muito rápida (Stumm e Morgan, 1996; Van Cappellen e Wang, 1996) e possíveis alterações na química destes metais influenciariam também o comportamento de outros, nomeadamente do Cu e Cd, no sedimento (De Lang *et al.*, 1992; Van Cappellen e Wang, 1996).

A amostragem foi simulada através da exposição de uma amostra de sedimento com características subóxicas/anóxicas em dois ambientes distintos: (a) ao ar e (b) em atmosfera de azoto. O sedimento foi homogeneizado e dividido em dois grupos de seis sub-amostras cada, com dimensões semelhantes às camadas de sedimento amostradas no campo (0.5 cm de espessura e 10 cm de diâmetro). Um grupo foi colocado sob atmosfera de azoto, enquanto que o outro foi deixado ao ar. A experiência decorreu num período de tempo superior ao utilizado nas diversas amostragens, para ampliar os efeitos causados pela exposição ao ar. Uma amostra de cada conjunto foi retirada aos 0, 3, 6, 12, 24 e 96 minutos. A água intersticial foi extraída por centrifugação, acidificada a $\text{pH} \approx 2$ e determinados os teores de Mn(II) e Fe_{diss} (ver “Tratamento das amostras” e “Metais pesados” neste capítulo). Os resultados obtidos para o Mn(II) e Fe_{diss} na água intersticial do sedimento colocado em atmosfera de azoto e ao ar encontram-se na Tabela 3.8. Foi também calculado o quociente entre a concentração do metal em cada tempo amostrado e a concentração inicial ($[\text{Me}]_t/[\text{Me}]_0$) (Tabela 3.9).

Tabela 3.8 - Concentrações de Mn(II) e Fe_{diss} (mM) nas águas intersticiais dos sedimentos submetidos a atmosfera de azoto e ao ar.

tempo (min.)	Mn(II) (mM)		Fe_{diss} (mM)	
	N ₂	ar	N ₂	ar
0	0.31	0.31	2.11	2.11
3	0.31	0.31	2.11	2.14
6	0.29	0.31	2.11	2.11
12	0.28	0.29	2.17	1.85
24	0.29	0.28	2.11	1.79
96	*	0.29	*	1.79

* Amostras contaminadas com oxigénio

Tabela 3.9 - Razão das concentrações de Mn(II) e Fe_{diss} entre cada tempo amostrado e o início $[Mn(II)]_t/[Mn(II)]_0$ e $[Fe_{diss}]_t/[Fe_{diss}]_0$ nas águas intersticiais dos sedimentos submetidos a atmosfera de azoto e ao ar.

tempo (min.)	$[Mn(II)]_t/[Mn(II)]_0$		$[Fe_{diss}]_t/[Fe_{diss}]_0$	
	N ₂	ar	N ₂	ar
0	1.00	1.00	1.00	1.00
3	1.00	1.00	1.00	1.02
6	0.94	1.00	1.00	1.00
12	0.90	0.94	1.03	0.88
24	0.94	0.90	1.00	0.85
96	--	0.94	--	0.85

A Figura 3.1 mostra a evolução temporal dos quocientes (i) $[Mn(II)]_t/[Mn(II)]_0$ e (ii) $[Fe_{diss}]_t/[Fe_{diss}]_0$ durante os 96 minutos de experiência. Durante o tempo de experiência a variação das concentrações de Mn(II) foi inferior ao erro do método de análise (5.0 %) e as respectivas razões apresentaram valores próximos da unidade, nos dois ambientes estudados. Deste modo, no período de tempo estudado (96 min.) a concentração de Mn(II) não foi alterada pela penetração de oxigénio do ar no sedimento. Estes resultados indicam que, nas condições desta experiência, a cinética de oxidação do Mn(II) a Mn(IV) pelo O₂ do ar é lenta, não sendo observada no período de tempo estudado.

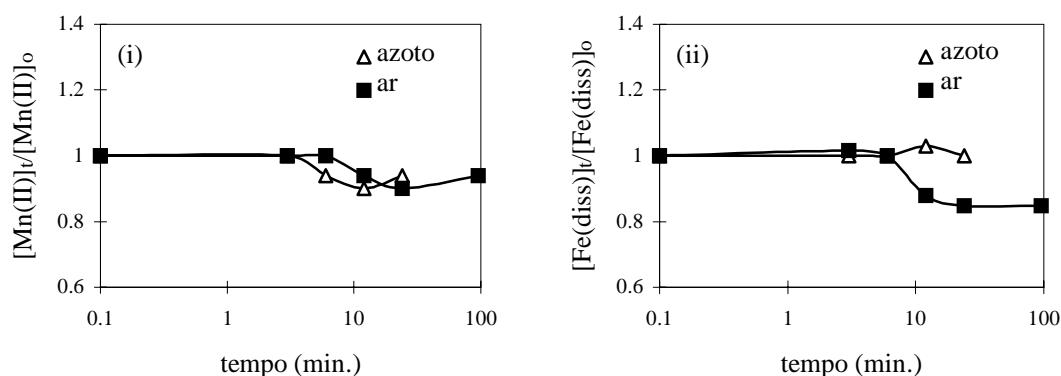


Figura 3.1 - Variação temporal das razões (i) $[Mn(II)]_t/[Mn(II)]_0$ e (ii) $[Fe_{diss}]_t/[Fe_{diss}]_0$ em atmosfera de azoto e ao ar.

Relativamente ao ferro intersticial das amostras sujeitas à atmosfera de azoto, a variação da concentração foi inferior ao erro do método (2.3 %) e as respectivas razões foram durante 96 minutos próximas da unidade. Ao ar, as razões apresentaram valores próximos da

unidade até aos 6 minutos, observando-se uma diminuição de 12 % ao fim de 12 minutos. A penetração de oxigénio atmosférico no sedimento alterou ao fim de 6 minutos a composição química de Fe nos sedimentos expostos ao ar. A concentração de Fe_{diss} compreende Fe(II) dissolvido e Fe(III) na forma de colóides e em pequenas partículas, complexado com ligandos orgânicos, com um diâmetro médio inferior (<0.45 µm) aos poros das membranas utilizadas na filtração. Estes resultados indicam que no sedimento o Fe(II) é oxidado pelo O₂ do ar com uma cinética que permitiu detectar a reacção de oxidação (equação 1.8; Capítulo 1).

Em conclusão, para o estudo de metais pesados em sedimentos com estas características, os resultados só serão credíveis se o tempo de amostragem de cada fatia de sedimento for igual ou inferior a 6 minutos. O tempo de amostragem dos sedimentos nos trabalhos desta tese foi inferior a 6 minutos, podendo deste modo inferir-se que nestes casos não foi necessária uma amostragem em atmosfera de azoto.

Estatística aplicada

Aos resultados obtidos para as concentrações de metais na fracção sólida e na água intersticial dos sedimentos da Ria Formosa foi aplicado o teste *t* e a análise de variâncias (ANOVA) de efeitos fixos (Zar, 1996). Para ambas as aplicações foram testados os pressupostos de normalidade dos dados e homogeneidade das variâncias utilizando os testes de Kolmogorov-Smirnov e Levene, respectivamente. Na aplicação da análise ANOVA sempre que foram detectadas diferenças significativas utilizou-se o método de Scheffé para determinar entre que pares de observações as diferenças foram significativas. A igualdade dos parâmetros obtidos no ajustamento das regressões lineares a dois conjuntos de dados foi efectuada através do teste *t*' Student (Zar, 1996).

CAPÍTULO 4

COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA FRACÇÃO SÓLIDA DE SEDIMENTOS DA RIA FORMOSA

Introdução

A concentração matricial dos metais pesados nos sedimentos de lagunas costeiras depende da sua origem e dos processos de erosão mecânica e química a que estiveram sujeitos (Benjamin e Honeyman, 1992). Os metais pesados estão maioritariamente associados, incluídos ou combinados estruturalmente em minerais de aluminossilicatos, óxidos de Mn e de Fe, sulfuretos e material orgânico (Windom *et al.*, 1989).

A alteração da erosão, do transporte das partículas e das modificações químicas após a deposição podem afectar os teores de metais nos sedimentos (Loring, 1991). Os metais pesados de origem antropogénica são introduzidos em sistemas costeiros principalmente na fracção dissolvida ou em pequenas partículas (Windom *et al.*, 1989) que são removidas para a fase particulada através da adsorção a argilas, coprecipitação com óxidos metálicos, complexação a películas de matéria orgânica, etc. (Benjamin e Honeyman, 1992). Estas partículas em suspensão, com excesso de metais em relação à componente litogénica, depositam facilmente nos sistemas lagunares, ficando sujeitas à diagénese primária. Estes processos mobilizam os metais para a água intersticial sendo redistribuídos no interior do sedimento ou transferidos para a coluna de água por difusão ou advecção (Shaw *et al.*, 1990).

O objectivo deste capítulo foi estudar a composição elementar dos sedimentos e a dinâmica dos metais pesados nas partículas de sedimento do sistema lagunar da Ria Formosa. Foram determinados os teores de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd e o conteúdo em matéria orgânica nas partículas em suspensão e nos sedimentos, bem como a granulometria dos sedimentos de fundo em cinco locais da área intertidal da Ria Formosa.

Material e Métodos

Em diferentes locais da Ria Formosa foram recolhidas amostras de partículas em suspensão, sedimento superficial (1º mm) e sedimento de fundo. As partículas em suspensão foram recolhidas em *sediment-traps* colocados em 3 locais da Ria Formosa (G-Sapal dos Gemidos, R-Esteiro do Ramallete e A-Sapal da Ilha do Côco; Figura 4.1), nos seguintes períodos de tempo: 15/04 a 26/05/92, 26/05 a 01/07/92, 01/07 a 17/08/92, 17/08 a 26/10/92, 11/12/92 a 08/01/93 e 08/01 a 25/02/93. Esta amostragem realizou-se num período anual, de modo a obter uma melhor representatividade do material que se deposita nas zonas intertidais. As amostras de sedimento superficial (1º mm) e sedimento de fundo (4 cm de profundidade) foram colhidas em cinco estações (QL-Esteiro do Ancão, G-Sapal dos Gemidos, R-Esteiro do

Ramalhete, A-Sapal da Ilha do Côco e EC-Esteiro dos Cações) da área intertidal da Ria Formosa (Figura 4.1) em Julho de 1993. Esta amostragem englobou mais duas estações que a relativa às partículas em suspensão. Este facto deve-se a dois factores: (a) as estações EC e G são relativamente próximas (Figura 4.1) pelo que se optou por recolher as partículas em suspensão apenas na estação G e (b) por motivos logísticos não foi possível colocar os *sediment-traps* na estação QL. Deste modo, as representações gráficas usadas neste Capítulo incluem os resultados obtidos nas partículas em suspensão recolhidas em três estações (G, R e A) e nos sedimentos de fundo amostrados em cinco estações (QL, G, R, A e EC). As zonas intertidais onde se localizam as estações A, G e EC são caracterizadas por campos de *Zostera marina*, enquanto que as restantes (QL e R) não apresentam nenhum tipo de cobertura vegetal.

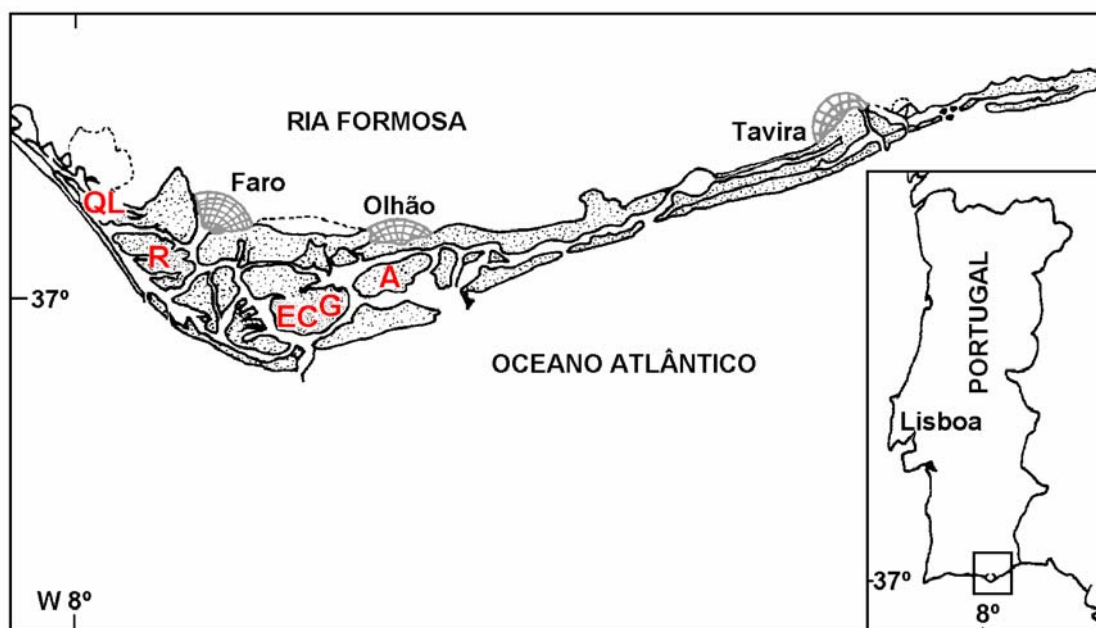


Figura 4.1 - Mapa da Ria Formosa com a localização dos locais de amostragem (QL, G, R, A e EC).

No material retido nos *sediment-traps* foi determinado o conteúdo em matéria orgânica (MO) e os teores de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd. Os sedimentos superficiais (1° mm) foram recolhidos por aspiração da fina camada depositada sobre o sedimento. Nestes sedimentos foi quantificada a concentração de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd. Os sedimentos de

fundo (4 cm de profundidade) foram recolhidos através de um *box-corer* de pequenas dimensões e seccionados em fatias de 0.5 cm de espessura. As amostras foram caracterizadas granulometricamente, determinado o conteúdo em matéria orgânica e os teores de Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd. Os procedimentos utilizados nestas amostragens e análises estão descritos detalhadamente no Capítulo 3 (Material e Métodos).

Resultados

Os teores de matéria orgânica, Al, Si, Mn, Fe, Cu e Cd determinados nas partículas em suspensão e na fracção sólida dos sedimentos, bem como os dados referentes à caracterização granulométrica são apresentados nas Tabelas A.1 a A.29 do Apêndice A.

Variabilidade da composição das partículas em suspensão

Com base nos teores dos metais analisados e no conteúdo em matéria orgânica nas partículas em suspensão recolhidas nas estações G, R e A, durante cerca de 1 ano (Tabelas A.6, A.8, A.12, A.14, A.18, A.22 e A.26; Apêndice A) foram calculadas, para cada metal e para os quocientes [Metal]/[Al], os valores médios e o desvio padrão que são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 - Concentrações (médias e desvio padrão) de Al, Si (%), Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Fe (%), Cu, Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e MO (%) nas partículas em suspensão recolhidas nas estações G, R e A.

Locais	Al (%)	Si (%)	Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ¹⁾	Fe (%)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	MO (%)
G	6.2±0.77	23±2.5	227±44	3.0±0.44	85±47.1	0.36±0.114	13±1.7
R	6.5±0.54	26±3.7	211±40	2.9±0.35	26±5.6	0.27±0.121	12±2.1
A	5.8±1.36	28±6.0	164±50	2.6±0.66	34±8.3	0.27±0.077	10±3.5

Tabela 4.2 - Razões [Metal]/[Al] (média e desvio padrão) nas partículas em suspensão recolhidas nas estações G, R e A.

Locais	Si/Al	Mn(10^{-4})/Al	Fe/Al	Cu(10^{-4})/Al	Cd(10^{-4})/Al
G	3.8±0.55	37±6.2	0.48±0.032	12.9±6.58	0.060±0.024
R	4.0±0.86	34±4.3	0.45±0.036	3.9±0.72	0.044±0.018
A	5.2±2.30	28±2.6	0.45±0.025	5.8±0.57	0.048±0.014

O desvio padrão foi em geral baixo, sendo na maioria das situações o coeficiente de variação inferior a 30 %. Os valores médios das concentrações e das razões metal/Al nos 3 locais não foram significativamente diferentes ($p < 0.05$), com exceção do Cu (e da razão $\text{Cu}(10^{-4})/\text{Al}$) em que os valores observados na estação R foram diferentes ($p < 0.05$) dos obtidos em A e G.

Granulometria dos sedimentos superficiais

A Figura 4.2 ilustra a variação das diversas fracções granulométricas nos sedimentos dos locais estudados, nas primeiras 8 camadas de 0.5 cm de espessura. A caracterização granulométrica dos sedimentos indicou que a fracção $< 63 \mu\text{m}$ (fracção fina) foi predominante em todos os locais e profundidades amostradas (Tabelas A.1 a A.5; Apêndice A). Os sedimentos de fundo dos locais estudados na Ria Formosa foram caracterizados por uma proporção de fracção fina ($< 63 \mu\text{m}$) superior a 25 % podendo, por isso, ser classificados como sedimentos vasosos (Shepard, 1954). De acordo com a classificação adaptada de Shepard (1954) existem três classes de sedimentos vasosos: (a) vasa, quando a percentagem de fracção fina for superior a 75 %; (b) vaso-arenosos, em que a percentagem se situa entre 50 e 75 % e (c) areno-vasosos, quando a fracção fina for entre 25 e 50 %. Os sedimentos recolhidos na estação EC apresentaram uma proporção da fracção fina superior a 75 % (82-90 %), sendo classificados como vasa. As estações A, G e R evidenciaram uma diminuição da fracção fina em profundidade, com o conseqüente aumento das fracções mais grosseiras (63-125 μm , 125-250 μm , 250-500 μm , 0.5-1 mm, 1-2 mm e > 2 mm). Os sedimentos da estação A são constituídos por uma camada superficial (0-2 cm) de vasa seguida de uma vaso-arenosa (2-4 cm).

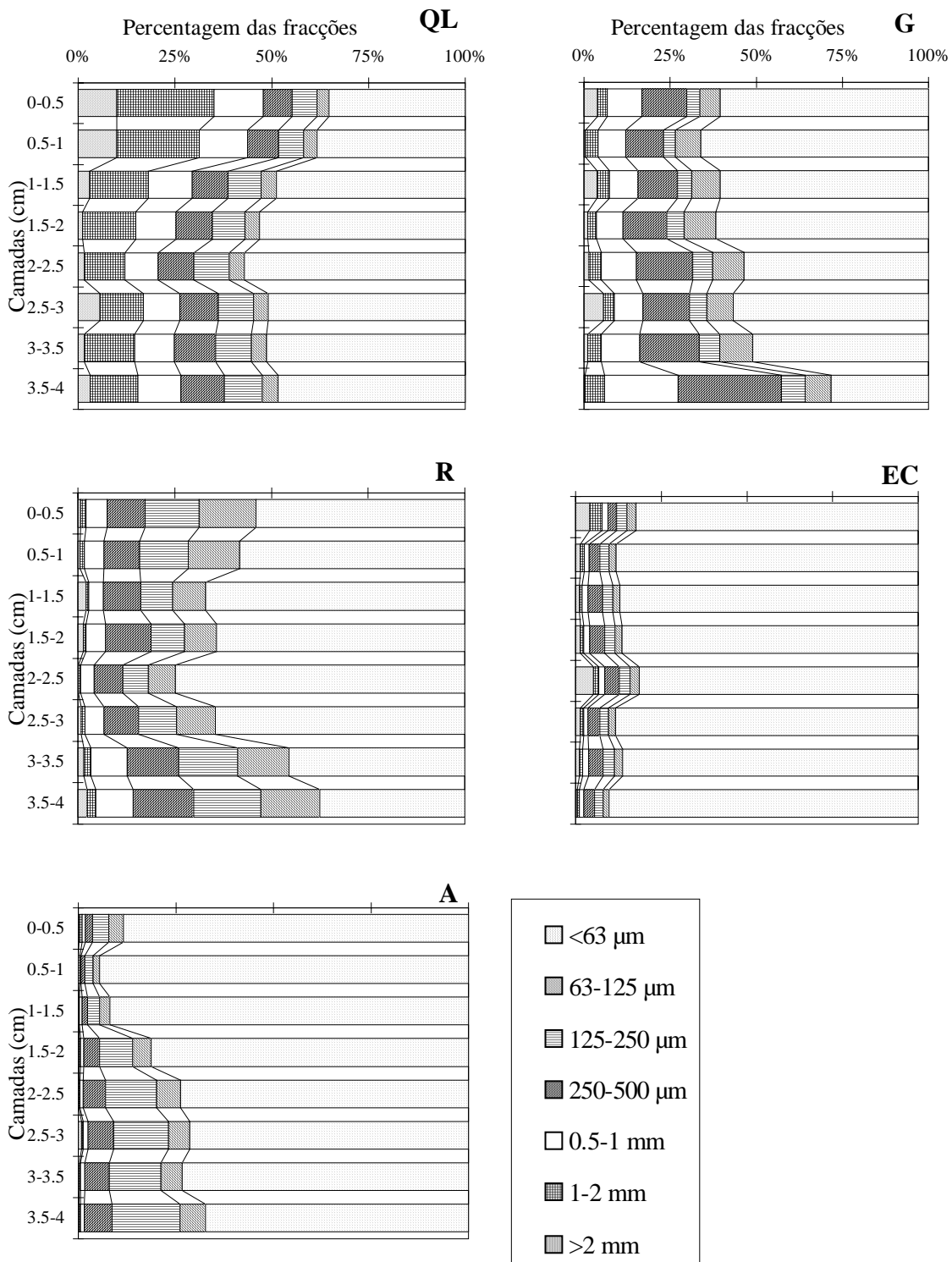


Figura 4.2 - Perfis verticais da percentagem das fracções granulométricas (<63 μm, 63-125 μm, 125-250 μm, 250-500 μm, 0.5-1 mm, 1-2 mm e >2 mm) nas várias camadas do sedimentos de fundo das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa.

Os sedimentos das estações G e R são vaso-arenosos com exceção das camadas mais profundas que têm uma composição areno-vasosa. Na estação QL os sedimentos apresentaram uma composição granulométrica mais heterogênea: as duas primeiras camadas de sedimento são areno-vasosas enquanto as seguintes têm uma granulometria que se situa na fronteira entre vaso-arenoso e areno-vasoso.

Alumínio

Os teores de Al nas partículas em suspensão variaram nas várias estações amostradas entre 3.8 e 7.7 % (Figura 4.3, Tabela A.6; Apêndice A), não sendo os teores dos vários locais significativamente diferentes ($p < 0.05$). Nos sedimentos de fundo, incluindo o 1º mm, os teores deste metal variaram numa gama de valores semelhante (2.1-6.7 %; Tabela A.7; Apêndice A) à observada para as partículas em suspensão. Em geral, os teores de Al foram mais elevados no primeiro milímetro do que nas camadas mais profundas do sedimento (Figura 4.3). Nas estações A e EC registaram-se os valores mais elevados e os perfis verticais foram relativamente uniformes. Em QL, G e R os teores foram, em geral, mais baixos e irregulares em profundidade. Os teores destes dois grupos de estações são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

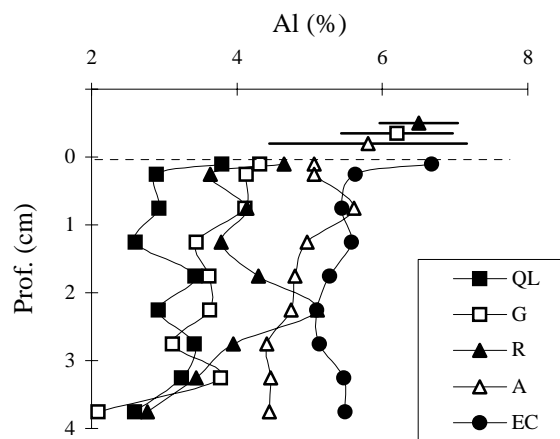


Figura 4.3 - Perfis verticais do teor de Al (%) nos sedimentos das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa. A linha a tracejado representa a interface sedimento-água. Os pontos acima da interface representam os valores médios e o desvio padrão de Al nas partículas em suspensão.

Silício

Os níveis de Si nos sedimentos estudados, tal como os de Al, apresentaram uma grande variabilidade espacial (14-37 %) (Tabelas A.8 e A.10; Apêndice A). Os perfis verticais do teor de Si foram irregulares apresentando a camada superficial (1° mm), geralmente, valores mais baixos do que os registados no material em suspensão e no sedimento de fundo (Figura 4.4i). A normalização dos valores de Si para o Al não diminuiu esta irregularidade (Tabelas A.9 e A.11; Apêndice A). Em todas as estações, com exceção de QL, as razões Si/Al aumentaram com a profundidade (Figura 4.4ii).

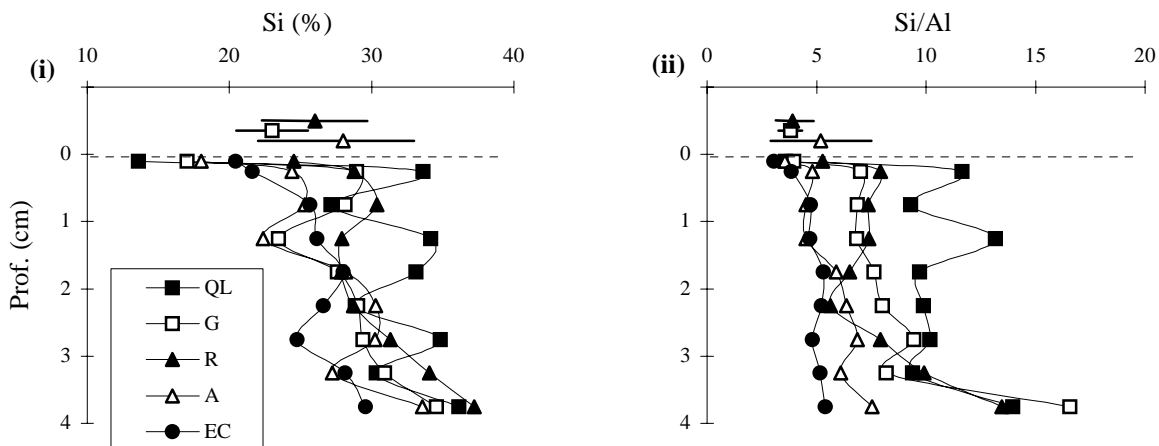


Figura 4.4 - Perfis verticais (i) do teor de Si (%) e do (ii) quociente Si/Al nos sedimentos das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa. A linha a tracejado representa a interface sedimento-água. Os pontos acima da interface representam os valores médios e o desvio padrão de Si e Si/Al nas partículas em suspensão.

Matéria orgânica

O conteúdo em matéria orgânica nos sedimentos em suspensão e de fundo variou entre 2.4 e 15 % (Tabelas A.12 e A.13; Apêndice A). O material em suspensão retido nos *sediment-traps* apresentou níveis de matéria orgânica semelhantes aos sedimentos de fundo das estações A, G e EC e superiores aos de QL e R (Figura 4.5).

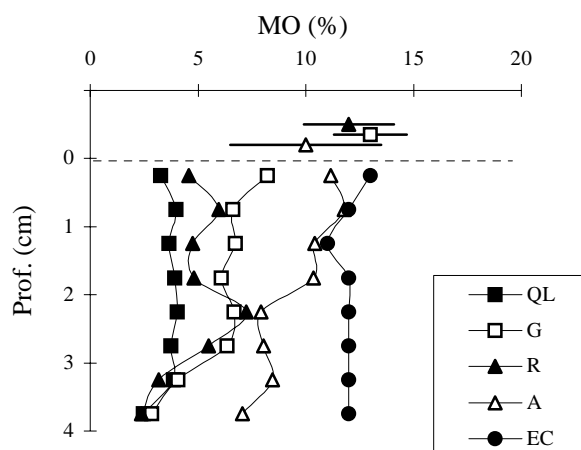


Figura 4.5 - Perfis verticais do conteúdo em matéria orgânica - MO (%) nos sedimentos das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa. A linha a tracejado representa a interface sedimento-água. Os pontos acima da interface representam os valores médios e o desvio padrão de MO nas partículas em suspensão.

Em EC registaram-se as concentrações mais elevadas de matéria orgânica ($\approx 12\%$) e relativamente constantes em profundidade. Na estação A observaram-se também concentrações elevadas ($10-12\%$) nos primeiros 2 cm, com um decréscimo nas camadas inferiores. Os valores do conteúdo em matéria orgânica registados nestas duas estações foram estatisticamente distintos ($p < 0.05$) dos teores observados nas restantes estações. Em G e R, os primeiros 3 cm de sedimento continham entre 4.6 e 8.2 % de matéria orgânica, decrescendo em profundidade. Em QL, os sedimentos mostraram baixos teores de matéria orgânica ($\approx 3.5\%$) nos primeiros 4 cm de sedimento.

Manganês e Ferro

As concentrações de Mn e Fe nos sedimentos em suspensão e de fundo dos diversos locais da Ria Formosa variaram em diferentes intervalos de valores (Tabelas A.14, A.16, A.18 e A.20; Apêndice A).

As concentrações de Mn nas partículas em suspensão variaram numa gama ($101-312 \mu\text{g.g}^{-1}$) comparável à observada nas várias camadas de sedimento, incluindo o 1º milímetro ($77-315 \mu\text{g.g}^{-1}$). A forma dos perfis verticais de Mn nos sedimentos depositados apresentou o mesmo padrão para todos os locais estudados, que consistiu em teores mais elevados no primeiro milímetro seguido de um decréscimo em profundidade (Figura 4.6i). Os perfis verticais da razão $\text{Mn}(10^{-4})/\text{Al}$ (Figura 4.6ii; Tabelas A.15 e A.17; Apêndice A) foram

semelhantes apresentando uma acentuada diferença entre a camada superficial (1° mm) e o sedimento de fundo.

Os teores de Fe nas partículas em suspensão (1.6-3.8 %) e nos sedimentos de fundo (0.89-4.1 %) variaram na mesma gama de valores. Os perfis de Fe nos sedimentos foram menos regulares que os de Mn, variando entre estações (Figura 4.7i). Nas estações QL, G e R registaram-se as concentrações mais baixas (0.89-3.3 %) e os perfis tiveram uma forma semelhante aos observados para o Mn. As concentrações registadas nestas estações foram semelhantes entre si ($p < 0.05$), mas distintas das determinadas nas estações EC e A ($p < 0.05$). Na estação EC, o perfil vertical de Fe foi relativamente uniforme (3.6-4.0 %) enquanto que no local A a concentração de Fe diminuiu com a profundidade a partir do primeiro centímetro. Os valores das razões Fe/Al nas partículas em suspensão foram muito inferiores aos obtidos para o sedimento da camada superficial e de fundo (Figura 4.7ii; Tabelas A.19 e A.21; Apêndice A). Tal como observado para o Mn, a normalização das concentrações de Fe para o Al acentuou as diferenças entre os teores de Fe na camada superficial (1° mm) e no sedimento de fundo.

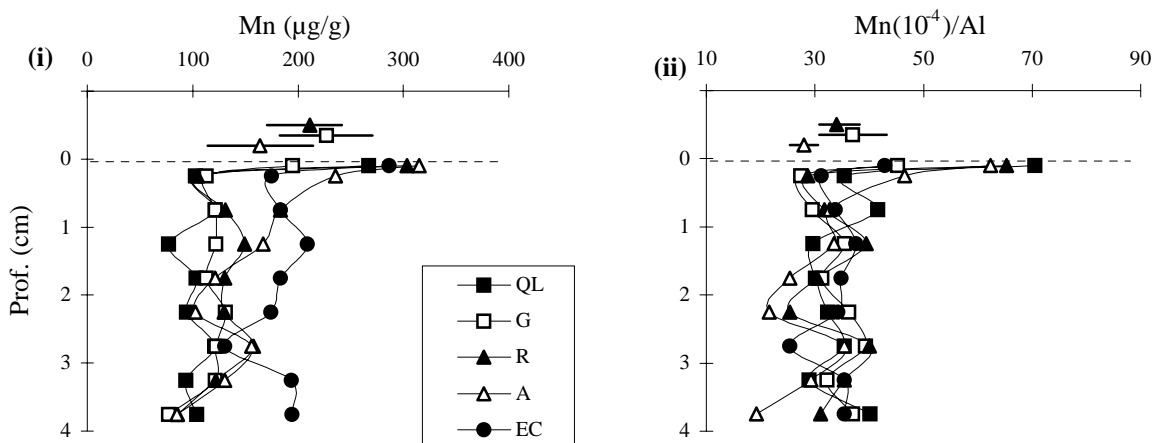


Figura 4.6 - Perfis verticais da (i) concentração de Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e do (ii) quociente $\text{Mn}(10^{-4})/\text{Al}$ nos sedimentos das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa. A linha a tracejado representa a interface sedimento-água. Os pontos acima da interface representam os valores médios e o desvio padrão de Mn e $\text{Mn}(10^{-4})/\text{Al}$ nas partículas em suspensão.

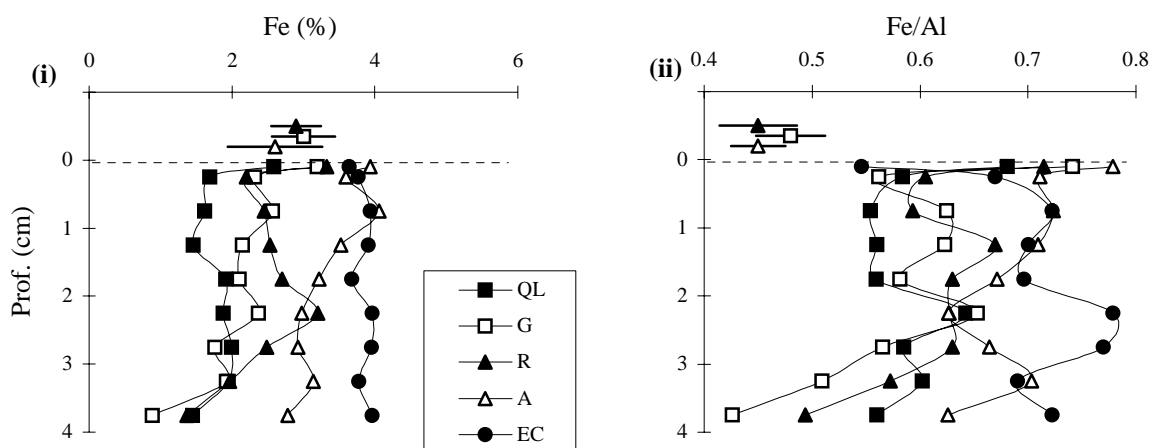


Figura 4.7 - Perfis verticais do (i) teor de Fe (%) e do (ii) quociente Fe/Al nos sedimentos das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa. A linha a tracejado representa a interface sedimento-água. Os pontos acima da interface representam os valores médios e o desvio padrão de Fe e Fe/Al nas partículas em suspensão.

Cobre

Os níveis de Cu associado às partículas em suspensão recolhidas nas estações G, R e A variaram em diferentes intervalos de valores (Tabelas 4.1 e A.22; Apêndice A). Na estação G foram observadas as concentrações mais elevadas ($148 \mu\text{g.g}^{-1}$) e a gama de valores ($35\text{-}148 \mu\text{g.g}^{-1}$) teve maior amplitude que as restantes estações (A, $22\text{-}46 \mu\text{g.g}^{-1}$; R, $19\text{-}33 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Figura 4.8i). De um modo geral, os níveis de Cu nas partículas em suspensão da estação G foram mais elevados que os registados nos sedimentos de fundo de todos os locais. Nestes sedimentos, a estação A apresentou os valores mais elevados sendo significativamente diferentes ($p < 0.05$) dos observados nas restantes estações (Figura 4.8i).

A normalização das concentrações de Cu para o Al (Tabelas A.23 e A.25; Apêndice A) diminuiu o coeficiente de variação nas partículas em suspensão das estações A e R e manteve a grande amplitude de valores em G. Nos sedimentos de fundo esta normalização, permitiu distinguir dois grupos de estações (Figura 4.8ii): um composto por A e G em que as razões $\text{Cu}(10^{-4})/\text{Al}$ variaram entre 6.2 e 8.6 e o outro por QL, G e R com quocientes inferiores (3.5-5.3). Estes dois grupos de estações são significativamente diferentes ($p < 0.05$). Os perfis verticais de $\text{Cu}(10^{-4})/\text{Al}$ nas estações A e G mostraram um ligeiro incremento entre 1 e 3 centímetros de profundidade.

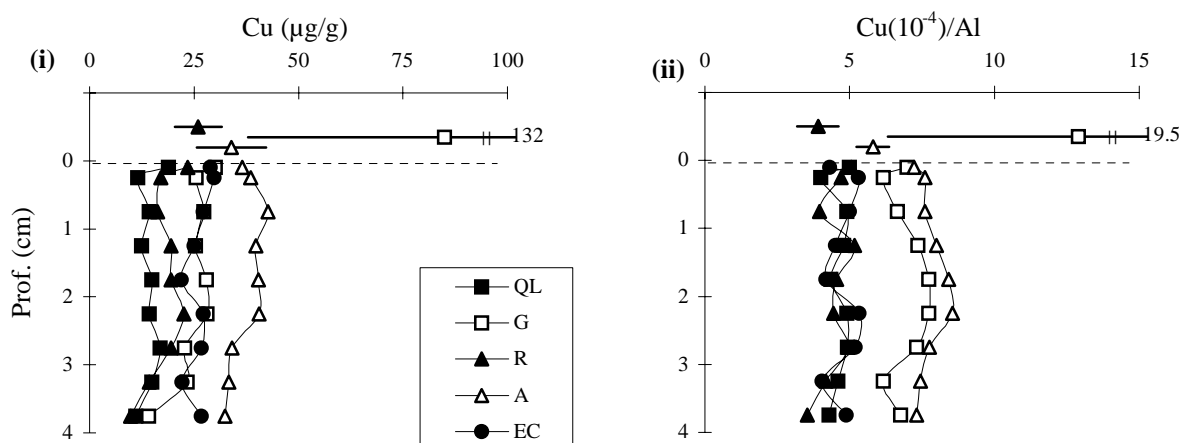


Figura 4.8 - Perfis verticais da (i) concentração de Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e do (ii) quociente $\text{Cu}(10^{-4})/\text{Al}$ nos sedimentos das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa. A linha a tracejado representa a interface sedimento-água. Os pontos acima da interface representam os valores médios e o desvio padrão de Cu e Cu/Al nas partículas em suspensão.

Cádmio

A concentração de Cd em todos os sedimentos (em suspensão e de fundo) estudados variou entre 0.045 e $0.52 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabelas A.26 e A.28; Apêndice A) observando-se, em geral, os valores mais elevados nas partículas em suspensão (Figura 4.9i). A forma dos perfis verticais de Cd no sedimento de fundo foi irregular, com níveis mais elevados observados na estação A.

A normalização dos níveis de Cd para o Al (Tabelas A.27 e A.29; Apêndice A) não diminuiu a variabilidade das razões nas partículas em suspensão, mas diferenciou ($p < 0.05$) os sedimentos de fundo em dois grupos (Figura 4.9ii). Tal como observado para o Cu, o grupo que registou razões mais elevadas (0.035 - 0.069) é composto pelas estações A e G, enquanto que as restantes estações formam outro grupo com razões inferiores (0.013 - 0.039). No grupo composto pelas estações A e G as razões $\text{Cd}(10^{-4})/\text{Al}$ aumentaram entre 1 e 3 cm de profundidade.

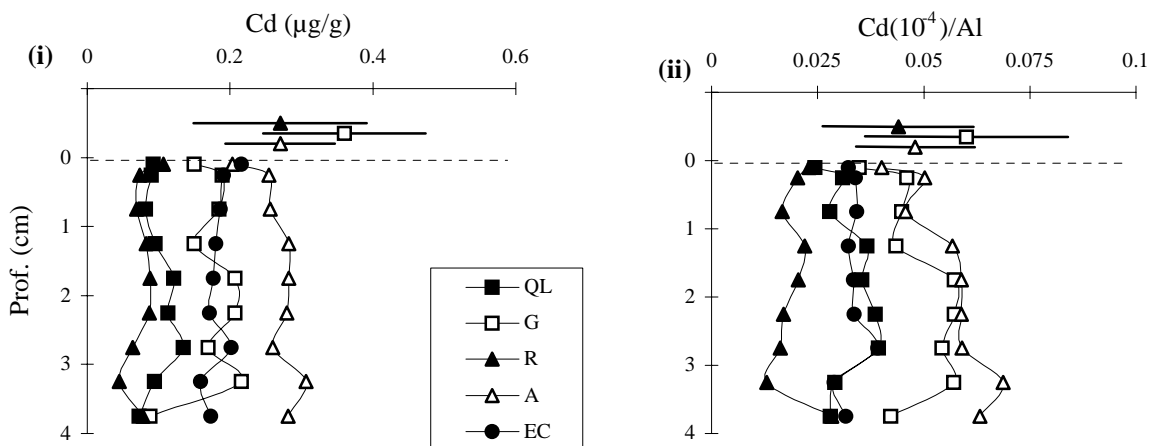


Figura 4.9 - Perfis verticais da (i) concentração de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e do (ii) quociente $\text{Cd}(10^{-4})/\text{Al}$ nos sedimentos das estações estudadas (QL, G, R, A e EC) na Ria Formosa. A linha a tracejado representa a interface sedimento-água. Os pontos acima da interface representam os valores médios e o desvio padrão de Cd e $\text{Cd}(10^{-4})/\text{Al}$ nas partículas em suspensão.

Discussão

A classificação granulométrica encontrada nestas amostras de sedimento é semelhante à existente em outras zonas intertidais da Ria Formosa (Monteiro 1989; Bettencourt, 1994), pelo que se pode considerar que as zonas estudadas são em termos granulométricos, características das zonas interiores da Ria. A variabilidade dos teores de Al nos sedimentos reflecte a existência de uma mistura variável de material mais grosseiro e fino, como já fora observado em estudos anteriormente realizados na Ria Formosa (Cortesão *et al.*, 1986). A diferença nos teores de Al, entre o sedimento do 1º milímetro e as camadas até 4 centímetros, indica a presença de partículas mais finas no topo dos sedimentos da Ria Formosa. Estudos realizados no estuário do Tejo (Vale, 1986) indicam também a existência de uma fina camada de sedimento junto à interface sedimento-água constituída por partículas de pequenas dimensões, que são frequentemente ressuspensas na coluna de água.

Relação entre o alumínio e a fracção fina

O teor de Al nos sedimentos de fundo, expresso em %, está significativamente correlacionado com a percentagem de fracção fina (%) através da relação linear: $[\text{Al}] = 0.05[\text{FF}] + 0.64$ ($r = 0.943$ e $p < 0.001$) (Figura 4.10). A relação entre estes dois parâmetros indica que o Al é um bom traçador das partículas finas ($< 63 \mu\text{m}$) existentes no sedimento. Loring (1991) mostrou que em ambientes não contaminados, a distribuição de metais é

fortemente influenciada pela granulometria, tornando-se difícil comparar concentrações de metais em sedimentos sem compensar o efeito do tamanho das partículas.

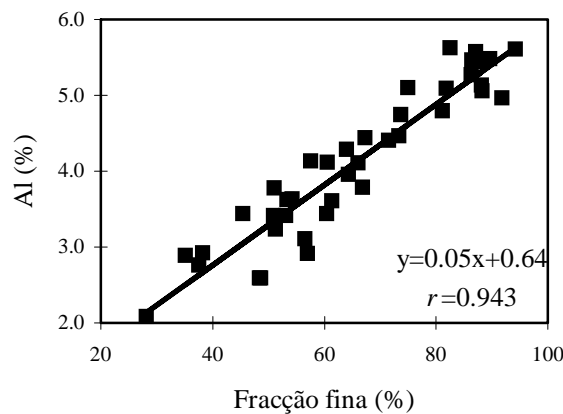


Figura 4.10 - Relação entre a percentagem da fracção fina e o teor de Al (%) nos sedimentos da Ria Formosa.

Silício

Teores mais elevados em Si nos sedimentos resultam da existência de material mais grosseiro ($>63 \mu\text{m}$). As razões Si/Al observadas nos sedimentos Ria Formosa foram mais elevadas do que as observadas em argilas de sedimentos marinhos (Si/Al \approx 2.5; Martin e Whitfield, 1983; Windom *et al.*, 1989), reflectindo a presença de areias ricas em silício.

Nos sedimentos estudados, e com excepção dos provenientes da estação QL, as razões Si/Al aumentaram com a profundidade (Figura 4.4ii), indicando um incremento, em profundidade, da fracção mais grosseira ($>63 \mu\text{m}$). O estudo granulométrico mostrou também este facto, mas apenas nos sedimentos das estações A, G e R. Os sedimentos de EC apresentaram o mesmo padrão em termos de razão Si/Al, todavia estas diferenças não foram observadas na análise granulométrica, provavelmente devido à elevada proporção de fracção fina. A Figura 4.11 ilustra a relação entre os teores de Al e em Si para os sedimentos em suspensão, da camada superficial e de fundo. Como se pode observar por esta figura os teores de Si diminuem à medida que o teor de Al aumenta, estabelecendo-se uma relação linear entre estes dois parâmetros: $[\text{Si}]=38.3-2.16[\text{Al}]$ ($r=0.696$ e $p<0.001$; Si e Al expressos em %), ajustada aos dados das partículas em suspensão e do sedimento de fundo. O baixo coeficiente de correlação obtido indica que a variação do teor de Si nos sedimentos de fundo e em suspensão não é totalmente explicada pela diminuição de Al o que seria de esperar dado que o Al só entra minoritariamente na composição das areias (SiO_2). Foram excluídos desta

regressão os valores correspondentes à camada superficial do sedimento (1° mm, representado por \blacklozenge) que se situaram abaixo da regressão linear (Figura 4.11). Isto significa que estas partículas são mais ricas em Al do que as restantes e conseqüentemente, têm menores dimensões.

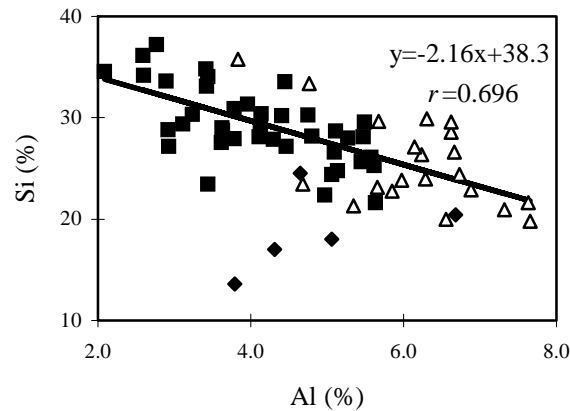


Figura 4.11 - Relação entre o teor de Al (%) e o teor de Si (%). Δ - partículas em suspensão; \blacklozenge - sedimento da camada superficial (1° mm); \blacksquare - sedimento de fundo.

Matéria orgânica

Os resultados obtidos sugerem que a presença de *Zostera marina* nos sedimentos intertidais não foi responsável pelas diferenças observadas no conteúdo em matéria orgânica, uma vez que os teores observados nas estações QL e R não foram significativamente diferentes ($p < 0.05$) dos registados em A, G e EC. A Figura 4.12 ilustra a variação do conteúdo em matéria orgânica em função do teor de Al para as partículas em suspensão e sedimentos de fundo. O conteúdo em matéria orgânica variou linearmente com o teor de Al de acordo com a seguinte equação: $[MO] = 2.4[Al] - 3.1$ ($r = 0.899$ e $p < 0.001$; MO e Al expressos em %). Nesta relação observa-se que o material em suspensão (representado por Δ), mais rico em matéria orgânica e Al, ajusta-se à relação do sedimento de fundo (\blacksquare). Isto significa que a matéria orgânica se encontra, principalmente, em partículas de menores dimensões. Dado que os metais pesados se encontram frequentemente em posições das estruturas de aluminossilicatos e de matéria orgânica é de esperar uma relação entre esses metais e estes dois parâmetros.

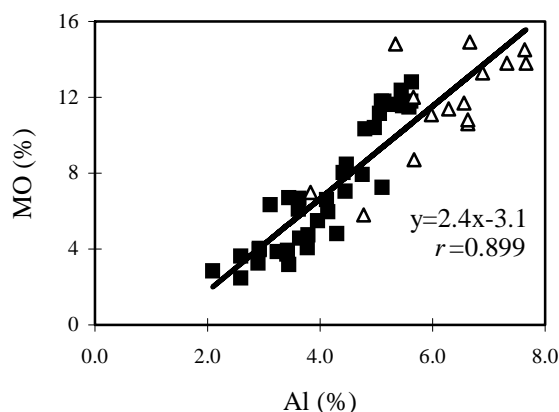


Figura 4.12 - Relação entre o teor de Al (%) e conteúdo em matéria orgânica - MO (%). Δ - partículas em suspensão; ■ - sedimento de fundo.

Manganês e Ferro

As concentrações de Mn total foram inferiores às de Fe em duas ordens de grandeza, como é normalmente observado em ambientes sedimentares (Burdige, 1993). Estes resultados sugerem que a química dos sedimentos da Ria Formosa não deverá ser influenciada predominantemente pelo Mn, tal como observado em alguns ambientes marinhos (Sundby *et al.*, 1986; Canfield *et al.*, 1993). No entanto, o ciclo do Mn não deixa de ter importância nos processos diagenéticos que ocorrem na camada superficial dos sedimentos (Burdige e Nealson, 1986; Aller, 1994). A existência de *Zostera marina* na zona intertidal das estações A, G e EC não influenciou a concentração destes metais na fracção sólida dos sedimentos, uma vez que estas estações não se diferenciaram ($p < 0.05$) das restantes (R e QL).

A Figura 4.13i ilustra a variação da concentração de Mn em função do teor de Al nos sedimentos em suspensão, da camada superficial e de fundo. A relação linear obtida $[Mn]=33.4[Al]+2.0$ ($r=0.842$ e $p < 0.001$; Mn expresso em $\mu\text{g.g}^{-1}$ e Al em %) ajusta-se aos resultados das partículas em suspensão (Δ) e de sedimento de fundo (■). Foram excluídos desta regressão os valores correspondentes à camada superficial do sedimento (1º mm, representado por ◆), que se situaram acima da recta. Em suma, a proporcionalidade entre o Mn e o Al é igual nas partículas em suspensão e no sedimento de fundo, mas os sedimentos do 1º milímetro apresentam uma razão Mn/Al superior. Este facto deveu-se provavelmente à formação de MnO_2 junto à interface sedimento-água. É reconhecido que a difusão de Mn(II) para a camada superior dos sedimentos leva à formação de óxidos, quando este entra na zona

óxidada do sedimento (Sundby *et al.*, 1986). Estudos realizados por Brotas *et al.* (1990) mostraram que a penetração de oxigénio nos sedimentos da Ria é muito pequena, na ordem dos 1-2 milímetros. Não será de excluir a hipótese da oxidação de Mn(II) a Mn(IV) na coluna de água e eventualmente no interior do sedimento. Deste modo, o ciclo redox deste metal ocorre preferencialmente junto da interface sedimento-água. O declive da recta, isto é, a razão Mn/Al (33.4) é inferior aos valores encontrados na crosta terrestre (Mn/Al=104; Windom *et al.*, 1989) e à razão obtida para alguns sedimentos marinhos (Mn/Al \approx 50; Windom *et al.*, 1989), provavelmente devido à ausência de fontes de água doce permanentes na Ria, que funcionam como fonte deste elemento para as zonas costeiras.

A relação entre o Fe e o Al na totalidade das amostras (Figura 4.13ii) mostra a existência de duas relações lineares significativas: uma que se ajusta aos resultados do sedimento de fundo (■) e do 1º milímetro (◆) $[Fe]=0.82[Al]-0.71$ ($r=0.954$ e $p<0.001$; Fe e Al expressos em %) e outra que se ajusta aos resultados das partículas em suspensão (Δ) $[Fe]=0.48[Al]-0.14$ ($r=0.921$ e $p<0.001$; Fe e Al expressos em %). A aplicação do teste *t*'Student (Zar, 1996) aos dados das duas regressões lineares indicou que os declives das respectivas rectas são significativamente diferentes ($p<0.001$). Estes resultados apontam para várias conclusões: (a) o Fe está associado ao Al dos aluminossilicatos nos dois tipos de material; (b) a associação de Fe ao Al é maior nos sedimentos de fundo do que nas partículas em suspensão; e (c) os dois declives (Fe/Al=0.82 e Fe/Al=0.48) estão respectivamente acima e abaixo dos valores encontrados na crosta terrestre (Fe/Al=0.56; Windom *et al.*, 1989). O excesso de Fe nos sedimentos de fundo relativamente aos valores da crosta terrestre sugere a existência de um processo de reciclagem que leva a uma acumulação no interior do sedimento. Esta retenção será presumivelmente devido a dois factores: (a) formação de óxidos na camada superficial do sedimento, dado que o oxigénio penetra poucos milímetros (Brotas *et al.*, 1990) e (b) precipitação de sulfuretos devido à produção de HS⁻ muito perto da superfície do sedimento (Madureira, 1997). Estes mecanismos são independentes do teor de Al nas partículas de sedimento. No entanto, a correlação entre o Fe e o Al mantém-se o que pode ser explicado pelo facto de as partículas finas do sedimento (maior teor de Al) funcionarem como núcleos de activação nestes mecanismos (Stumm e Morgan, 1996). O défice de Fe nas partículas em suspensão, relativamente ao sedimento, sugere que a coluna de água tem menor importância no ciclo deste metal na Ria Formosa.

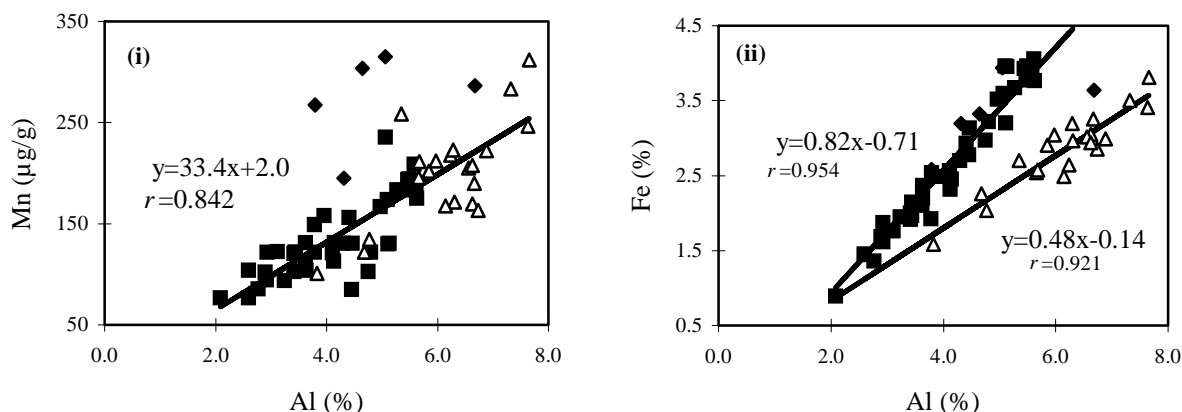


Figura 4.13 - Relação entre o teor de Al (%) e (i) a concentração de Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e (ii) o teor de Fe (%). Δ - partículas em suspensão; \blacklozenge - sedimento da camada superficial (1° mm); \blacksquare - sedimento de fundo.

O diferente comportamento entre Mn e Fe pode ser evidenciado através da relação entre estes dois elementos (Figura 4.14). A relação linear $[\text{Mn}] = 35.5[\text{Fe}] + 41.1$ ($r = 0.806$ e $p < 0.001$; Mn expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e o Fe em %) ajusta-se apenas, aos resultados do sedimento de fundo (\blacksquare). Foram excluídos desta relação linear os dados correspondentes às partículas em suspensão (Δ) e ao 1° milímetro do sedimento (\blacklozenge). Isto significa que estas partículas são mais ricas em Mn, relativamente ao Fe, do que as do sedimento de fundo. É de realçar ainda que os dados referentes ao 1° milímetro estão situados acima dos das partículas em suspensão, isto é, apresentam concentrações de Mn mais elevadas do que as partículas em suspensão confirmando que a oxidação do Mn(II) deverá ocorrer junto à interface sedimento-água.

Segundo Cortesão *et al.* (1986) aproximadamente 60 % do Mn e do Fe estão associados à matriz do sedimento portanto, apenas 40% do Mn e do Fe (parcela “reactiva”) estão disponíveis para participar nos processos diagenéticos primários. Para o Mn cerca de 25 % está na forma de oxihidróxidos (Cortesão *et al.*, 1986), que são geralmente amorfos (Burdige, 1993), enquanto para o Fe apenas 4% está na forma de oxihidróxidos amorfos (Vale *et al.*, submetido). Face a estes resultados estima-se que, nos sedimentos da Ria Formosa, a quantidade de Mn existente na forma de óxidos seja em média, apenas $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ enquanto que a de Fe é $1200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, indicando que o ciclo do Fe será mais importante que o do Mn para os processos diagenéticos que ocorrem nos sedimentos da Ria Formosa.

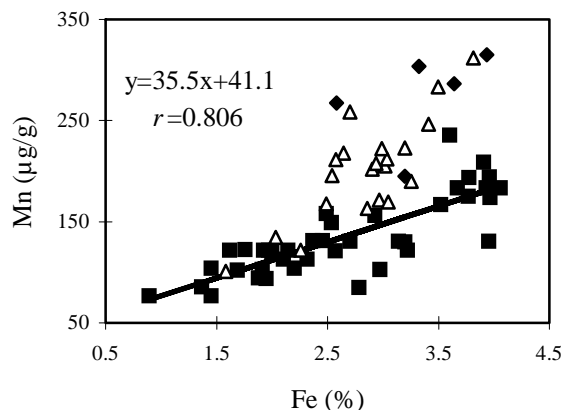


Figura 4.14 - Relação entre o teor de Fe (%) e a concentração de Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Δ - partículas em suspensão; \blacklozenge - sedimento da camada superficial (1° mm); \blacksquare - sedimento de fundo.

Para ambos os metais foi estabelecida uma regressão linear significativa ($p < 0.001$) com o conteúdo em matéria orgânica (Figura 4.15). As relações observadas entre Al, matéria orgânica, Mn e Fe indicam que as partículas mais ricas em Al, ou seja, de menores dimensões são também enriquecidas em matéria orgânica e compostos de Mn e Fe, que segundo Tessier *et al.* (1996) têm uma grande capacidade para reter metais vestigiários tais como Cu e Cd.

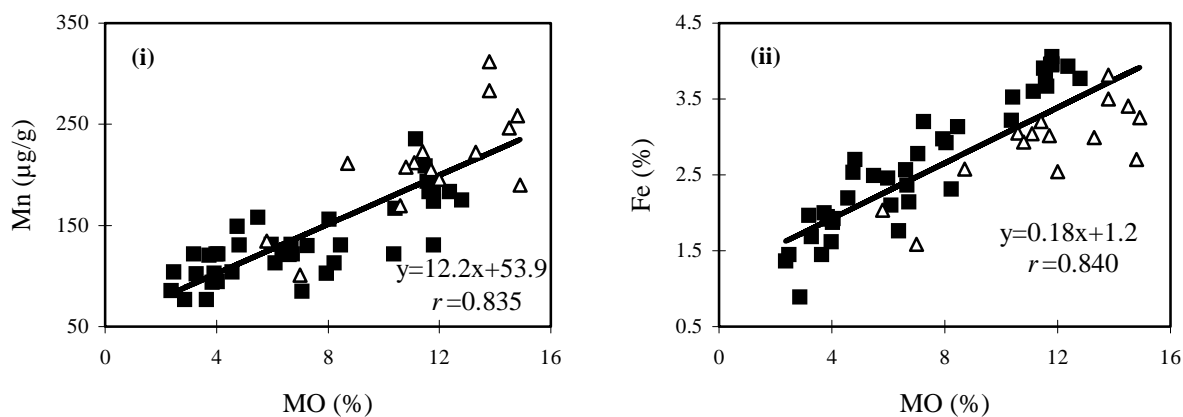


Figura 4.15 - Relação entre o conteúdo em matéria orgânica - MO (%) e (i) a concentração de Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e (ii) o teor de Fe. Δ - partículas em suspensão; \blacksquare - sedimento de fundo.

Cobre

Os resultados de Cu sugerem a existência de uma acumulação adicional nas partículas em suspensão de um dos locais e permitiram identificar dois grupos de estações com concentrações significativamente diferentes no sedimento de fundo. À semelhança dos outros metais também se estabeleceu uma relação entre a concentração de Cu e o teor de Al que

depende do local considerado. Deste modo, estabeleceram-se duas relações lineares (Figura 4.16i): uma que se ajusta aos resultados dos sedimentos das estações QL, R e EC $[Cu]=4.8[Al]-0.71$ ($r=0.927$ e $p<0.001$; Cu expresso em $\mu\text{g.g}^{-1}$ e Al em %) e outra aos resultados dos sedimentos das estações A e G $[Cu]=8.7[Al]-5.5$ ($r=0.949$ e $p<0.001$; Cu e Al expressos nas unidades acima indicadas). A aplicação do teste t' Student (Zar, 1996) aos dados das duas regressões lineares indicou que os declives das respectivas rectas são significativamente diferentes ($p<0.001$). Isto confirma a existência de diferenças espaciais nos teores de Cu. O declive da recta Cu vs. Al ajustado aos resultados dos sedimentos de QL, R e EC (Cu/Al=4.8) é semelhante á razão Cu/Al encontrada na crosta terrestre (Cu/Al=4.6; Windom *et al.*, 1989), enquanto que o respeitante aos outros locais (A e G; Cu/Al=8.7) foi superior. Isto indica que os níveis de Cu nos sedimentos de QL, R e EC são comparáveis ao valor matricial, enquanto que o excesso de Cu nas estações A e G aponta para uma incorporação adicional deste elemento no sedimento. Esta diferença não parece estar associada à presença de vegetação (*Zostera marina*) em alguns locais da Ria Formosa, porque um dos grupos acima referido é constituído por duas estações sem vegetação (QL e R) e uma estação coberta com *Zostera marina*. A comprovar esta hipótese, a aplicação da análise ANOVA aos dados de Cu nos sedimentos da Ria indicou que as concentrações deste metal nas estações com cobertura vegetal não são estatisticamente distintas das restantes ($p<0.05$).

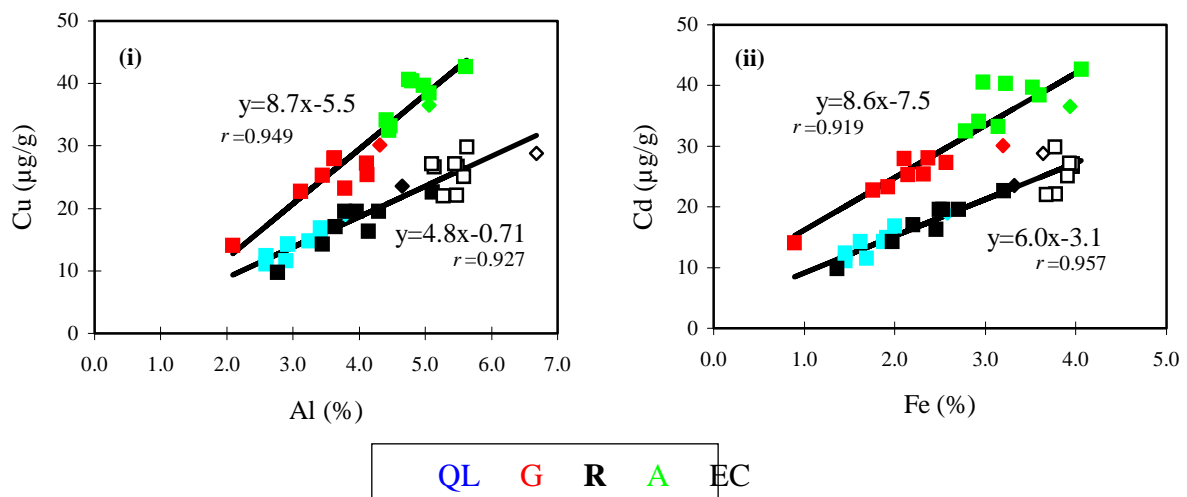


Figura 4.16 - Relação entre (i) o teor de Al (%) e a concentração de Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e entre (ii) o teor de Fe (%) e a concentração de Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$). Os losangos representam os dados do sedimento da camada superficial (1° mm) e os quadrados do sedimento de fundo.

As diferenças observadas entre os dois grupos de estações (A, G e QL, R, EC) poderão ser atribuídas à existência de fontes de contaminação e ao facto dos sedimentos de A e G reterem mais eficazmente o Cu no decurso da sua reciclagem. A primeira hipótese apenas se aplica à estação G, sugerindo que a sedimentação da matéria em suspensão tem uma importante contribuição no transporte deste Cu para o sedimento. No entanto, estudos realizados por Madureira (1997) mostraram que os sedimentos das estações A e G contêm elevadas concentrações de sulfuretos inorgânicos dissolvidos, que favorecem a retenção de Cu no interior do sedimento justificando também, a maior acumulação de Cu nestes locais.

A existência de duas relações lineares entre os teores de Cu e de Al (Figura 4.16i) dependendo dos locais verifica-se também para as relações estabelecidas entre os teores de Cu e de Fe (Figura 4.16ii). Uma relação linear ajusta-se aos resultados dos sedimentos das estações QL, R e EC $[Cu]=6.0[Fe]-3.1$ ($r=0.957$ e $p<0.001$; Cu expresso em $\mu\text{g.g}^{-1}$ e Fe em %) e outra aos resultados dos sedimentos das estações A e G $[Cu]=8.6[Fe]-7.5$ ($r=0.919$ e $p<0.001$; Cu e Fe estão expressos nas unidades acima indicadas). Isto indica que o Cu está associado ao Fe do mesmo modo que ao Al, o que seria de esperar dado que o Fe nos sedimentos da Ria se encontra principalmente associado aos aluminossilicatos (Cortês *et al.*, 1986). Tal como observado nas regressões lineares obtidas entre o Cu e o Al para os sedimentos de fundo também os declives das rectas de Cu *vs.* Fe são estatisticamente diferentes ($p<0.005$).

Não foi observada qualquer relação entre os teores de Cu e os de Mn nos sedimentos da Ria, sugerindo uma fraca relação entre os ciclos destes metais.

Na generalidade dos casos, o Cu tem uma grande afinidade com a matéria orgânica (Elderfield, 1981). No caso da Ria Formosa, esta afinidade também foi encontrada na matéria particulada em suspensão e nos sedimentos de fundo (Figura 4.17) como indica a relação linear $[Cu]=3.6[MO]+3.4$ ($r=0.834$ e $p<0.001$; Cu expresso em $\mu\text{g.g}^{-1}$ e conteúdo em MO em %). Foram excluídos desta relação os valores referentes às partículas em suspensão da estação G (representados por triângulos vermelhos) e aos sedimentos da estação EC (representados por).

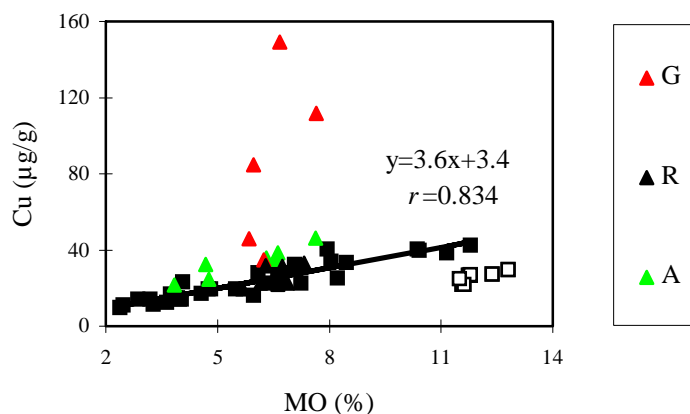


Figura 4.17 - Relação entre a concentração de Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e o conteúdo em matéria orgânica - MO (%). Os triângulos representam as concentrações nas partículas em suspensão; ■ - sedimento de fundo; □ - sedimentos da estação EC.

Os resultados de Cu na matéria particulada em suspensão recolhida na estação G situaram-se acima da recta, ou seja, a sua concentração é superior à detectada nas outras estações indicando uma acumulação adicional deste metal relativamente à matéria orgânica. Este resultado sugere uma vez mais a existência de uma fonte adicional de Cu de origem antropogénica nestas partículas. Pelo contrário, os teores de Cu nos sedimentos de fundo da estação EC foram inferiores (posicionaram-se abaixo da recta) aos dos sedimentos que se ajustam à relação linear (Figura 4.17) indicando um défice em Cu. Ou seja, o conteúdo em matéria orgânica não foi limitante para a acumulação de Cu nestes sedimentos. Nos restantes locais, a acumulação de Cu nos sedimentos é directamente influenciada pela quantidade de matéria orgânica existente.

Cádmio

Os resultados obtidos para o Cd na matéria particulada em suspensão mostraram, ao contrário do Cu, uma maior homogeneidade nas concentrações das estações estudadas não evidenciando, nos locais amostrados, a existência de fontes antropogénicas localizadas deste metal. Não foi estabelecida qualquer relação significativa entre os níveis de Cd e o teor de Al nas partículas em suspensão, enquanto que para os sedimentos da camada superficial (1º mm) e de fundo estabeleceram-se duas relações lineares, como mostra a Figura 4.18i.

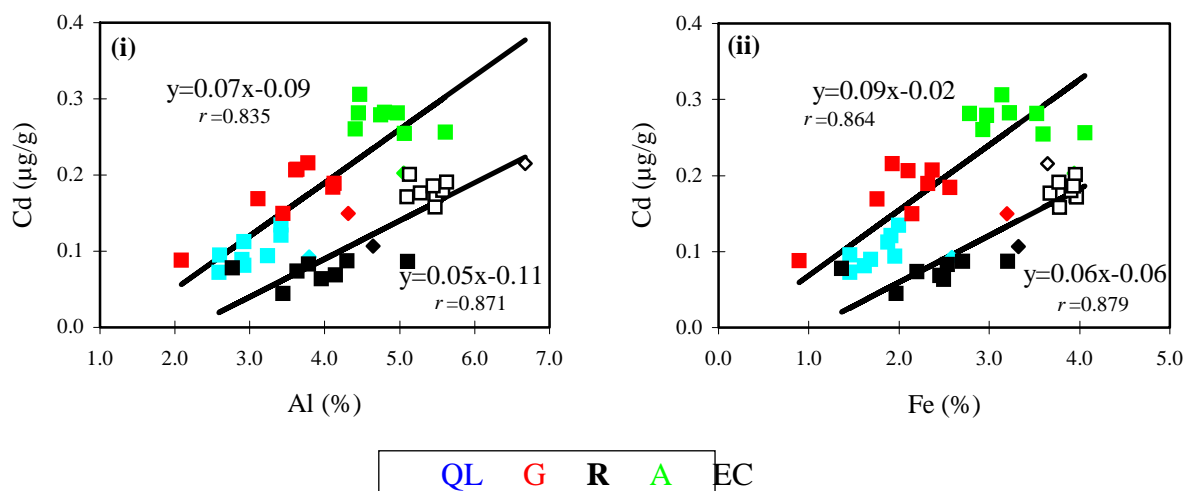


Figura 4.18 - Relação entre (i) o teor de Al (%) e a concentração de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e entre o teor de Fe (%) e a concentração de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Os losangos representam os dados do sedimento da camada superficial (1^o mm) e os quadrados do sedimento de fundo.

Uma relação linear ajustou-se aos resultados dos sedimentos das estações R e EC $[\text{Cd}]=0.05[\text{Al}]-0.11$ ($r=0.871$ e $p<0.001$; Cd expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e Al em %) enquanto a outra inclui os resultados dos sedimentos das estações A, G e QL ($[\text{Cd}]=0.07[\text{Al}]-0.09$ ($r=0.835$, $p<0.001$; Cd e Al expressos nas unidades acima indicadas). A aplicação do teste *t*'Student (Zar, 1996) aos dados das duas regressões lineares indicou que os declives das rectas são iguais, porém as ordenadas na origem diferem estatisticamente ($p<0.05$), isto é as rectas são paralelas. O agrupamento das estações difere do observado para o Cu, apresentando a estação QL um incremento em Cd associando-se, por isso, melhor à recta com maior ordenada na origem. Estes resultados indicam que nos sedimentos das estações QL, A e G há uma incorporação adicional de Cd. Tal como observado para o Cu, a diferença de concentração em Cd entre os grupos de estações não parece estar associada à presença de *Zostera marina* em algumas estações, porque os grupos observados são constituídos por estações com e sem vegetação. A aplicação da análise ANOVA aos dados confirmou que os locais com cobertura vegetal não são estatisticamente distintos dos restantes ($p<0.05$).

A diferença entre os grupos de estações (R, EC e QL, A, G) pode ser atribuída tal como para o caso do Cu: à existência de fontes de contaminação e retenção mais eficaz de Cd no decurso da sua reciclagem no interior do sedimento. A homogeneidade das concentrações obtidas na matéria particulada em suspensão e a ausência de enriquecimentos na camada superficial dos sedimentos sugere que o Cd associado às partículas que sedimentam deve ser

rapidamente mobilizado para a coluna de água ou para as camadas mais profundas do sedimento (Gobeil *et al.*, 1987). A diferença dos teores de Cd entre os locais estará associada ao ambiente sedimentar de cada estação. Estudos realizados por Madureira (1997) mostram níveis mais elevados de HS^- nos sedimentos das estações A e G relativamente às restantes, justificando a maior retenção de Cd na forma de sulfuretos insolúveis. Na estação QL, as concentrações de sulfuretos inorgânicos dissolvidos são, em geral, inferiores a $0.1 \mu\text{M}$ (limite de detecção; Madureira, 1997), não sendo de esperar que a retenção de Cd nos sedimentos se faça na forma de sulfuretos. Deste modo, a acumulação adicional deste metal nos sedimentos da estação QL deverá estar associada a fontes antropogénicas. A inexistência de valores de Cd na matéria particulada em suspensão desta estação não permite saber se as partículas que sedimentam são a fonte deste metal para o sedimento. Na margem da área intertidal desta estação estão localizados os campos de golfe do empreendimento Quinta do Lago, que para manutenção da relva utilizam fertilizantes para além da rega. Os fertilizantes são, geralmente, ricos em compostos fosfatados que por sua vez contêm Cd. A baixa hidrodinâmica da água da maré nesta zona da Ria e a drenagem de água dos campos de golfe pode constituir uma fonte adicional de Cd nos sedimentos, justificando o incremento neste metal aí registado.

Tal como foi observado na relação com o teor de Al, também se estabeleceram duas relações lineares distintas ($p < 0.05$) entre a concentração de Cd e o teor de Fe para os sedimentos da camada superficial e de fundo (Figura 4.18ii). Uma relação linear ajustou-se aos resultados dos sedimentos das estações R e EC $[\text{Cd}] = 0.06[\text{Fe}] - 0.06$ ($r = 0.879$ e $p < 0.001$; Cd expresso em $\mu\text{g.g}^{-1}$ e Al em %) enquanto a outra inclui os resultados dos sedimentos das estações A, G e QL ($[\text{Cd}] = 0.07[\text{Fe}] - 0.02$ ($r = 0.864$, $p < 0.001$; Cd e Fe expressos nas unidades acima indicadas). As relações lineares obtidas são paralelas diferindo estatisticamente ($p < 0.05$), apenas, na ordenada na origem. O facto do agrupamento entre as estações ter sido igual ao observado para o Cd vs. Al, era esperado uma vez que o Fe e o Al se encontram correlacionados e o Fe nos sedimentos da Ria Formosa se encontra principalmente associado aos aluminossilicatos (Cortesão *et al.*, 1986).

Tal como para o caso do Cu, não foi encontrada nenhuma relação entre as concentrações de Cd e Mn para os dados da matéria particulada em suspensão, sedimentos da camada superficial e de fundo, sugerindo que à semelhança do observado para o Cu uma fraca relação entre os ciclos destes metais.

Pelo contrário, obtiveram-se duas relações lineares entre a concentração de Cd e o conteúdo em matéria orgânica para os sedimentos de fundo estudados (Figura 4.19): uma que se ajusta aos resultados dos sedimentos de R e EC $[Cd]=0.01[MO]+0.01$ ($r=0.955$ e $p<0.001$; Cd expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e MO em %) e outra aos resultados dos sedimentos das estações QL, A e G $[Cd]=0.02[MO]+0.03$ ($r=0.852$ e $p<0.001$; Cd e MO expressos nas unidades acima indicadas). Os dados relativos às partículas em suspensão apresentaram uma grande dispersão sendo, por isso, excluídos das relações lineares encontradas. A aplicação do teste *t*'Student (Zar, 1996) aos dados das duas regressões lineares indicou que as rectas são paralelas e que as ordenadas na origem são estatisticamente distintas ($p<0.05$). A divisão das estações em dois grupos indica, tal como atrás verificado, que três estações (QL, A e G) têm uma acumulação adicional em Cd. A quantidade de matéria orgânica no sedimento não parece influenciar directamente a acumulação deste metal, devendo o incremento observado em QL, A e G estar relacionado com fontes antropogénicas.

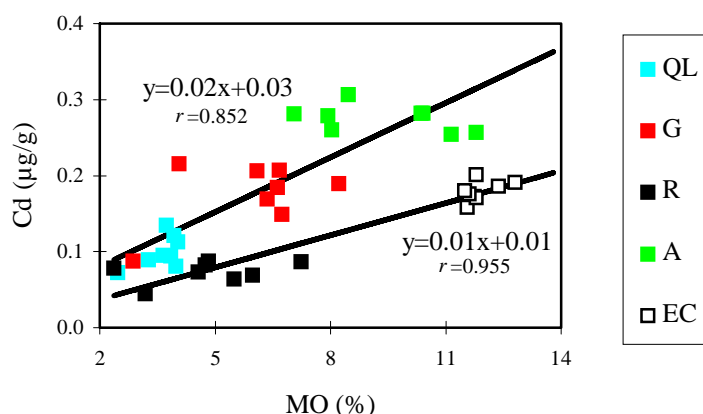


Figura 4.19 - Relação entre a concentração de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e o conteúdo em matéria orgânica - MO (%). Os quadrados representam os sedimentos de fundo.

Conclusões

Os resultados de Mn e de Fe mostraram que o ciclo do Fe deverá ser mais importante que o de Mn, nos processos biogeoquímicos que ocorrem nos sedimentos da Ria Formosa. As correlações obtidas entre as concentrações de Mn e Al e entre Fe e Al resultam do facto de 60% do Mn e Fe estarem na forma matricial do sedimento. O aumento de Mn na camada superficial (1^o mm) do sedimento sugere a precipitação de óxidos de Mn junto à interface sedimento-água. Assim, o ciclo do Mn na Ria Formosa deverá ocorrer num espaço que compreende a camada superficial do sedimento e a água sobrenadante. Não se observou um

padrão semelhante para o Fe sugerindo, os valores mais elevados nos sedimentos, que o ciclo do par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} ocorra principalmente no interior do sedimento.

As diferenças nos teores de metais observadas nos sedimentos estudados não estão associados à presença de *Zostera marina*, pelo que esta planta não tem repercussões na distribuição de Mn, Fe, Cu e Cd na fracção sólida destes sedimentos.

Os níveis de Cu nas partículas em suspensão revelaram a existência de fontes de contaminação localizadas enquanto que os de Cd mostraram uma maior uniformidade nestas partículas. Nos sedimentos de fundo a distribuição destes elementos variou de local para local. A retenção adicional observada em alguns locais depende de fontes de contaminação directas (caso do Cd em QL) e de reacções de pós-deposição existentes nos ambientes sedimentares, nomeadamente formação de sulfuretos (casos do Cu e Cd nas estações A e G).

Os níveis de Cu e de Cd registados nos sedimentos desta zona da Ria Formosa são relativamente baixos não exigindo, para operações de dragagem, requisitos especiais bastando que a sua imersão no meio aquático seja feita tendo em conta as características do meio receptor, de acordo com o documento que regulamenta a imersão de material dragado (Diário da Republica 141/95). No entanto, os teores de Cu e Cd na Ria Formosa foram superiores aos observados no estuário do Mondego (Ferreira *et al.*, 1994). As concentrações de Cu foram inferiores às do estuário do Sado (Cortesão e Vale, 1995) e similares às do estuário do Tejo (Vale, 1986). Os níveis de Cd na Ria Formosa foram, ainda, inferiores aos observados no estuário do Tejo (Vale, 1986) e semelhantes aos do estuário do Sado (Cortesão e Vale, 1995).

CAPÍTULO 5

ASPECTOS DINÂMICOS DA ÁGUA INTERSTICIAL DE SEDIMENTOS INTERTIDAIS DURANTE A INUNDAÇÃO PELA MARÉ

Introdução

Os estuários e lagunas costeiras com características mesotidais contêm, por vezes, extensas zonas intertidais que são alternadamente expostas à atmosfera e inundadas pelas marés. No período de exposição, o sedimento fica sujeito a diferentes condições de pressão, luz e temperatura que podem alterar as condições físicas e, conseqüentemente, os equilíbrios químicos atingidos durante a imersão. A diminuição de pressão e o eventual aumento de temperatura podem levar a movimentos da água intersticial por drenagem (Agosta, 1985) e correntes de convecção (Musgrave e Reeburg, 1982) a evaporação junto à superfície do sedimento (Anderson e Howell, 1984) e, ainda, a evapotranspiração em zonas com plantas (Hussey e Odum, 1992). Durante a inundaçãõ as condições iniciais tendem a ser repostas.

O ião cloreto não participa em reacções diagenéticas no sedimento e a sua adsorção às partículas é desprezável (Berner, 1980), pelo que alterações na concentração deste ião na água intersticial são devidas a processos físicos (Harvey *et al.*, 1995; Morris, 1995). O carácter conservativo deste anião permite, assim, a sua utilização como traçador dos movimentos da água no interior do sedimento (Anderson e Howell, 1984; Morris, 1995; Gouleau *et al.*, 1996) como, aliás, é usado para classificação dos processos de mistura na coluna de água dos estuários (Head, 1985).

Neste capítulo apresenta-se a evolução do teor de cloretos na água intersticial das várias camadas de sedimento superficial (com resolução espacial de 0.5 cm) colhido num período de 70 minutos de inundaçãõ pela maré.

Material e Métodos

Para o estudo do efeito da inundaçãõ da maré no teor de cloretos da água intersticial foi escolhida a estação A, situada na área intertidal da Ilha do Côco em frente à cidade de Olhão (Figura 4.1, Capítulo 4). A escolha desta estação para o estudo da hidrodinâmica da água intersticial baseou-se em: (a) relativamente aos cinco locais estudados, o sedimento da estação A apresentou características granulométricas variáveis em profundidade (uma camada de sedimento vasosa seguida de outra vaso-arenosa; Capítulo 4); (b) a área intertidal encontra-se coberta de *Zostera marina*, que poderá favorecer o movimento de água intersticial no interior do sedimento e; (c) foi o local que tinha melhores condições logísticas para a realização do trabalho de campo. Neste estudo foram recolhidas amostras de água sobrenadante e de sedimento de fundo (3 cm de profundidade) imediatamente antes da água

da maré inundar o local de amostragem (t_0) e em diferentes tempos (t_9 , t_{28} , t_{48} e t_{70}), durante a imersão (Figura 5.1).

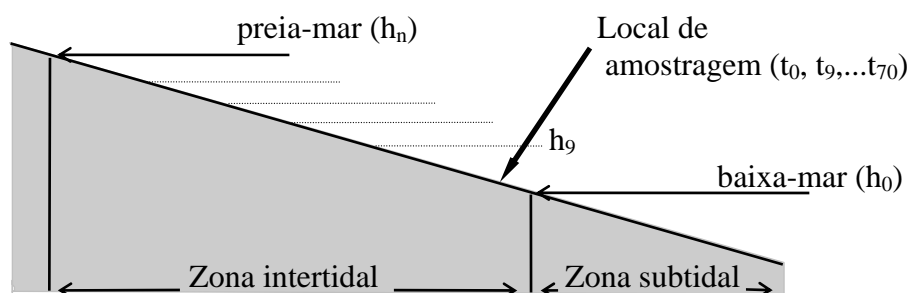


Figura 5.1 - Esquema de amostragem no estudo dos aspectos dinâmicos da água intersticial durante a inunda o do sedimento; t_0 , t_9, \dots, t_{70} indica os tempos de amostragem na esta o A   medida que a maré sobe (h_0 , h_9 , ..., h_n).

As amostras da água da maré que inunda o sedimento foram recolhidas a cerca de 1 cm da superfície com seringas de plástico e imediatamente filtradas ($0.45 \mu\text{m}$). Os sedimentos foram recolhidos com um *box-corer* de pequenas dimensões e de imediato (*in loco*) seccionados em fatias de 0.5 cm de espessura. Durante o período de amostragem, o operador não se movimentou no sedimento de modo a minorar perturba es adicionais. As amostras de sedimento no tempo t_0 foram divididas em duas partes: (a) uma porão para a determina o da humidade e; (b) o restante para separa o da água intersticial por *squeezing*. Nos restantes tempos não foi determinada a humidade, sendo todo o sedimento utilizado para separa o da água intersticial. A humidade do sedimento foi determinada por diferença aritmética entre o peso do sedimento húmido e o do sedimento seco. Nas amostras de água sobrenadante e intersticial foi determinada a concentra o de cloretos por volumetria argentom trica. Uma explica o pormenorizada destes procedimentos está apresentada no Capítulo 3 (Material e Métodos).

Resultados

A humidade nos sedimentos antes da inunda o, foi mais elevada nas 2 primeiras camadas (60 %), diminuindo para valores entre 52 e 48 %, abaixo de 1 centímetro de profundidade (Tabela 5.1, Figura 5.2).

Tabela 5.1 - Conteúdo em água (%) nos sedimentos da estação A, antes da inundação.

Camada de sed. (cm)	H ₂ O (%)
0-0.5	60
0.5-1	60
1-1.5	51
1.5-2	49
2-2.5	52
2.5-3	48

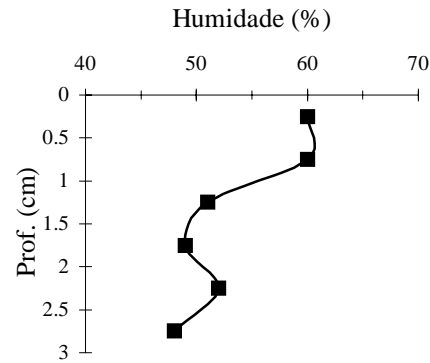


Figura 5.2 - Perfil vertical da humidade (%) no sedimento antes da inundação.

A Tabela 5.2 apresenta os valores da concentração de Cl⁻ na água da maré que inunda o sedimento e na água intersticial dos sedimentos da estação A, durante 70 minutos de inundação. A evolução do perfil vertical da concentração de Cl⁻ na água intersticial durante este período de inundação é ilustrada na Figura 5.3.

Tabela 5.2 - Concentrações de Cl⁻ (mM) na água da maré que inunda o sedimento (AM) e na água intersticial do sedimento da estação A, aos 0, 9, 28, 48 e 70 minutos de inundação.

Camada de sed. (cm)	Cl ⁻ (mM)				
	0 min.	9 min.	28 min.	48 min.	70 min.
AM	638	638	628	617	617
0-0.5	646	692	660	649	638
0.5-1	649	665	660	649	649
1-1.5	638	692	638	703	649
1.5-2	628	682	649	638	628
2-2.5	714	682	671	649	692
2.5-3	671	644	660	638	671

Antes da inundação, o perfil vertical da concentração de Cl⁻ mostra um aumento nas camadas de sedimento abaixo de 1.5 centímetros de profundidade (Figura 5.3). Com a inundação, o perfil de concentração de Cl⁻ foi alterado, apresentando uma maior uniformidade devido ao desaparecimento do máximo inicial nas camadas mais profundas. Após 48 minutos, a concentração de Cl⁻ aumenta à

profundidade de 1 centímetro descendo para as camadas mais profundas, repondo a situação inicial.

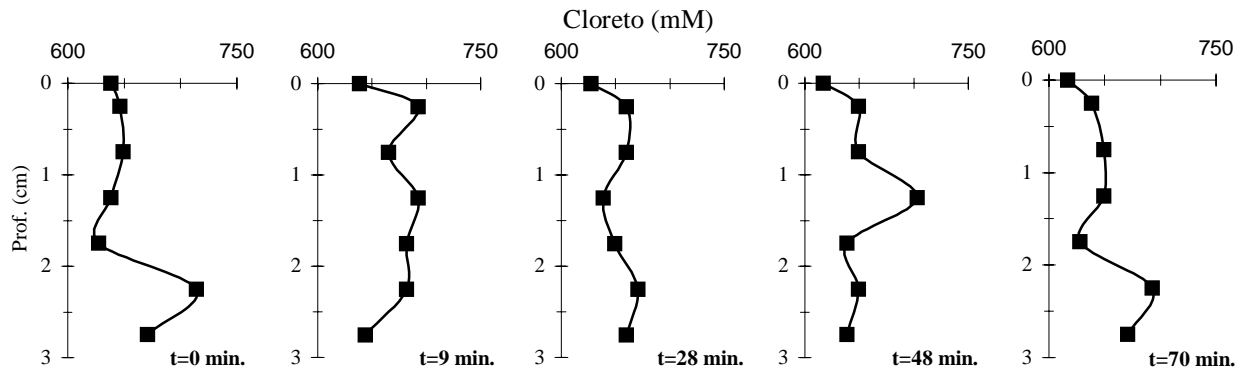


Figura 5.3 - Evolução temporal do perfil vertical de concentração de Cl^- (mM) nos sedimentos durante 70 minutos de inundação.

A concentração de Cl^- na água da maré manteve-se constante (638 mM) nos primeiros 9 minutos da inundação, diminuindo progressivamente para 617 mM até aos 48 minutos permanecendo, então, inalterável (Tabela 5.2, Figura 5.4i). Estas concentrações são comparáveis aos valores obtidos por Falcão (1997) na coluna de água da Ria Formosa (613-633 mM). Na água intersticial da camada superficial do sedimento (0-0.5 cm), a concentração deste anião aumentou nos primeiros 9 minutos de inundação (de 646 para 692 mM) diminuindo progressivamente até 638 mM (Figura 5.4ii). Na segunda camada de sedimento (0.5-1 cm), o teor de Cl^- ao longo do tempo variou entre 649 e 660 mM, sendo esta variação inferior ao erro do método (1.6 %; Capítulo 3). Nas camadas 1-1.5 cm e 1.5-2 cm, a concentração de Cl^- teve uma evolução temporal semelhante à observada na camada superficial do sedimento (Figura 5.4ii). Nas duas camadas de sedimento mais profundas (2-2.5 cm e 2.5-3 cm), o teor de Cl^- diminuiu nos primeiros 9 minutos de inundação (de 714 para 682 mM na camada 2-2.5 cm e de 671 para 644 mM na camada 2.5-3 cm) e aumentou dos 48 para os 70 minutos de inundação (Figura 5.4iii).

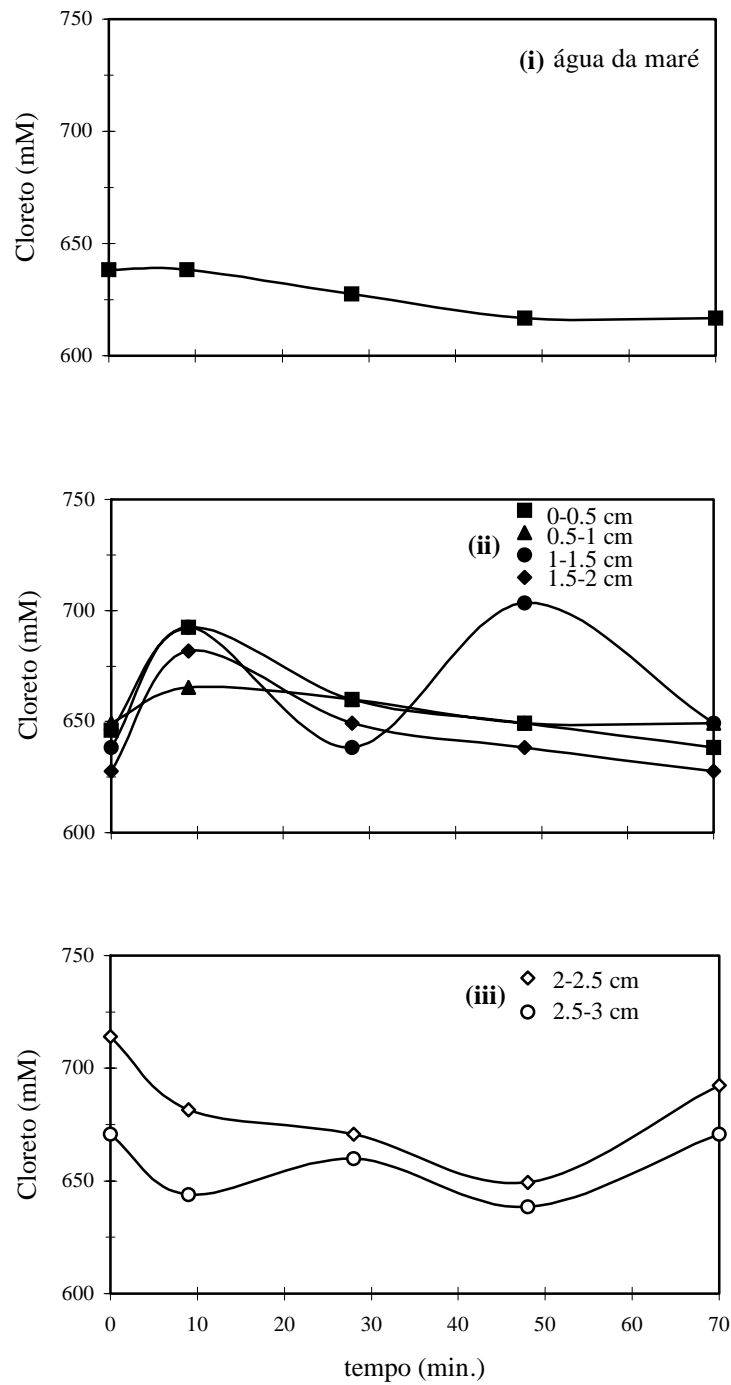


Figura 5.4 - Variação da concentração de Cl^- (mM) na água que inunda o sedimento durante a enchente e na água intersticial das várias camadas de sedimento durante a inundação.

Discussão

Estudos anteriormente realizados em sedimentos intertidais da Ria Formosa sem cobertura vegetal mostraram que, no período estival, a temperatura da camada superficial aumentou (≈ 7 °C) após a exposição à atmosfera (Vale *et al.*, 1992). Este incremento de temperatura pode provavelmente provocar a evaporação da água intersticial e a formação de correntes de convecção devido a gradientes de temperatura, como observado por Rocha (1997) em zonas intertidais do estuário do Sado para um aumento de temperatura de 12 °C. No sedimento da Ria Formosa, onde este estudo se realizou, estas situações não foram encontradas uma vez que a temperatura do sedimento superficial apenas aumentou 2 °C durante 6 horas de exposição à radiação solar e a humidade dos primeiros 4 centímetros de sedimento manteve-se relativamente estável (Caetano *et al.*, 1995). A presença de *Zostera marina* contribuiu para os valores de temperatura e humidade não sofrerem alteração. Em baixa-mar, as folhas desta planta formam uma camada que cobre o sedimento, impedindo a incidência directa da radiação solar. A comprovar a baixa evaporação da água está, também, a semelhança entre o valor da concentração de Cl^- na água sobrenadante, retida entre as folhas e o sedimento, e os valores da coluna de água da Ria Formosa obtidos por Newton (1995) e Falcão (1997).

Os resultados obtidos mostraram que, antes da inundação, existe aumento da concentração de cloretos nas camadas mais profundas do sedimento. Este perfil deverá ser o resultado de distribuições internas por correntes de convecção, em função dos gradientes de concentração.

Balanço de massas

Com o objectivo de avaliar as perdas ou ganhos de cloretos no sedimento superficial durante os 70 minutos de inundação, foi feito um balanço de massas considerando um paralelepípedo de sedimento com 1 dm x 0.3 dm x 1 dm ($C \times A \times L$) de volume. Para cada tempo de amostragem t foi calculada a quantidade de Cl^- ($Q_{t,i}$, mmol) em cada camada de sedimento i (volume = 1 dm x 0.05 dm x 1 dm \Leftrightarrow 0.05 dm³) de acordo com a seguinte equação:

$$Q_{t,i} = 0.05 \phi_i C_{t,i} \quad (5.1)$$

em que $C_{t,i}$ é a concentração de cloreto em cada camada i de sedimento no tempo t e ϕ_i é a porosidade de cada camada de sedimento i . A porosidade, isto é, a razão entre o volume de água intersticial (V_{AI}) e o volume total de sedimento obtém-se através da equação 5.2 (Tabela 5.4; Berner, 1980).

$$\phi_i = V_{AI} / (V_{AI} + V_S) \quad (5.2)$$

V_S - volume de sólidos no sedimento

Considerando que a densidade da água intersticial é aproximada à unidade e a do sedimento seco é 2.65 obtém-se:

$$\phi_i = m_{AI} / (m_{AI} + m_S/2.65) \quad (5.3)$$

em que m_{AI} é a massa (g) de água intersticial e m_S a massa (g) de sedimento seco. Dado que quando exposto à atmosfera o conteúdo em água do sedimento estudado é constante (Caetano *et al.*, 1995), para os cálculos efectuados admitiu-se que a humidade também não variou durante a inundação. Isto é, assumiu-se que o sedimento está sempre saturado em água. A diferença entre as quantidades de Cl⁻ existentes no tempo $t+1$ ($Q_{t+1,i}$) e no tempo t ($Q_{t,i}$) (equação 5.4; Tabela 5.3) indica a quantidade de cloreto perdida ou ganha por camada i de sedimento, para cada intervalo de tempo $t, t+1$;

$$\Delta Q_i = Q_{t+1,i} - Q_{t,i} \quad (5.4)$$

Estes cálculos foram efectuados apenas para as camadas de sedimento cuja variação foi superior ao erro do método (1.6 %; Capítulo 3). Considerando todas as camadas de sedimento estudadas, pode calcular-se o somatório das variações de Cl⁻ para cada período da inundação ($\Sigma \Delta Q_i$; Tabela 5.3). A Figura 5.5 mostra a evolução deste somatório ao longo dos 70 minutos de inundação.

Tabela 5.3 - Quantidade de Cl^- (ΔQ_i , mmol) na água intersticial de cada camada de sedimento entre os tempos t e $t+1$ de inundação.

Camada de sed. (cm)	ΔQ_i (mmol)			
	0-9 min.	9-28 min.	28-48 min.	48-70 min.
0-0.5	1.85	-1.29	--	--
0.5-1	--	--	--	--
1-1.5	1.98	-1.98	2.38	-1.98
1.5-2	1.93	-1.16	--	--
2-2.5	-1.15	--	--	1.53
2.5-3	-0.96	--	-0.77	1.15
$\Sigma \Delta Q_i$	3.65	-4.43	1.61	0.70

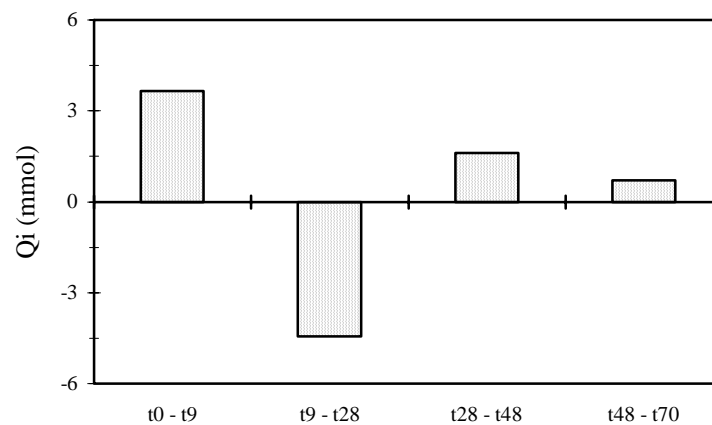


Figura 5.5 - Histograma dos somatórios da variação de cloreto ($\Sigma \Delta Q_i$) entre os tempos t e $t+1$ de inundação.

Na primeira fase (0-9 min.), o paralelepípedo de sedimento considerado sofre um efeito do exterior traduzido na importação 3.65 mmol de Cl^- , que resulta de um ganho na quantidade de cloretos nos primeiros 2 centímetros ($\Sigma \Delta Q_{0-2 \text{ cm}}=5.76$ mmol) e uma perda nas camadas abaixo ($\Sigma \Delta Q_{2-3 \text{ cm}}=-2.11$ mmol). Estes resultados indicam que houve um transporte de água mais rica em cloretos das camadas mais profundas (2-3 cm) para as da superfície (0-2 cm).

Mecanismo proposto para o movimento da água intersticial no início da inundação

Estudos realizados em outros ambientes intertidais mostraram que a inundação dos sedimentos pela água da maré induz diversos movimentos nas águas intersticiais (Hemond e Fifield, 1982; Agosta, 1985). Tal facto foi também observado na Ria Formosa, como se pode ver pelas alterações no teor de cloretos na água intersticial, nos momentos iniciais da inundação (Tabela 5.2; Figura 5.4). O movimento de fluídos no interior do sedimento está directamente relacionado com a sua permeabilidade (κ , darcy), isto é, com a resistência à passagem de um fluxo de água (equação 5.5; Rocha, 1997).

$$\kappa_i = \phi_i^3 D_{i,m}^2 / [a^2(1 - \phi_i)^2] \quad (5.5)$$

em que ϕ_i é a porosidade de cada camada i de sedimento, a um factor referente à forma das partículas e $D_{i,m}$ é a média ponderada do diâmetro das partículas de cada camada de sedimento i . Deste modo, utilizando os dados da granulometria apresentados no Capítulo 4 (Tabela A.4; Apêndice A) e considerando que as partículas têm uma forma esférica ($a=6$) foi calculada a permeabilidade das diversas camadas de sedimento antes da inundação (Tabela 5.4, Figura 5.6).

Tabela 5.4 - Porosidade (ϕ_i) e permeabilidade (κ_i , darcy) nas várias camadas de sedimento da estação A, antes da inundação.

Camada de sed. (cm)	ϕ_i	κ_i (10^3 darcy)
0-0.5	0.797	3.126
0.5-1	0.797	2.028
1-1.5	0.732	1.003
1.5-2	0.719	1.355
2-2.5	0.738	2.003
2.5-3	0.707	2.062

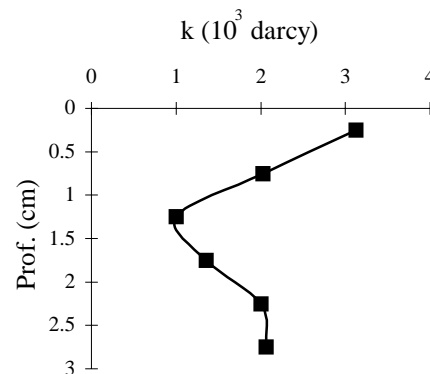


Figura 5.6 - Perfil vertical da permeabilidade (κ , darcy) nos sedimentos da Ria Formosa, antes da inundação.

Os resultados obtidos indicam que a camada de sedimento entre 1-2 cm de profundidade oferecem maior resistência ao fluxo de água que o restante sedimento. Isto significa que a passagem de um fluido através destes sedimentos ocorrerá principalmente pelas camadas mais permeáveis.

Com a subida da água da maré, a pressão exercida sobre a superfície do sedimento, em resultado do peso da coluna de água, induz um movimento de água através do sedimento (Hemond *et al.*, 1984). O sedimento do local estudado é composto por camadas verticais com diferentes permeabilidades (Figura 5.6) o que conseqüentemente implica diferentes velocidades no seu interior. A relação entre a velocidade de um fluido através de uma matriz porosa e a variação da altura da coluna de água é dada pela lei de Darcy (Domenico e Schwartz, 1990) que para as diferentes camadas de sedimento (0-1 cm e 2-3 cm mais permeáveis e 1-2 cm menos permeável) toma as seguintes expressões:

$$v_1 = K_1 dh_1/dl \quad (5.6)$$

$$v_2 = K_2 dh_2/dl \quad (5.7)$$

$$v_3 = K_3 dh_3/dl \quad (5.8)$$

em que v é a velocidade da água no interior do sedimento, K é o coeficiente de permeabilidade do sedimento, dh é a diferença de alturas da coluna de água e dl é a correspondente distância percorrida pelo fluido. Os índices **1**, **2** e **3** são relativos às três camadas de sedimento com diferentes permeabilidades (**1**-camada 0-1 cm, **2**-camada 1-2 cm e **3**-camada 2-3 cm). O coeficiente de permeabilidade obtém-se através da seguinte expressão:

$$K = \kappa \gamma / \mu \quad (5.8)$$

em que κ é definido pela equação 5.5, γ é o peso específico do fluido e μ a sua viscosidade. Considerando que γ e μ são constantes para a água do mar, os coeficientes de permeabilidade K_1 e K_3 são aproximadamente duas vezes superiores a K_2 (Tabela 5.4; Figura 5.6). As diferentes profundidades a que estão situadas as camadas de sedimento **2** (1-2 cm) e **3** (2-3 cm) implicam que $dh_2 < dh_3$. Deste modo, e considerando que o espaço percorrido pela água é igual nas camadas então $v_2 < v_3$. Isto significa que a água na camada mais permeável percorre

mais rapidamente a mesma distância l do que a água na camada menos permeável. Utilizando esta aproximação entre as camadas **1** (0-1 cm) e **2** (1-2 cm) obtemos que $K_1 > K_2$ mas como $dh_1 < dh_2$, então v_1 seria aproximadamente igual a v_2 . No entanto, a maior permeabilidade do sedimento da camada superficial indica, também, que a água da maré se infiltra pela superfície do sedimento à medida que a enchente decorre. A resultante do efeito sinérgico destas duas forças (infiltração e movimento da água no interior do sedimento) provocará um aumento de velocidade da água à superfície do sedimento, ou seja a velocidade da água na camada **1** será mais elevada que na camada **2**. As diferenças de velocidade existentes entre as camadas de sedimento vão também provocar um transporte de água na vertical.

A semelhança entre os teores de cloretos da água da maré e da água intersticial das primeiras camadas de sedimento (Tabela 5.2) não permitiu verificar a existência da infiltração da água da maré. No entanto, a concentração de Cl^- nas duas camadas superficiais do sedimento aumentou ao longo da inundação. Estudos realizados por Anderson e Howell (1984) mostraram que o aumento do teor de cloretos na água intersticial do sedimento superficial era resultante do transporte/acumulação deste anião ao longo da área intertidal. A Figura 5.7 ilustra um esquema simplificado do movimento da água no interior do sedimento no início da inundação.

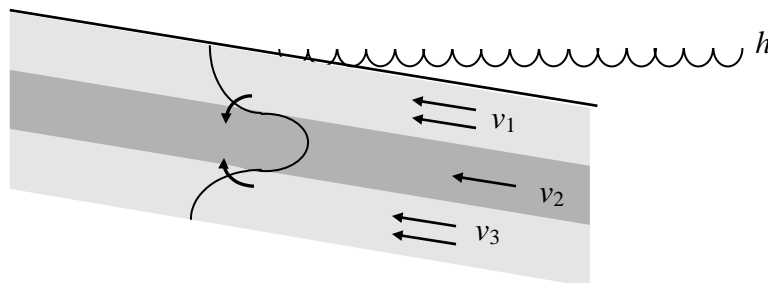


Figura 5.7 - Esquema simplificado do movimento da água no interior do sedimento nos instantes iniciais da enchente. h - altura da água da maré; v_1 , v_2 e v_3 - velocidades da água nas respectivas camadas de sedimento.

Após 9 minutos de inundação o sedimento exportou uma quantidade de cloretos semelhante à importada no início. Estas trocas com o exterior vão diminuindo ao longo do tempo indicando uma tendência para o equilíbrio dinâmico da água intersticial após 70 minutos de inundação (Figura 5.5). Esta evolução temporal é comparável a um fenómeno amortecido, ou seja, após uma perturbação o sistema responde à alteração com uma intensidade que diminui ao longo do tempo até restabelecer o equilíbrio. Considerando o

mesmo local, à medida que a inundação decorre, a diferença no deslocamento das águas intersticiais (Figura 5.7) diminui, deixando mesmo de existir. A partir deste momento, o sedimento do local de amostragem já está coberto de água (>10 cm de altura) e a dinâmica da água intersticial será determinada por infiltração da coluna de água, correntes de convecção devido a gradientes de concentração e pelo transporte horizontal resultante da evolução da maré ao longo de todo o sedimento intertidal.

Conclusões

Os resultados obtidos neste capítulo indicam que a inundação do sedimento intertidal pela água da maré provoca uma perturbação no equilíbrio existente no sedimento. A inundação provoca não só a infiltração da água pela superfície do sedimento mas também o transporte de água nas camadas mais profundas e a mistura de solutos nas camadas menos permeáveis. O transporte horizontal é também um processo hidrodinâmico importante nestes sistemas. Os resultados revelaram também que o equilíbrio dinâmico da água intersticial é restabelecido ao fim de 70 minutos, ou seja, o tempo estudado traduz a dinâmica da água intersticial do sedimento intertidal.

CAPÍTULO 6

VARIAÇÃO DOS TEORES DE Mn E Fe NAS ÁGUAS INTERSTICIAIS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM DIFERENTES ESCALAS DE TEMPO

Introdução

A inundação dos sedimentos intertidais pela maré provoca a mistura da água da maré com a água intersticial e, como referido no capítulo anterior, origina movimentos da água intersticial no interior dos sedimentos. Estudos realizados por Kerner e Wallmann (1992) em laboratório mostraram que quando se induzia a percolação de água rica em oxigénio através de sedimento subóxico, a respiração aeróbica passava a ser o principal processo de degradação da matéria orgânica. Os equilíbrios entre a fracção sólida dos sedimentos e a água intersticial para o Mn e o Fe podem, assim, ser alterados. Além disso, os sedimentos intertidais de lagunas costeiras contêm, normalmente, uma elevada quantidade de matéria orgânica (Christensen, 1989) e estão sujeitos a aumentos de temperatura e radiação solar durante os períodos de emersão.

As reacções químicas nos sedimentos superficiais das zonas costeiras podem ser influenciadas pela sazonalidade da produção primária na coluna de água que fornece ao sedimento quantidades variáveis de matéria orgânica (Aller, 1994). A degradação da matéria orgânica pode diminuir a profundidade da penetração de oxigénio dissolvido no sedimento, que em ambientes costeiros é da ordem dos milímetros (Baillie, 1986). É, por isso, de admitir que a sazonalidade altera as reacções de oxidação da matéria orgânica na camada subóxica do sedimento, modificando os teores de Mn e Fe na água intersticial (Aller, 1994).

De modo a conhecer melhor a influência das variações sazonais e do efeito de maré foi estudada a evolução da concentração de Mn e Fe na água intersticial de várias camadas de sedimentos intertidais (com resolução espacial de 0.5 cm) da Ria Formosa ao longo de um ano e num período de 60 minutos de inundação pela maré.

Material e Métodos

A amostragem da água intersticial dos sedimentos da Ria Formosa foi realizada tendo em conta duas situações distintas que poderão influenciar substancialmente a química do sedimento: variação sazonal de temperatura e inundação periódica dos sedimentos intertidais. Estas alterações ocorrem em escalas sazonais (temperatura) e em pequenos intervalos de tempo (inundação), respectivamente. Para o estudo sazonal foi programada uma amostragem anual com a periodicidade de dois meses, em diversos locais da área intertidal da Ria Formosa. A amostragem para o estudo do efeito da maré nos sedimentos foi planeada de

forma a serem recolhidas amostras antes da inundação pela maré e durante os primeiros minutos da imersão.

Para o estudo sazonal foram recolhidas amostras de água sobrenadante e de sedimento com 4 cm de profundidade, em cinco estações (R, G, QL, EC, e A; Figura 4.1; Capítulo 4) da área intertidal, entre Maio de 1993 e Março de 1994. As amostras de água sobrenadante foram recolhidas com seringas de plástico e os sedimentos superficiais com um pequeno *box-corer*. Estes sedimentos foram seccionados em fatias de 0.5 cm de espessura. O pH e o potencial redox da água sobrenadante e de cada uma das camadas de sedimento, assim como a temperatura da camada superficial foram medidos imediatamente após a colheita. As amostras de sedimento foram guardadas em recipientes fechados e centrifugadas em laboratório para separação da fracção dissolvida, filtradas (0.45 μm) e acidificadas a $\text{pH}\approx 2$.

A amostragem para o estudo do efeito de maré consistiu na recolha de água sobrenadante e de sedimento com 3 cm de profundidade em Julho de 1994 na estação A, imediatamente antes da água da maré inundar o local e, em diferentes tempos (7, 20, 35 e 60 minutos), durante a imersão (Figura 5.1, Capítulo 5). Os critérios que estiveram na base da selecção da estação A foram descritos no Capítulo 5. A diferença entre tempos de amostragens acima mencionados e os apresentados no capítulo anterior deveu-se a condições logísticas. As amostras de água da maré foram recolhidas a cerca de 1 centímetro da superfície do sedimento através de seringas de plástico e filtradas através de membranas de 0.45 μm . Os sedimentos superficiais foram amostrados por um *box-corer* de pequenas dimensões e seccionados em fatias de 0.5 cm de espessura. Estas amostras foram, de imediato, colocadas nas diversas câmaras de um *squeezer* para separação da água intersticial filtrada (0.45 μm) *in loco*.

Nas amostras de água sobrenadante e intersticial foram determinadas, tanto no estudo sazonal, como no estudo do efeito de maré, as concentrações de Mn(II) e Fe_{diss} . No estudo do efeito de maré foi também determinada a concentração de Fe(II) e calculada a concentração de Fe(III) por diferença aritmética entre a concentração de Fe_{diss} ($[\text{Fe}(\text{II})] + [\text{Fe}(\text{III})]$) e a concentração de Fe(II). Todos os procedimentos de amostragem e análise estão detalhadamente explicados no Capítulo 3 (Material e Métodos).

Resultados

Os valores dos vários parâmetros analisados (T, pH, E_H , Mn(II) e Fe_{diss}) nos estudos sazonal e de efeito de maré são apresentados nas Tabelas B.1 a B.25 do Apêndice B.

Estudo sazonal

Os valores médios da temperatura na camada superficial (0-0.5 cm) nas cinco estações e em cada data de amostragem são apresentados na Figura 6.1. Os valores mais elevados (Tabela B.1; Apêndice B) foram observados no Verão (27 ± 2.2 °C), enquanto que os mais baixos em Dezembro (12 ± 2.2 °C).

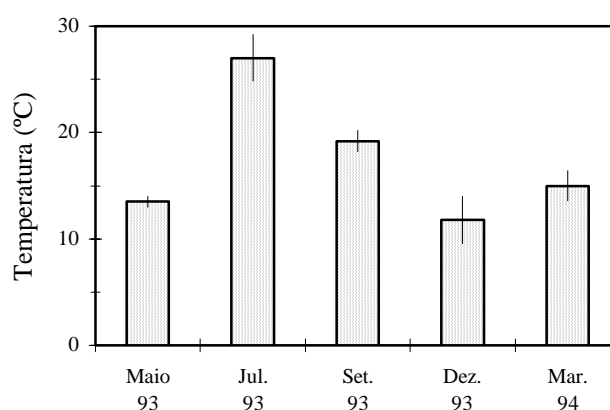


Figura 6.1 - Valores médios e desvio padrão da temperatura (°C) da camada superficial dos sedimentos das estações estudadas na Ria Formosa.

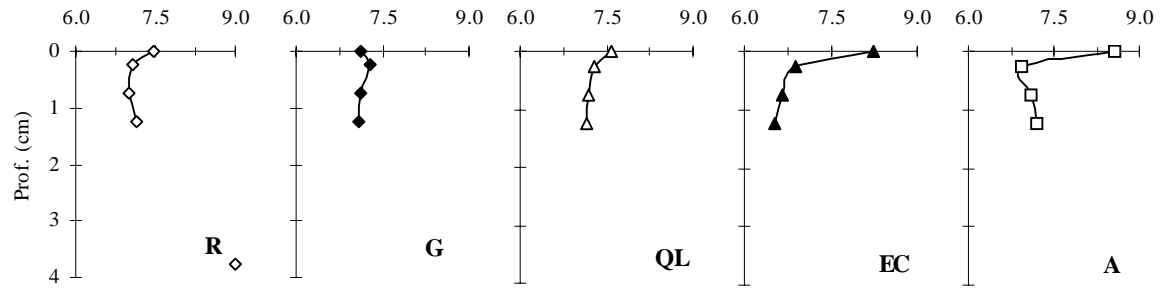
A variação do pH em profundidade não apresentou um perfil tipo durante o período estudado (Figura 6.2). No entanto, a água sobrenadante apresentou geralmente valores de pH mais elevados (Tabelas B.2 a B.6; Apêndice B). Os valores de pH nas várias camadas de sedimento, foram semelhantes nos diferentes locais estudados (6.4-7.6), não apresentando diferenças significativas entre eles ($p < 0.05$). No mês de Dezembro de 1993 os valores foram mais elevados (7.5-8.2) e significativamente diferentes ($p < 0.05$) dos observados nas restantes datas.

Em todos os perfis verticais de E_H , a camada de sedimento sobrenadante apresentou valores positivos que diminuíram em profundidade para valores inferiores a zero (Figura 6.3; Tabelas B.7 a B.11; Apêndice B). As diferenças de E_H entre os locais não foram consistentes ao longo do tempo. Não foram detectadas diferenças significativas ($p < 0.05$) entre as estações com cobertura vegetal e a estações sem vegetação.

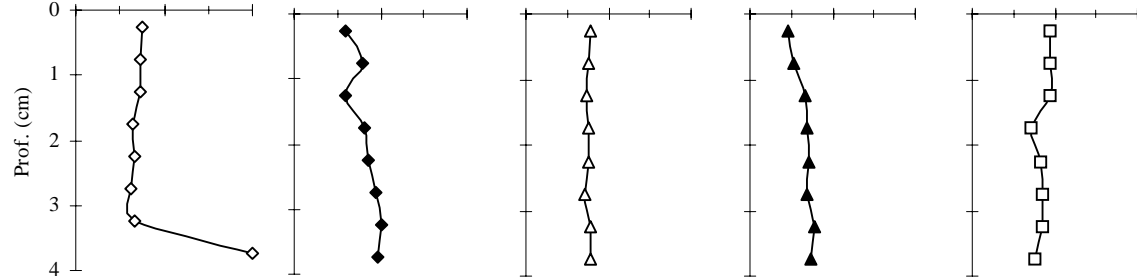
Na Figura 6.4 apresentam-se os perfis verticais da concentração de Mn(II) nas águas sobrenadante e intersticial dos sedimentos das diferentes estações estudadas. Todos estes perfis verticais foram semelhantes, com um pronunciado máximo de concentração na camada superficial de sedimento (0-0.5 cm) que diminuiu em profundidade. As concentrações máximas de Mn(II) em cada perfil variaram entre 3.5 e 85 μM (Tabelas B.12 a B.16; Apêndice B). As diferenças estatísticas ($p < 0.05$) encontradas para os valores da concentração de Mn(II) entre os vários locais e ao longo do tempo foram irregulares. Os máximos de Mn(II) em cada estação variaram também ao longo do período estudado irregularmente. Os níveis de Mn(II) determinados nas estações cobertas de *Zostera marina* não foram estatisticamente diferentes ($p < 0.05$) dos determinados nas estações sem vegetação.

Os perfis verticais da concentração de Fe_{diss} apresentaram também um máximo de concentração, que variou entre 15 e 508 μM (Tabelas B.17 a B.21; Apêndice B), a profundidades variáveis (Figura 6.5). Ao longo do período de tempo estudado os valores da concentração de Fe_{diss} nos perfis verticais não apresentaram diferenças significativas ($p < 0.05$). Do mesmo modo também não foram detectadas diferenças significativas ($p < 0.05$) entre os locais estudados. Tal como observado para todos os valores dos perfis verticais também a variação da intensidade dos máximos de Fe_{diss} ao longo do período de tempo estudado foi irregular. De um modo geral, o máximo de concentração de Fe_{diss} ocorreu abaixo do máximo de Mn(II), isto é, abaixo de 0.5 centímetros de profundidade e a forma da curva variou de um máximo acentuado a uma banda larga. Os teores de Fe_{diss} na água intersticial dos sedimentos da Ria Formosa foram superiores, em cerca de duas ordens de grandeza, aos níveis de Mn(II).

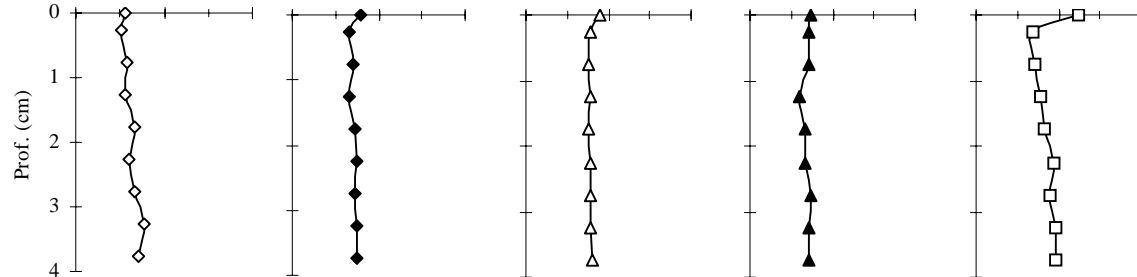
5/93



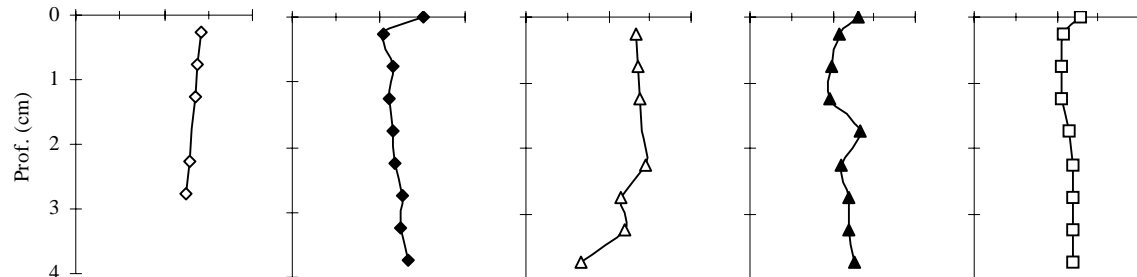
7/93



9/93



12/93



3/94

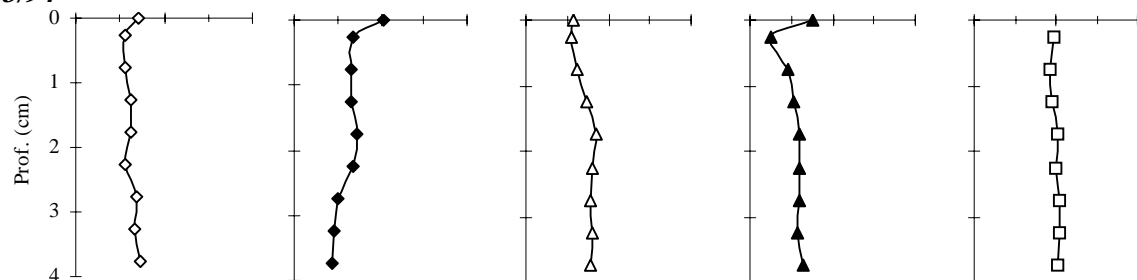
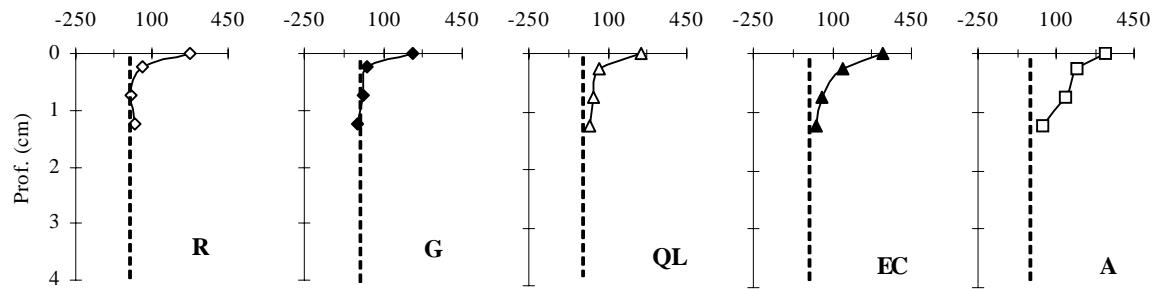
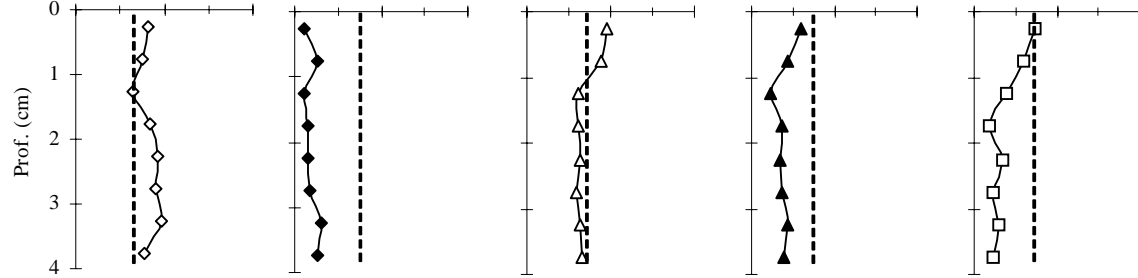


Figura 6.2 - Perfis verticais de pH na água sobrenadante e no sedimento das estações R, G, QL, EC e A. Os pontos à profundidade zero representam as concentrações determinadas na água sobrenadante.

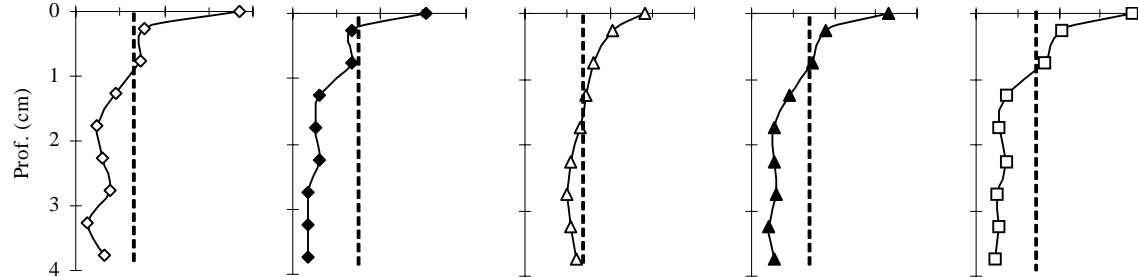
5/93



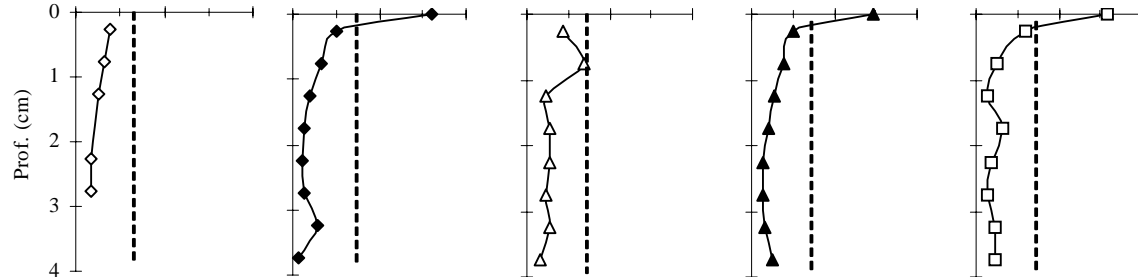
7/93



9/93



12/93



3/94

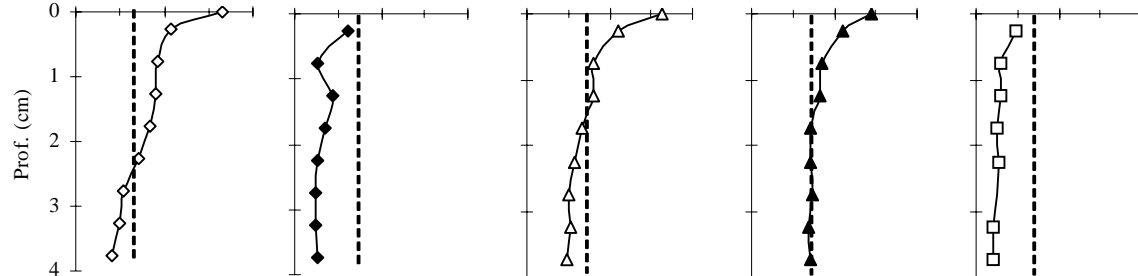


Figura 6.3 - Perfis verticais de E_H (mV) na água sobrenadante e no sedimento das estações R, G, QL EC e A. A linha vertical a tracejado representa o potencial 0 mV. Os pontos à profundidade zero representam as concentrações determinadas na água sobrenadante.

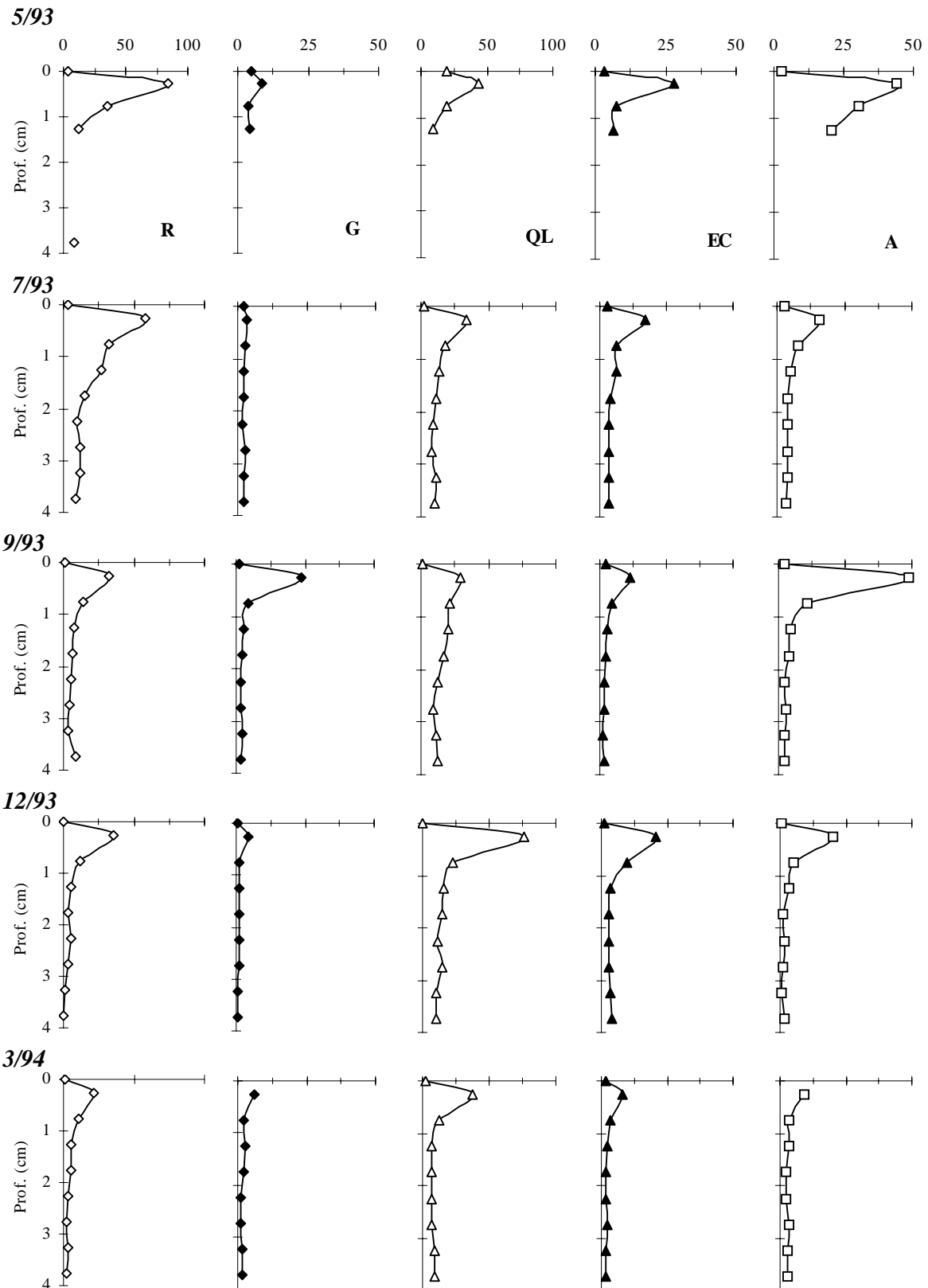
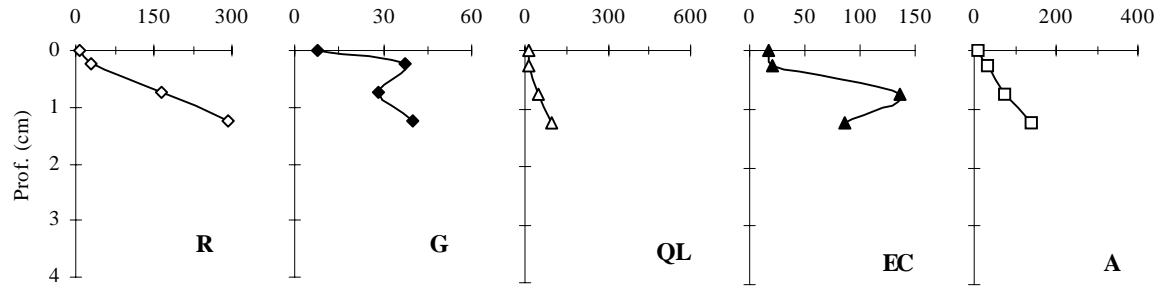
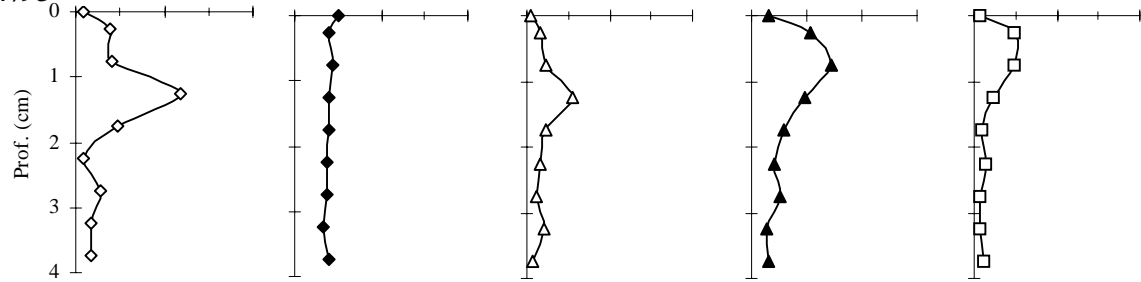


Figura 6.4 - Perfis verticais da concentração de Mn(II) (μM) nas águas sobrenadante e intersticial dos sedimentos das estações R, G, QL, EC e A. Os pontos à profundidade zero representam as concentrações determinadas na água sobrenadante.

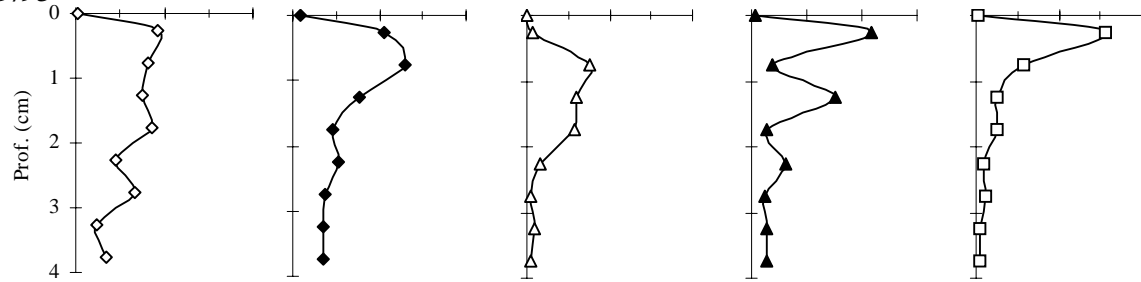
5/93



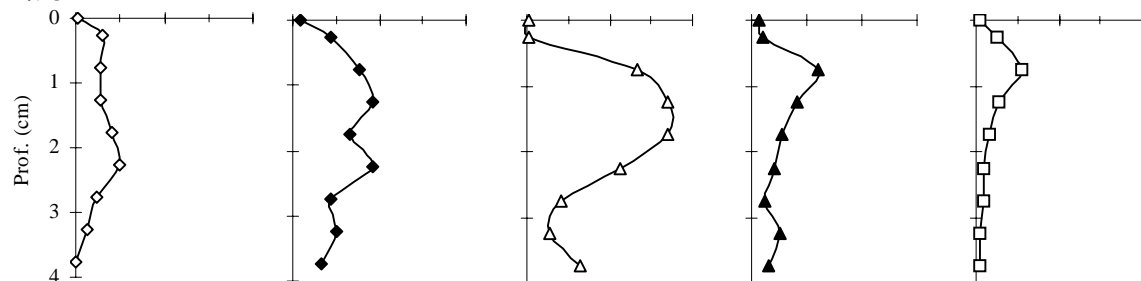
7/93



9/93



12/93



3/94

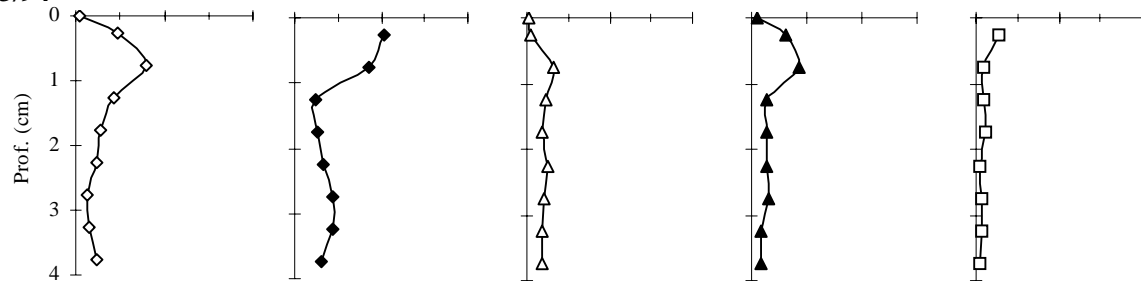


Figura 6.5 - Perfis verticais da concentração de Fe_{diss} (μM) nas águas sobrenadante e intersticial dos sedimentos das estações R, G, QL, EC e A. Os pontos à profundidade zero representam as concentrações determinadas na água sobrenadante.

Estudo do efeito de maré

As concentrações de Mn(II) na água da maré que inunda o sedimento (Tabela B.22; Apêndice B) foram relativamente uniformes (2.9-3.0 μM) nos primeiros 7 minutos de inundação, diminuindo progressivamente até 1.1 μM ao fim dos 60 minutos (Figura 6.6i). Os teores iniciais foram semelhantes aos observados na água sobrenadante durante o estudo sazonal.

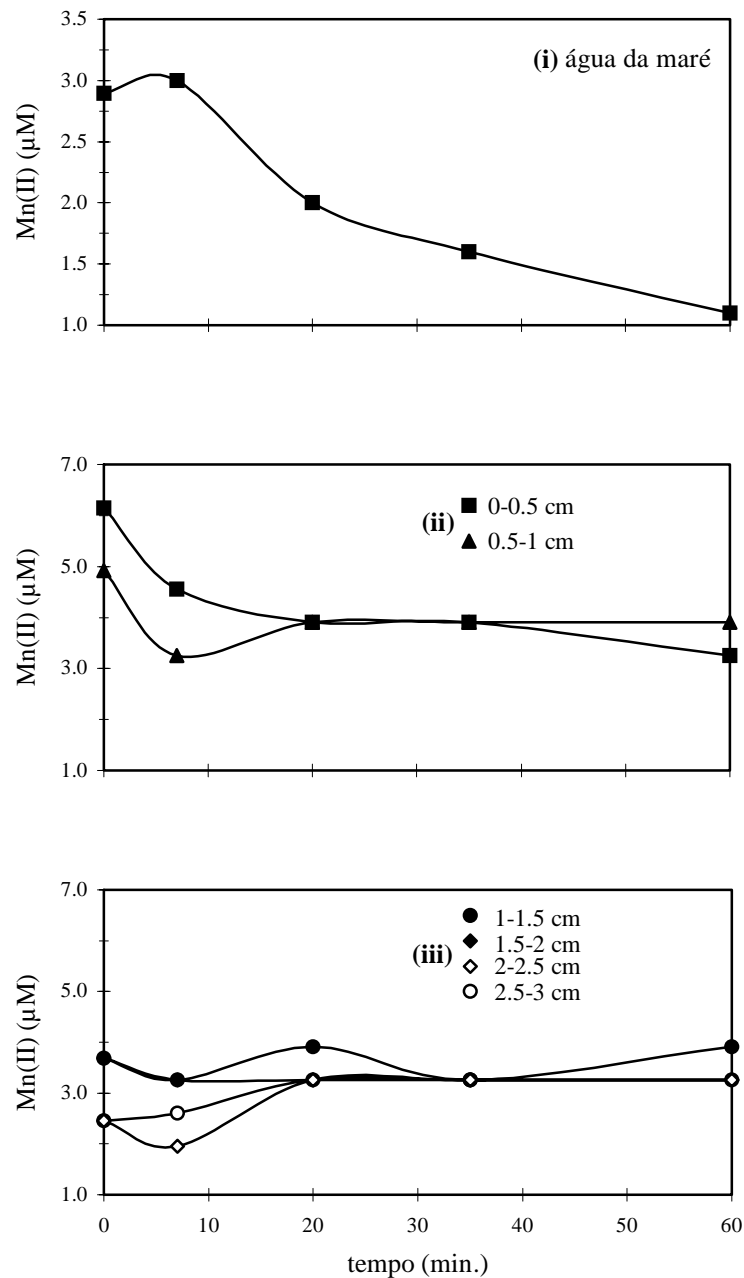


Figura 6.6 - Variação da concentração de Mn(II) (μM) na água que inunda o sedimento e na água intersticial das várias camadas de sedimento durante a inundação.

A concentração de Mn(II) na água intersticial ao longo dos 60 minutos de inundação (Tabela B.22; Apêndice B) evidenciou dois comportamentos distintos nas várias camadas de sedimento. Nas camadas superficiais (0-0.5 cm e 0.5-1 cm), onde os teores de Mn(II) intersticial foram mais elevados (6.2 e 4.9 μM), as concentrações diminuíram nos primeiros 20 minutos de inundação (Figura 6.6ii) mantendo-se, em seguida, relativamente constantes (3.3-3.9 μM). Nas camadas de sedimento mais profundas (1-1.5 cm até 2.5-3 cm), a concentração de Mn(II) manteve-se relativamente constante durante os 60 minutos de inundação.

A concentração de Fe(II) na água da maré que inunda o sedimento foi inferior a 0.2 μM (limite de detecção para a técnica analítica utilizada - Capítulo 3) durante o tempo de inundação estudado (60 minutos). A concentração na água intersticial (Tabela B.23; Apêndice B) das primeiras quatro camadas de sedimento (0 a 2 cm) diminuiu drasticamente (entre 63 e 87 %, dependendo da camada) nos primeiros 7 minutos de inundação (Figura 6.7i). Após os 7 minutos, a concentração de Fe(II), nestas camadas de sedimento variou menos (16-4.7 μM). O decréscimo na concentração de Fe(II) apenas foi observado nas camadas de sedimento que, antes da inundação registaram teores mais elevados. Nas duas camadas mais profundas (2-2.5 cm e 2.5-3 cm), os níveis de Fe(II) mantiveram-se relativamente constantes (1.3-3.0 μM) ao longo do tempo (Figura 6.7ii).

A concentração de Fe(III) na água da maré que inunda o sedimento (Tabela B.25; Apêndice B) foi superior à de Fe(II) e aumentou (11-13.5 μM) 20 minutos após o início da inundação (Figura 6.8). Na água intersticial das primeiras três camadas de sedimento (0-0.5 cm, 0.5-1 cm e 1-1.5 cm), a concentração de Fe(III) (Tabela B.25; Apêndice B) diminuiu, tal como tinha sucedido para o Fe(II), drasticamente nos primeiros 7 minutos de inundação, mantendo-se relativamente constante no restante período de tempo (Figura 6.8). Nas camadas de sedimento mais profundas (1.5-2 cm, 2-2.5 cm e 2.5-3 cm), registou-se também uma diminuição da concentração de Fe(III) mas muito menos pronunciada.

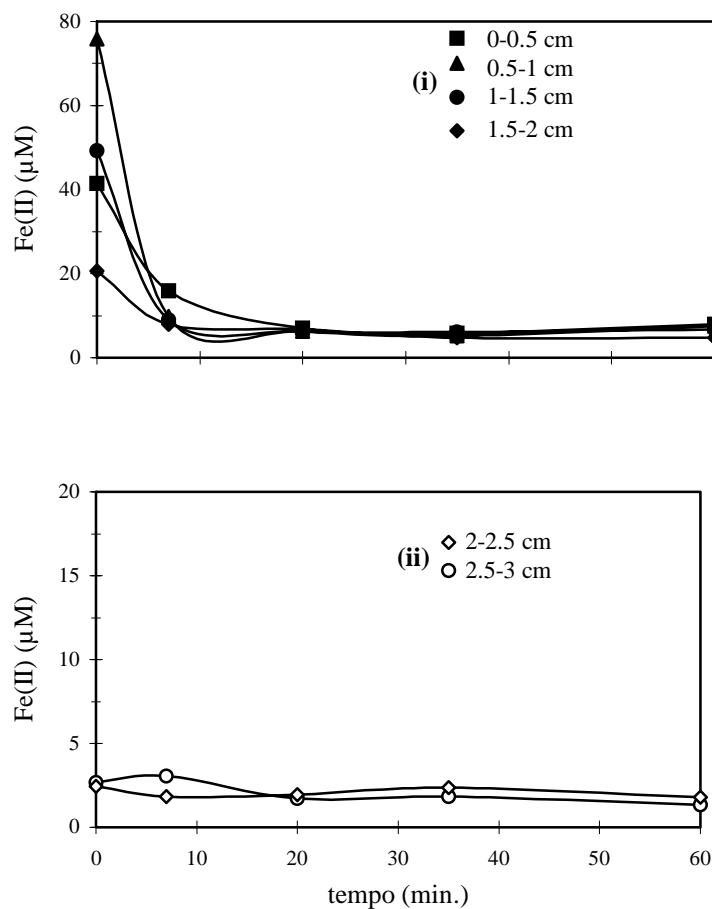


Figura 6.7 - Variação da concentração de Fe(II) na água intersticial das várias camadas de sedimento durante a inundação.

As concentrações de Fe(III) foram da ordem de μM e muito superiores às concentrações de Fe^{3+} livre, em águas intersticiais ($\text{pH} \approx 7$ e $I \approx 0.7$; Madureira, 1997), permitidas pelo equilíbrio dos oxihidróxidos de Fe ($\approx 10^{-20}$ M). Isto sugere que o Fe(III) na fracção “dissolvida” (água sobrenadante e intersticial) estará maioritariamente na forma de colóides e em pequenas partículas, complexado com ligandos orgânicos, com um diâmetro médio inferior ($< 0.45 \mu\text{m}$) aos poros das membranas utilizadas na filtração.

Durante a variação temporal, as concentrações de Fe(III) na água intersticial foram superiores às de Fe(II) correspondendo a cerca de 75 a 90 % do Fe total dissolvido. Apesar da concentração de Fe(III) ter diminuído com o tempo, a sua proporção relativamente ao Fe total dissolvido aumentou nas camadas de sedimento mais superficiais, enquanto que a de Fe(II) diminuiu (Figura 6.9). Estas variações tiveram maior expressão nos primeiros 20 minutos de inundação, mantendo-se relativamente constantes após este período.

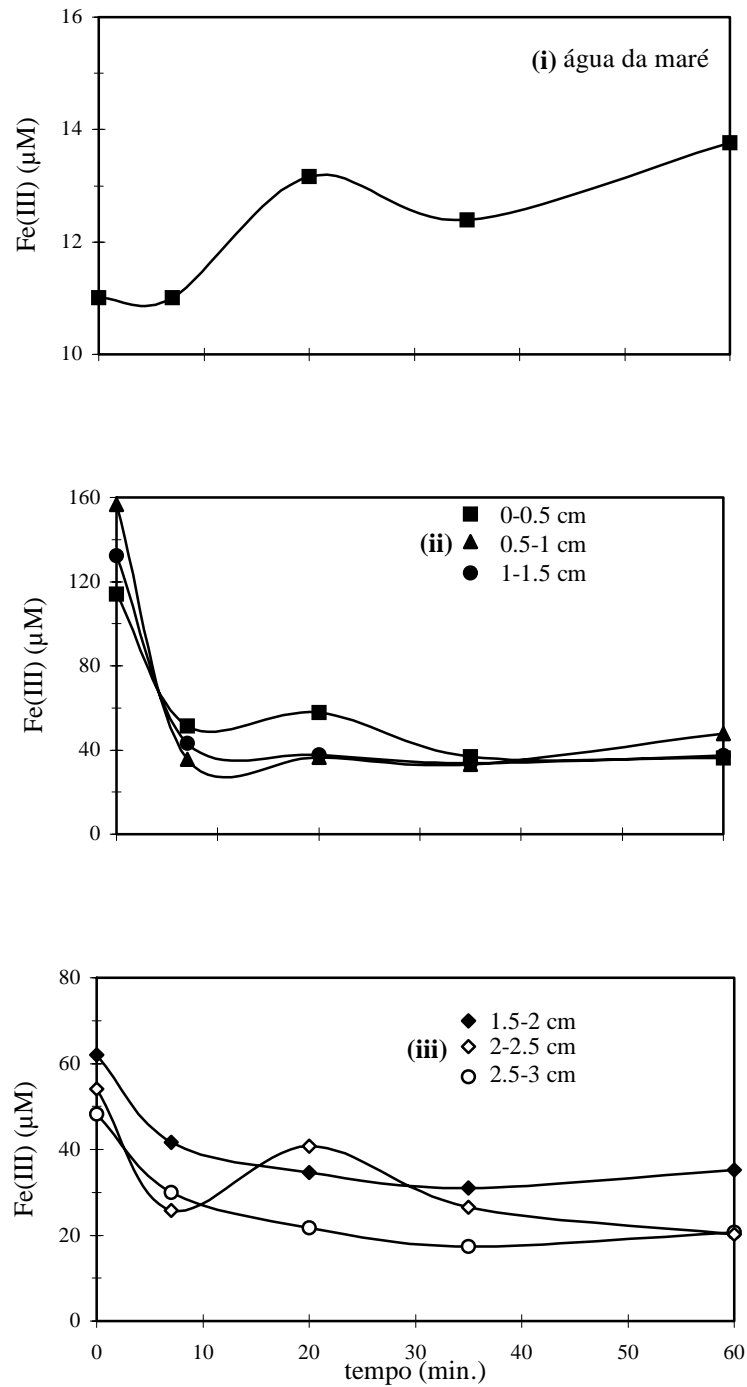


Figura 6.8 - Variação da concentração de Fe(III) na água que inunda o sedimento e na água intersticial das várias camadas de sedimento durante a inundação.

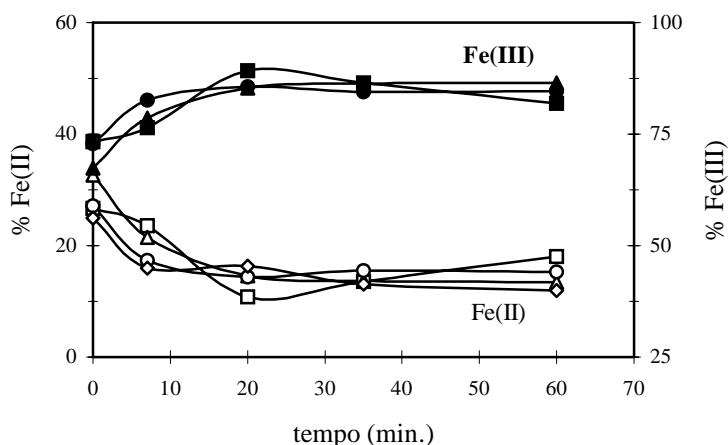


Figura 6.9 - Proporção da concentração de Fe(II) e de Fe(III) relativamente à concentração de Fe total dissolvido, nas camadas de sedimento que registaram maiores alterações durante a inundação.

Discussão

Estudo sazonal

Os resultados obtidos durante o estudo sazonal mostram que os níveis de Mn(II) foram inferiores (cerca de duas ordens de grandeza) aos de Fe_{diss}, tal como verificado relativamente a estes dois metais na fracção sólida dos sedimentos da Ria Formosa (Capítulo 4). Esta diferença, normalmente observada em diversos ambientes sedimentares (Burdige, 1993) e sugere que o Fe tem maior importância na química dos sedimentos da Ria Formosa do que o Mn. Os valores dos parâmetros estudados (pH, E_H, Mn e Fe) nas estações sem cobertura vegetal (R e QL) não se diferenciaram dos observados nas estações A, EC e G, onde se verificou a presença de *Zostera marina*. Em estudos realizados nos sapais do estuário do Tejo verificou-se que a actividade das raízes da *Spartina maritima* influencia de forma determinante a química do sedimento, designadamente os ciclos do ferro (Vale *et al.*, 1990) e do enxofre (Madureira, 1997). Alterações nos teores dos metais foram também observadas para sedimentos colonizados por outras plantas de sapal, *Halimione portucaloides* e *Arthrocnemum fruticosum* (Caçador *et al.*, 1993). No presente estudo, tais alterações não foram detectadas, o que sugere que a actividade da raiz da *Zostera marina* não influenciou de forma detectável os níveis de Mn e de Fe na água intersticial nem as características redox e de acidez dos sedimentos intertidais estudados. Este facto deve-se, provavelmente, à reduzida dimensão do sistema radicular destas plantas (Franco e Afonso, 1994).

Os perfis de pH evidenciaram, de um modo geral, uma diminuição acentuada entre a água sobrenadante e a água intersticial da camada 0-0.5 cm. Este resultado reflecte a maior produção de prótons (H^+) resultante das reacções de respiração aeróbica e oxidação de Mn^{2+} e Fe^{2+} (Van Cappellen e Wang, 1995). Isto significa que nesta camada superficial do sedimento, o mecanismo de degradação da matéria orgânica predominante é a respiração aeróbica, como pode ser comprovado pelos valores mais elevados de potencial redox aí registados. Estudos realizados por Brotas *et al.* (1990) mostraram que o oxigénio penetra poucos milímetros no sedimento da Ria Formosa, isto é, apenas está disponível na camada superficial do sedimento. Abaixo desta camada a coexistência das reacções de redução de NO_3^- , $Mn(IV)$, $Fe(III)$ e SO_4^{2-} na degradação da matéria orgânica (equações 1.3 a 1.5; Capítulo 1) e da formação de FeS provoca irregularidades nos perfis de pH, dado que a produção de H^+ associada a cada reacção é variável.

Durante o período estudado, todos os perfis verticais de $Mn(II)$ e de Fe_{diss} exibiram um máximo de concentração. De um modo geral, a posição relativa destes máximos está de acordo com a sequência termodinâmica de receptores de electrões para degradação da matéria orgânica (Froelich *et al.*, 1979), isto é, o máximo de concentração de $Mn(II)$ situa-se mais perto da superfície do que o de $Fe(II)$. Estudos realizados por Caetano *et al.* (1995) mostraram que os máximos de concentração de $(HS^-)_t$ também se enquadram nesta sequência. Não obstante, em algumas situações o $(HS^-)_t$ foi produzido à mesma profundidade do $Mn(II)$ e/ou do Fe_{diss} (Caetano *et al.*, 1995), o que significa que a sequência termodinâmica das reacções nem sempre é verificada ou a resolução espacial utilizada não foi suficiente para distinguir as diferentes profundidades. A intensa actividade biológica no sedimento e a interacção entre a química do Mn, Fe e S (Burdige, 1993) podem também explicar a coexistência destas espécies químicas nas mesmas camadas de sedimento.

Os resultados de Mn e Fe dissolvidos na água intersticial dos sedimentos mostraram que os máximos de concentração estão perto da superfície do sedimento. A difusão das espécies reduzidas destes metais para a superfície do sedimento provoca a sua oxidação (equações 1.7 e 1.8; Capítulo 1) na camada sedimentar onde o oxigénio está disponível. O posicionamento do máximo de $Mn(II)$ mais perto da superfície, relativamente ao Fe, indica que a sua oxidação ocorre não só na camada superficial do sedimento (1º mm), mas também na coluna de água. As oxidações destes metais não são independentes, uma vez que o Mn e o Fe reagem também entre si (Lovely e Phillips, 1988).

Como referido anteriormente, existem limitações insuperáveis relacionadas com a resolução espacial da amostragem. Em sedimentos intertidais da Ria Formosa, as camadas óxica e subóxica são da ordem dos milímetros (Brotas *et al.*, 1990), o que sugere que a resolução vertical de 0.5 cm poderá não ser suficiente para separar, adequadamente, a camada subóxica (onde Mn(II) e o Fe(II) são produzidos) da anóxica. Desta forma, estas espécies químicas poderão ser produzidas a diferentes profundidades, mas numa amostragem com 0.5 cm de resolução tal não será possível observar. Uma melhoria da resolução espacial da amostragem só pode ser conseguida com equipamento de campo que permita leituras em escalas milimétricas. A técnica promissora que se apresenta neste momento é a utilização de microelctrodos multiparamétricos sensíveis a estas espécies químicas (Brendel e Luther, 1995).

A coluna de água da Ria Formosa apresenta variações sazonais de temperatura e produção primária (Falcão, 1997; Falcão e Vale, em impressão). Estas variações resultam num *input* de matéria orgânica para o sedimento que, associado à variação de temperatura, pode alterar a produção de Fe e Mn na água intersticial de sedimentos superficiais (Aller, 1994). No entanto, o tratamento estatístico aplicado aos dados dos perfis verticais de Mn(II) e de Fe_{diss} na água intersticial dos sedimentos da Ria Formosa não evidenciou nenhuma variação sazonal. Nestes sedimentos, a concentração de Mn(II) na camada superficial (0-0.5 cm) variou irregularmente ao longo do período estudado, tal como a intensidade e a profundidade do máximo de Fe_{diss}. Assim, a esperada alteração das concentrações de Mn e de Fe na água intersticial devido às flutuações da temperatura do sedimento e do *input* de matéria orgânica estará a ser mascarada por um processo que provocará modificações mais acentuadas.

Efeito de maré

Os resultados da concentração de cloretos indicam que o movimento da maré durante a enchente provoca uma infiltração da água através da superfície do sedimento e o transporte de água intersticial das camadas mais profundas para as mais superficiais (Capítulo 5). Como a água da maré é bastante oxigenada a sua infiltração no sedimento introduz oxigénio dissolvido nas camadas de sedimento com características redutoras (Kerner e Wallmann, 1992). Estudos realizados por Caetano *et al.* (1997) mostraram que a inundação dos sedimentos intertidais pela maré provoca uma extensa remoção de amónia dos sedimentos

para a coluna de água. Este catião está fracamente associado às partículas de sedimento (processos de adsorção) (Mackin e Aller, 1984) podendo ser usado como indicador da remoção da água intersticial dos sedimentos e da mistura com a água da maré que inunda o sedimento. Durante este processo físico, a concentração de Mn(II) na água intersticial das camadas do primeiro centímetro diminuiu cerca de 40 % nos primeiros 20 minutos de inundação. Com o objectivo de avaliar as perdas de Mn(II) neste período, foi realizado um balanço de massas (ver equações 5.1 a 5.4, Capítulo 5) considerando um paralelepípedo de sedimento com 1 dm x 0.3 dm x 1 dm (CxAxL) de volume. Para os cálculos foi admitido que a humidade não variou durante a inundação, isto é, assumiu-se que o sedimento está sempre saturado em água (Capítulo 5). As diferenças entre as quantidades de Mn(II) existentes no tempo $t+1$ ($Q_{Mn(II)_{t+1,i}}$) e no tempo t ($Q_{Mn(II)_{t,i}}$) são apresentadas na Tabela 6.1. Estes cálculos foram efectuados apenas para as camadas de sedimento cuja variação de concentração foi superior ao erro do método (5.0 %, Capítulo 3).

Tabela 6.1 - Quantidade de Mn(II) ($\Delta Q_{Mn(II)}$, μmol) na água intersticial de cada camada de sedimento entre os tempos t e $t+1$ de inundação.

Camada de sed. (cm)	$\Delta Q_{Mn(II)}$ (μmol)			
	0-7 min.	7-20 min.	20-35 min.	35-60 min.
0-0.5	-0.06	-0.03	--	-0.03
0.5-1	-0.07	0.03	--	--
1-1.5	-0.02	0.02	-0.02	0.02
1.5-2	-0.02	--	--	--
2-2.5	-0.02	0.05	--	--
2.5-3	--	0.02	--	--
$\Sigma \Delta Q_{Mn(II)}$	-0.19	0.09	-0.02	-0.01

Nos primeiros 7 minutos de inundação, observou-se uma diminuição de 0.19 μmol de Mn(II) na água intersticial no volume de sedimento considerado. Dado que neste momento da inundação a coluna de água tinha ± 10 cm de altura, a não alteração da concentração de Mn(II) na água inundante é justificada pela mistura desta quantidade de Mn na coluna de água (Figura 6.6i). Esta diminuição foi devida ao efeito provocado pelo transporte de água das camadas mais profundas para a superfície do sedimento e pela penetração de água mais rica em oxigénio na camada superficial. A cinética de oxidação do Mn(II) a Mn(IV) através do O_2 é lenta comparativamente ao movimento da água da maré e da água intersticial, permitindo a saída de Mn para a coluna de água. Assim, em cada maré, este metal será exportado do

sedimento para a coluna de água. A continuidade deste processo causaria uma diminuição progressiva do Mn na fracção sólida do sedimento se não fosse compensado pela sedimentação de óxidos de Mn. A camada superficial do sedimento (1° mm) é mais enriquecida em Mn/Al do que as partículas em suspensão na coluna de água (Capítulo 4) indicando que o Mn(II) exportado é oxidado a Mn(IV) preferencialmente junto à interface sedimento-água. No entanto, a oxidação de Mn(II) poderá também ocorrer, durante a inundação, no interior do sedimento quando a água da maré penetra no sedimento fornecendo oxigénio a camadas mais profundas. A presença de óxidos de Mn e de Fe catalisam a oxidação de Mn(II) no interior do sedimento aumentando a sua velocidade de reacção (Van Cappellen e Wang, 1996). Estudos realizados por Thamdrup *et al.* (1994) mostraram que os óxidos de Fe e Mn são catalisadores importantes na oxidação de Mn na camada óxica do sedimento.

O estudo sazonal mostrou que durante todo o ano há um máximo de concentração na água intersticial da camada superficial do sedimento. Este resultado indica que, apesar da concentração de Mn(II) na água intersticial decrescer durante a inundação dos sedimentos, ela estará restabelecida na próxima situação de baixa-mar. Isto é, o Mn(II) é oxidado a Mn(IV) no início da enchente e será reduzido de novo a Mn(II) até ao próximo baixa-mar. Estudos realizados por Caetano *et al.* (1995) mostraram que durante a exposição do sedimento à atmosfera a concentração e penetração do oxigénio no sedimento diminui. Este resultado será consequência do aumento da intensidade da degradação da matéria orgânica no sedimento. Neste caso, o enriquecimento de Mn(II) resultará da oxidação de matéria orgânica através do MnO₂ (Froelich *et al.*, 1979) e também da redução de Mn(IV) através de Fe(II), HS⁻, NH₃, FeS, etc. (Lovely e Phillips, 1988; Aller, 1994; Burdige e Nealson, 1986; Aller e Rude, 1988). É importante salientar que todos estes mecanismos ocorrem durante um ciclo de maré semidiurno (12 horas).

Tal como foi observado para o Mn(II) também as concentrações de Fe(II) e Fe(III) na água intersticial diminuíram aos 7 minutos de inundação mas de uma forma mais acentuada. As concentrações de Fe(II) e Fe(III) diminuíram cerca de 80 % neste período de tempo, enquanto as concentrações de Mn(II) apenas decresceram cerca de 40 %. Na água da maré, que inunda o sedimento, os comportamentos do Fe(II) e do Fe(III) foram diferentes do observado para o Mn, isto é, o Fe(II) não foi detectado e a concentração de Fe(III) aumentou ligeiramente após 20 minutos de inundação. Estes resultados indicam que, apesar da água

intersticial ter sido removida/misturada durante a inundação, o Fe não foi exportado para a coluna de água na forma reduzida (Fe(II)). A penetração de água rica em oxigénio no sedimento e o transporte de água das camadas mais profundas para a superfície provoca a oxidação do Fe(II), originando oxihidróxidos (ver Capítulo 1) no interior do sedimento. Esta reacção ocorre numa escala de tempo inferior a 7 minutos. Estes resultados enquadram-se em estudos realizados por Davison e Seed (1983) que mostraram que esta reacção tem uma cinética de oxidação muito rápida. Assim, as alterações na concentração de Fe(II) durante a inundação ocorrem no interior do sedimento e são controladas, preferencialmente, por processos químicos. Utilizando a mesma aproximação que a efectuada para o Mn, para o cálculo do balanço de massas ($\Delta Q_{\text{Fe(II)}}$ e $\Delta Q_{\text{Fe(III)}}$) estimou-se uma diminuição de 5.60 μmol de Fe(II) e 12.96 μmol de Fe(III) na água intersticial do sedimento nos primeiros 7 minutos de inundação (Tabela 6.2 e 6.3). Estes valores não são independentes porque não sendo o Fe(II) detectado na coluna de água a sua oxidação a Fe(III) ocorre no interior do sedimento. A pequena porção de Fe(III) que sai do sedimento (Figura 6.8) será constituída por oxihidróxidos de Fe na forma de colóides, pequenas partículas ou complexado com ligandos orgânicos.

Tabela 6.2 - Quantidade de Fe(II) ($\Delta Q_{\text{Fe(II)}}$, μmol) na água intersticial de cada camada de sedimento entre os tempos t e $t+1$ de inundação.

Camada de sed. (cm)	$\Delta Q_{\text{Fe(II)}}_i$ (μmol)			
	0-7 min.	7-20 min.	20-35 min.	35-60 min.
0-0.5	-1.02	-0.35	--	0.09
0.5-1	-2.64	-0.14	--	0.09
1-1.5	-1.47	-0.10	--	--
1.5-2	-0.45	--	-0.07	--
2-2.5	-0.02	--	0.02	-0.02
2.5-3	--	-0.05	--	-0.02
$\Sigma \Delta Q_{\text{Fe(II)}}$	-5.60	-0.64	-0.05	-0.14

Tabela 6.3 - Quantidade de Fe(III) ($\Delta Q_{Fe(III)}$, μmol) na água intersticial de cada camada de sedimento entre os tempos t e $t+1$ de inundação.

Camada de sed. (cm)	$\Delta Q_{Fe(III)}$ (μmol)			
	0-7 min.	7-20 min.	20-35 min.	35-60 min.
0-0.5	-2.49	--	-0.83	--
0.5-1	-4.83	--	--	0.57
1-1.5	-3.26	--	--	--
1.5-2	-0.72	--	--	--
2-2.5	-1.00	0.53	-0.50	-0.22
2.5-3	-0.65	-0.30	-0.15	0.12
$\Sigma \Delta Q_{Fe(III)}$	-12.95	0.23	-1.48	0.47

A oxidação do Fe(II) nas camadas superficiais do sedimento deveria ser acompanhada de um aumento da concentração de Fe(III), que apenas acontece em termos de proporção (Figura 6.9). A oxidação do Fe(II) no interior do sedimento é catalisada por pequenas partículas de oxihidróxidos de Fe existentes (Stumm, 1992). Este mecanismo tende a aumentar o diâmetro médio das partículas que, associado à perturbação causada pela entrada de água no sedimento, provoca a agregação de partículas. Estes resultados parecem apontar para que 7.35 μmol de Fe (III) (12.95-5.60) serviram de núcleos de activação da oxidação de 5.60 μmol de Fe(II). Este processo diminui a quantidade de partículas que passam através dos filtros (0.45 μm) e, assim, uma quantidade substancial de Fe(III) será retida nas membranas de filtração. Deste modo, os resultados apontam para que o ciclo do Fe durante a inundação seja preferencialmente, no interior do sedimento.

Tal como o Mn, também o Fe mostrou um máximo de concentração na água intersticial durante todo o ano. O decréscimo das concentrações de Fe(II) e Fe(III) observado no período da inundação da maré será restabelecido até à próxima situação de baixa-mar. Isto é, o Fe(II) é oxidado pelo oxigénio a Fe(III) no início da maré enchente e será reduzido de novo a Fe(II) até ao próximo baixa mar. O enriquecimento de Fe deverá resultar da oxidação de matéria orgânica através do Fe(III) (Froelich *et al.*, 1979) que é intensificada durante a exposição do sedimento ao ar e da redução de FeOOH através de FeS, HS⁻, etc. (Aller e Rude, 1988). Tal como para o Mn, é importante referir que todos estes mecanismos de oxidação e redução ocorrem num período máximo de 12 horas, correspondentes a um ciclo semidiurno de maré.

Conclusões

Os resultados obtidos neste capítulo indicam que as variações anuais de temperatura e os mecanismos por si desenvolvidos não influenciam os teores de Mn e Fe dissolvidos na água intersticial. No caso de existir variação sazonal destes metais esta é mascarada pelas alterações provocadas pela inundação periódica (semidiurna) dos sedimentos intertidais, nos equilíbrios de Mn e de Fe no interior do sedimento. Este processo provoca a rápida remoção do Mn e do Fe na água intersticial dos sedimentos. A oxidação de Mn(II) e de Fe(II) através do oxigénio dissolvido na água da maré é o mecanismo responsável por esta remoção. Numa escala de tempo inferior ou igual a um ciclo de maré (12 horas), as espécies químicas oxidadas (Mn(IV) e Fe(III)) são reduzidas a Mn(II) e Fe(II), revelando uma situação global equilibrada. O restabelecimento da concentração das espécies reduzidas deverá envolver reacções biogeoquímicas na coluna de água (Mn) e no interior do sedimento (Mn e Fe).

CAPÍTULO 7

VARIAÇÃO DOS TEORES DE Cu E Cd NAS ÁGUAS INTERSTICIAIS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM DIFERENTES ESCALAS DE TEMPO

Introdução

Os metais vestigiários associados à matéria particulada sedimentada participam numa grande variedade de processos como: adsorção-desadsorção, oxidação-redução, precipitação-dissolução de minerais, etc. (Sundby, 1994). Estes processos que regulam o fraccionamento dos metais na fracção sólida do sedimento e a concentração na água intersticial, controlam também o seu retorno para a coluna de água (Van Cappellen e Wang, 1995). A repartição dos metais entre a fracção sólida e a água intersticial é principalmente influenciada pelas velocidades de redução de sulfato e da reoxidação do sulfureto produzido que, por sua vez, depende da disponibilidade de matéria orgânica degradável e de agentes de oxidação dissolvidos (Wallmann *et al.*, 1996). Nos períodos do ano em que a taxa de sedimentação aumenta, maior quantidade de matéria orgânica é transportada para o sedimento tornando-o mais redutor (Meyer *et al.*, 1994) e alterando conseqüentemente a remobilização dos metais pesados vestigiários nos sedimentos (Shaw *et al.*, 1990). O aumento da temperatura, que ocorre, normalmente, em períodos próximos dos anteriores, acelera a oxidação da matéria orgânica e disponibiliza maior quantidade de metais para a água intersticial.

A inundação periódica dos sedimentos intertidais pode também provocar alterações nos níveis de Cu e Cd nas águas intersticiais através da oxidação dos seus sulfuretos e da coprecipitação ou adsorção em oxihidróxidos de Fe e Mn (Gobeil *et al.*, 1987; Shaw *et al.*, 1990).

Com o objectivo de estudar a influência da variação sazonal da temperatura na remobilização de Cu e de Cd na Ria Formosa e a influência da inundação semidiurna dos sedimentos, foram determinadas as concentrações destes dois metais na água sobrenadante e na água intersticial de sedimentos superficiais (4 cm profundidade) ao longo de um ano e durante um período de 70 minutos em que o sedimento é inundado.

Material e Métodos

A amostragem das águas sobrenadante e intersticial de sedimentos da Ria Formosa foi realizada de modo a estudar a variação sazonal e o efeito de maré na distribuição do Cu e do Cd. Para o estudo sazonal foram realizadas colheitas com a periodicidade de dois meses em diversos locais da área intertidal. Para o estudo do efeito da inundação dos sedimentos, a amostragem foi planeada de forma a serem recolhidas amostras antes da chegada da água da maré e durante os primeiros 70 minutos da imersão.

Para o estudo sazonal foram recolhidas amostras de água sobrenadante e de sedimento com 4 cm de profundidade em cinco estações (R, G, QL, EC, e A; Figura 4.1, Capítulo 4), entre Julho de 1993 e Março de 1994. As amostras de água sobrenadante foram recolhidas com seringas de plástico e os sedimentos superficiais por um *box-corer* de pequenas dimensões e seccionados em fatias de 0.5 cm de espessura. As amostras foram, então, centrifugadas para separação da fracção dissolvida, filtradas (0.45 μm) e acidificadas a $\text{pH}\approx 2$. Não foi possível obter dados sobre as amostras recolhidas nas estações QL e EC em Dezembro de 1993.

A amostragem para o estudo do efeito de maré consistiu na recolha de água sobrenadante e de sedimento com 3 cm de profundidade em Julho de 1995 na estação A, imediatamente antes da água da maré inundar o local e, em diferentes tempos (9, 28, 48 e 70 minutos), durante a imersão (Capítulo 5, Figura 5.2). As amostras de água da maré foram recolhidas a cerca de 1 centímetro da superfície do sedimento com seringas de plástico e filtradas através de membranas de 0.45 μm . Os sedimentos foram amostrados como anteriormente referido e seccionados em fatias de 0.5 cm de espessura. Estas amostras foram, de imediato, colocadas nas diversas câmaras de um *squeezer* para separação da água intersticial filtrada (0.45 μm). As fracções dissolvidas foram acidificadas a $\text{pH}\approx 2$.

Em todas as amostras de água sobrenadante e intersticial foram determinadas as concentrações de Cu e de Cd, tal como referido no Capítulo 3 (Material e Métodos). Nestas amostras foi também medida a temperatura, pH e potencial redox e determinados os níveis de Mn e Fe, cujos resultados estão apresentados no Capítulo 6.

Resultados

As concentrações de Cu e de Cd na água intersticial determinadas no estudo sazonal e no estudo do efeito de maré são apresentadas nas Tabelas C.1 a C.12 do Apêndice C.

Estudo sazonal

As concentrações de Cu na água sobrenadante e intersticial das estações estudadas na Ria Formosa variaram num intervalo de duas ordens de grandeza, entre 1.4 e 468 nM (Tabelas C.1 a C.5; Apêndice C), tendo os níveis mais elevados (468 nM) sido observados na estação QL no mês de Julho de 1993. Em muitas amostras, os teores foram inferiores ao limite de detecção do método (1.4 nM). A Figura 7.1 apresenta os perfis verticais da

concentração de Cu nas várias estações e datas estudadas. Os perfis verticais apresentaram diferentes formas de local para local e nas várias datas de colheita. Observaram-se um ou mais máximos de concentração a diferentes profundidades e a sua intensidade foi irregular no espaço e no tempo. Nas estações QL, EC e A, a concentração de Cu na água sobrenadante foi menor ou igual à observada na água intersticial da camada superficial do sedimento (0-0.5 cm). Nas restantes estações (R e G), esta tendência não foi observada registando-se de um modo geral, concentrações de Cu na água sobrenadante superiores ou iguais às da água intersticial da camada 0-0.5 cm. Ao longo do período de tempo estudado, os valores da concentração de Cu nos perfis verticais não apresentaram diferenças significativas ($p < 0.05$). Do mesmo modo, também não foram detectadas diferenças significativas ($p < 0.05$) entre as concentrações de Cu total dissolvido na água intersticial das cinco estações estudadas.

As concentrações de Cd na água sobrenadante e na água intersticial variaram entre 0.06 e 36 nM (Tabelas C.6 a C.10; Apêndice C), sendo os vários perfis verticais apresentados na Figura 7.2. A sua forma foi, tal como para o caso do Cu, variável nas várias datas de amostragem e entre os locais. A diferença de concentração entre a água sobrenadante e a água intersticial da camada superficial do sedimento (0-0.5 cm) variou de forma menos evidente do que para o Cu, não sendo possível indicar uma tendência. Observaram-se perfis com concentrações relativamente constantes e perfis com um ou mais máximos, não permitindo distinguir diferenças significativas ($p < 0.05$) da concentração de Cd nas águas sobrenadante e intersticial entre os cinco locais estudados. Contudo, no Verão (Julho de 1993) as concentrações de Cd foram mais elevadas e significativamente diferentes ($p < 0.05$) das restantes.

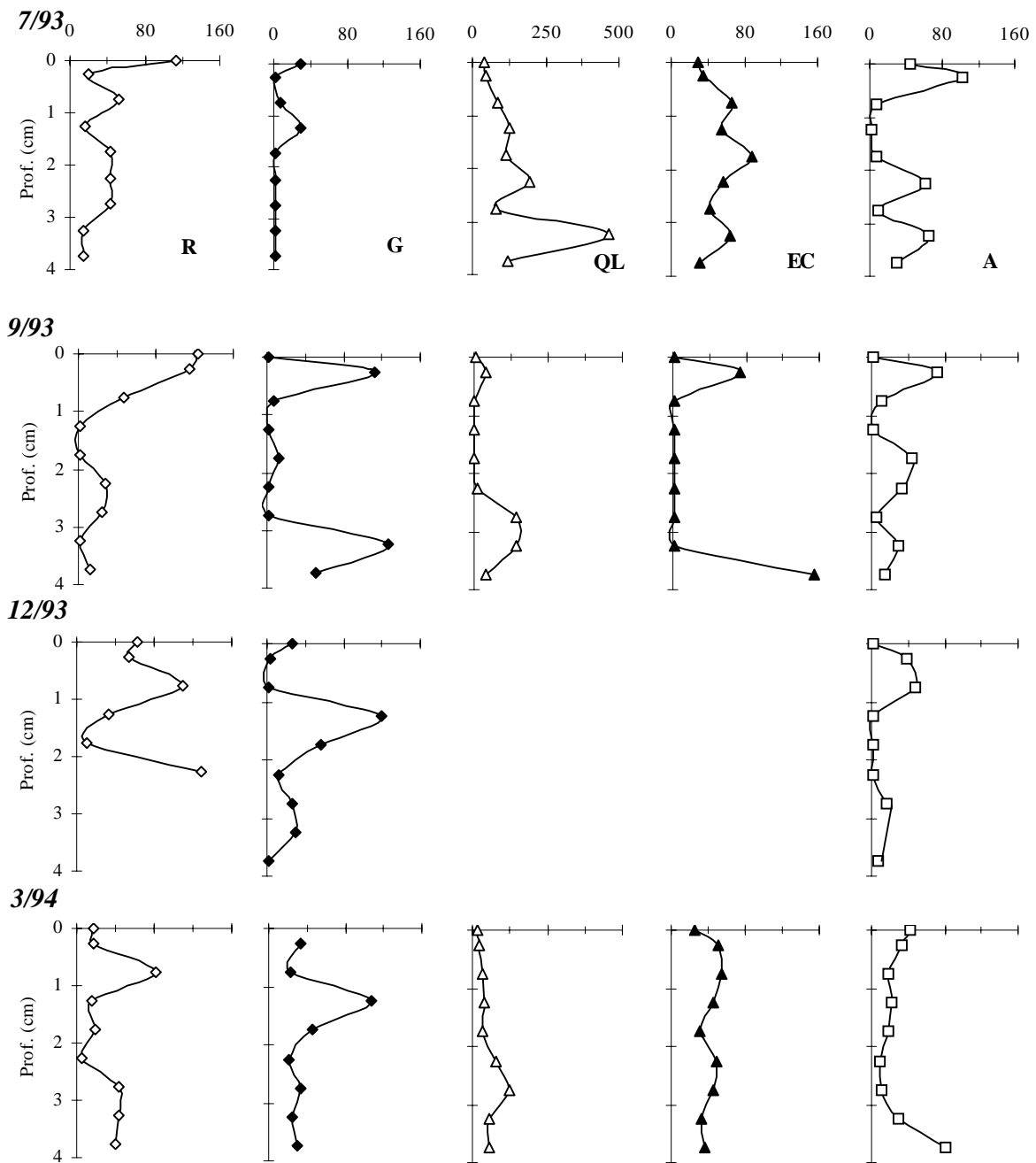


Figura 7.1 - Perfis verticais da concentração de Cu (nM) nas águas sobrenadante e intersticial nos sedimentos das estações R, G, QL, EC e A. Os pontos à profundidade zero representam as concentrações determinadas na água sobrenadante. Nas estações G e QL não foi determinada a concentração de Cu na água sobrenadante em Março de 1994.

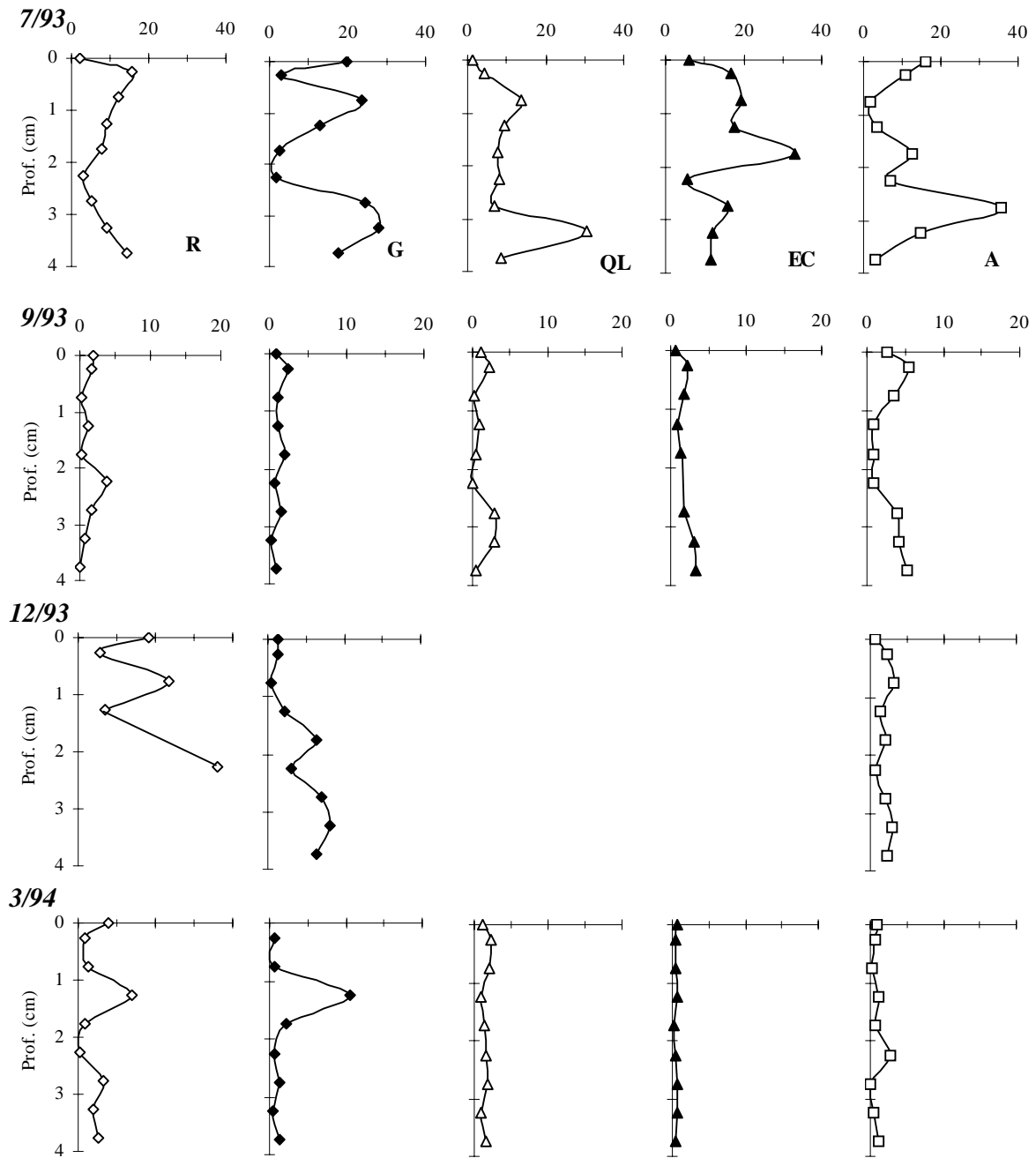


Figura 7.2 - Perfis verticais da concentração de Cd (nM) nas águas sobrenadante e intersticial nos sedimentos das estações R, G, QL, EC e A. Os pontos à profundidade zero representam as concentrações determinadas na água sobrenadante. Nas estações G e QL não foi determinada a concentração de Cu na água sobrenadante em Março de 1994.

Estudo do efeito de maré

A concentração de Cu na água da maré que inunda o sedimento (Tabela C.11; Apêndice C) diminuiu de 130 nM para 16 nM nos primeiros 48 minutos de inundação e aumentou ligeiramente (16-33 nM) nos 22 minutos seguintes (Figura 7.3i). Na água intersticial das diversas camadas de sedimento, o teor deste metal variou irregularmente (Tabela C.11; Apêndice C) ao longo dos 70 minutos de inundação (Figuras 7.3ii, 7.3iii e 7.3iv). A evolução da concentração foi também distinta nas seis camadas de sedimento, variando entre modificações bruscas (*e.g.* 298-80 nM, camada 0.5-1 cm) e concentrações relativamente constantes ao longo do tempo. Os teores de Cu observados nas águas sobrenadante e intersticial deste estudo foram da mesma ordem de grandeza dos registados no estudo sazonal.

A concentração de Cd na água que inunda o sedimento (Tabela C.12, Apêndice C) diminuiu drasticamente (2.4-0.64 nM) nos primeiros 9 minutos de inundação, aumentando progressivamente (0.64-1.4 nM) até aos 70 minutos (Figura 7.4i). Relativamente à água intersticial, a evolução da concentração de Cd com o tempo foi variável nas camadas de sedimento estudadas (Figuras 7.4ii, 7.4iii e 7.4iv). No entanto, e com excepção da camada de sedimento 0.5-1 cm, as concentrações deste metal na água intersticial diminuíram nos primeiros 9 minutos da inundação (Figura 7.4ii). No período de tempo seguinte (9-70 min.), foram observadas alterações irregulares, desde modificações bruscas a concentrações relativamente constantes. Os teores de Cd observados no estudo do efeito de maré foram semelhantes aos valores mais elevados do estudo sazonal (Julho de 1993).

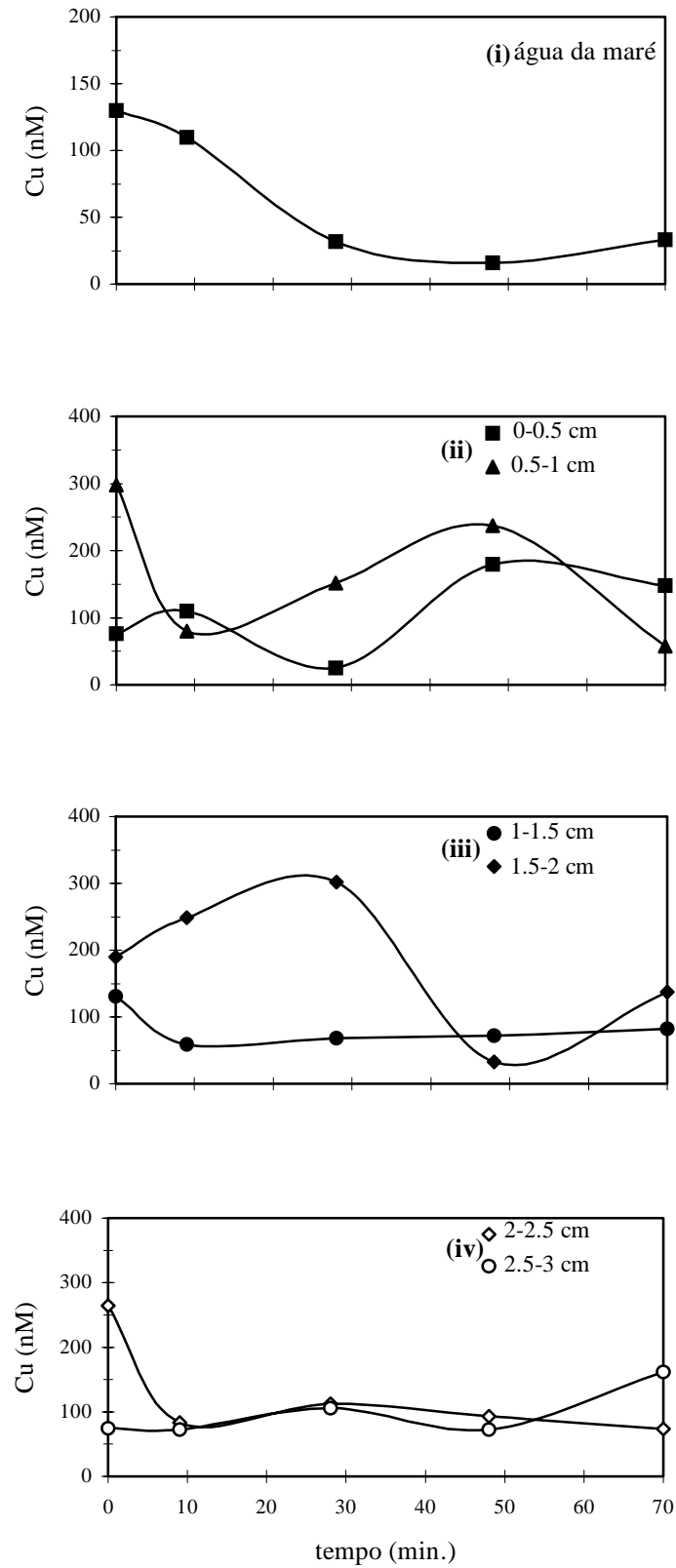


Figura 7.3 - Variação da concentração de Cu (nM) na água que inunda o sedimento e na água intersticial das várias camadas de sedimento durante a inundação.

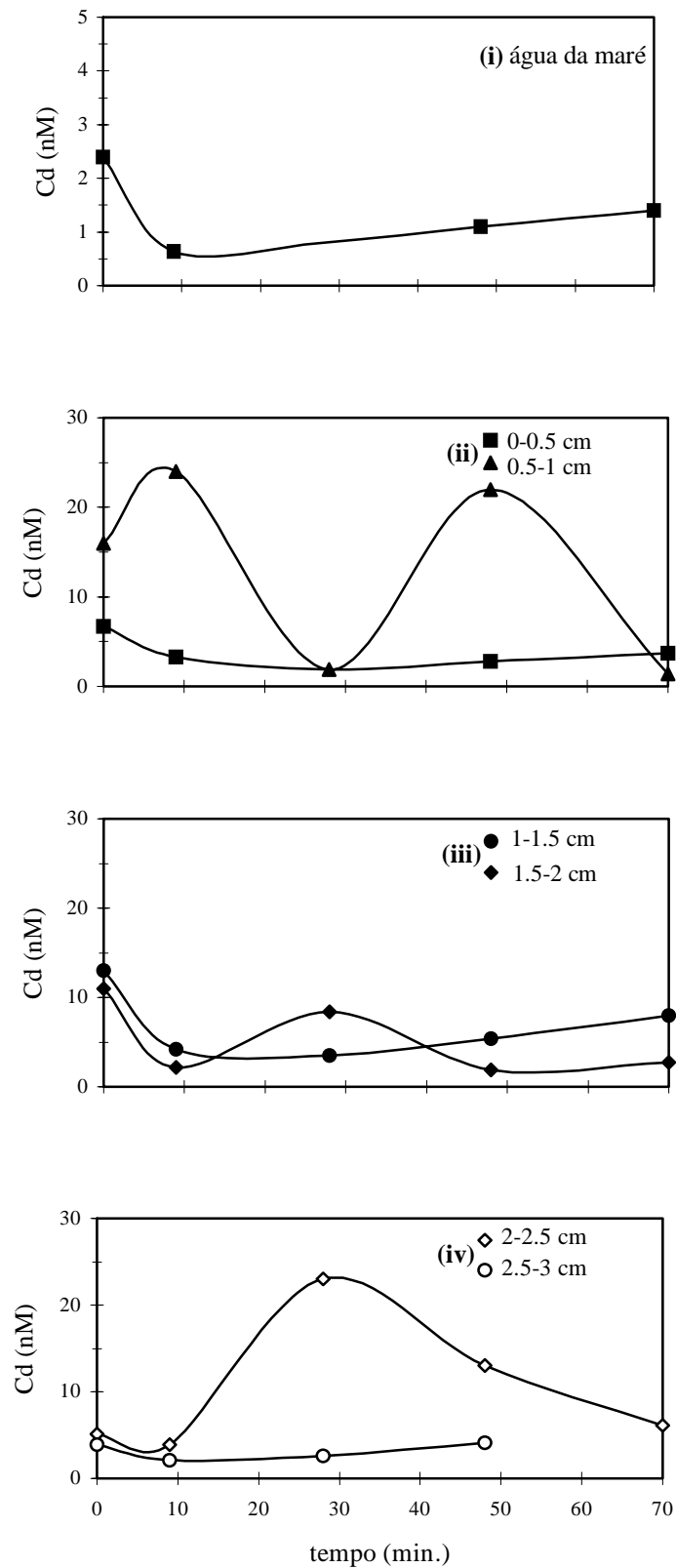


Figura 7.4 - Variação da concentração de Cd (nM) na água que inunda o sedimento e na água intersticial das várias camadas de sedimento durante a inundação.

Discussão

Os perfis verticais de Cu e de Cd nas estações com cobertura vegetal (A, EC e G), não se diferenciaram dos observados nas estações R e QL, onde não se verificou a presença de *Zostera marina*. Estudos realizados por Caçador *et al.* (1993) no estuário do Tejo mostraram que as raízes da planta *Spartina maritima* têm a capacidade de mobilizar os metais pesados do sedimento, concentrando-os perto da sua zona radicular. No presente estudo, este processo não foi detectado sugerindo que a actividade das raízes da *Zostera marina* não influenciou, de forma detectável, as concentrações de Cu e de Cd. A dissemelhança de comportamento entre estas plantas poderá estar relacionada com a diferença entre os seus sistemas radiculares (Franco e Afonso, 1994).

As concentrações de Cd nas águas sobrenadante e intersticial foram da mesma ordem de grandeza das obtidas por Bebianno (1995) para a coluna de água (1.1-7.8 nM), com excepção do mês de Julho de 1993 onde se registaram valores mais elevados (1.2-36 nM). Relativamente ao Cu, esta comparação não pode ser efectuada por não existirem dados na bibliografia referentes à fracção dissolvida deste metal na coluna de água da Ria Formosa. Estabelecendo uma analogia com o sistema estuarino do Tejo, as concentrações de Cu na coluna de água deste estuário (Vale *et al.*, 1997) foram semelhantes às observadas nas águas sobrenadante e intersticial dos sedimentos da Ria Formosa.

A ocorrência de vários máximos de concentração de Cu e Cd indica que estes elementos são mobilizados da fracção sólida para a intersticial, a diversas profundidades do sedimento, provavelmente como resultado de reacções de oxidação da matéria orgânica, dissolução de sulfuretos, etc. (Shaw *et al.*, 1990). A formação de sulfuretos metálicos insolúveis é também importante na mobilidade dos metais, dado que diminui a sua concentração na fracção intersticial. A coexistência dos processos que levam à dissolução e precipitação destes compostos nos sedimentos superficiais (primeiros 4 cm) da Ria Formosa (Capítulo 6) justifica a existência de concentrações a profundidades variáveis. No entanto, na camada superficial do sedimento (1º mm), a respiração aeróbica é o principal mecanismo de degradação da matéria orgânica (Capítulo 6) e, por isso, responsável pela mobilização de Cu e de Cd associado às partículas que sedimentam. Em outros ambientes sedimentares (oceânicos) foi também observado que, à superfície do sedimento, a degradação da matéria orgânica através do oxigénio é o principal processo de mobilização destes metais (Klinkhammer *et al.*, 1982; Gobeil *et al.*, 1987).

Fluxos de difusão na interface sedimento-água e no interior do sedimento: efeito de temperatura

A formação de gradientes de concentração da através da interface sedimento-água e no interior do sedimento induzem fluxos difusivos de Cu e Cd no sentido das maiores para as menores concentrações. Estes fluxos podem ser estimados através da 1ª lei de Fick para a difusão em sedimentos (Berner, 1980) considerando uma aproximação linear simples para o gradiente de concentração entre duas camadas contíguas (Aller, 1994):

$$J_i = - \phi D_s^i (dC_i/dx) \quad (7.1)$$

em que J_i ($\text{nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$) é o fluxo de Cu ou Cd, ϕ é a porosidade do sedimento, D_s^i (cm^2s^{-1}) é o coeficiente de difusão destes catiões no sedimento, C_i (nM) é a sua concentração na água sobrenadante/intersticial e x (cm) é a coordenada espacial, positiva no sentido do interior do sedimento, sendo a sua origem na interface sedimento-água. O coeficiente de difusão (D_s^i ; equação 7.2) obtém-se através do produto entre o quadrado da porosidade e o coeficiente de difusão dos iões em solução, corrigido para a força iónica da água salgada e para a temperatura (Li e Gregory, 1974; Ullman e Aller, 1982)

$$D_s^i = \phi^2 D_0^i \quad (7.2)$$

Os coeficientes de difusão D_0^i calculados por interpolação dos valores referidos em Li e Gregory (1974) para as temperaturas observadas no sedimento são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Coeficientes de difusão de Cu^{2+} ($D_0^{\text{Cu}^{2+}}$; $10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$) e Cd^{2+} ($D_0^{\text{Cd}^{2+}}$; $10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$) livres em solução.

Temp. (°C)	$D_0^{\text{Cu}^{2+}}$ ($10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	$D_0^{\text{Cd}^{2+}}$ ($10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)
12	5.18	5.19
15	5.64	5.64
19	6.25	6.23
27	7.48	7.43

Considerando o gradiente de concentração entre a água sobrenadante e a água intersticial da camada superficial de sedimento (0-0.5 cm) e uma porosidade média de 0.75 (valor médio considerado neste trabalho para os sedimentos da Ria Formosa) foram calculados os fluxos de Cu e de Cd através da interface sedimento-água. Os seus módulos variaram entre 13 e 1697 $\text{nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ para o Cu e entre 1 e 304 $\text{nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ para o Cd (Tabela C.13; Apêndice C). Fluxos negativos da mesma ordem de grandeza foram também calculados, o que significa que podem haver transportes semelhantes nos dois sentidos (para a coluna de água e para o interior do sedimento).

A presença de máximos de concentração no interior do sedimento implica gradientes acentuados que levam também à ocorrência de fluxos difusivos dos metais acima indicados. Com objectivo de avaliar a sua importância foram calculados os fluxos, considerando o maior gradiente de concentração entre duas camadas contíguas. Os módulos destes fluxos variaram entre 76 e 2190 $\text{nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ para o Cu e entre 2 e 148 $\text{nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ para o Cd (Tabela C.13; Apêndice C). Com base nos valores médios registados nos sedimentos (Tabela B.1; Apêndice B) foi feita a representação da variação dos fluxos de Cu e de Cd em função da temperatura (Figuras 7.5 e 7.6).

Os fluxos de difusão de cobre na interface sedimento-água e no interior do sedimento foram comparáveis, em consequência da remobilização dos 4 primeiros centímetros do sedimento não ser, preferencialmente, realizada em nenhuma das camadas estudadas. Com o aumento de temperatura não se observaram incrementos na concentração de Cu nas águas sobrenadante e intersticial. No entanto, dado que o coeficiente de difusão molecular aumenta com a temperatura (Li e Gregory, 1974) os fluxos difusivos, calculados através da 1ª lei de Fick, tendem a ser mais elevados nos períodos mais quentes. De facto, estimaram-se transportes menores e mais constantes nos meses em que a temperatura foi mais baixa, enquanto que nos períodos mais quentes, os valores foram mais elevados e variáveis.

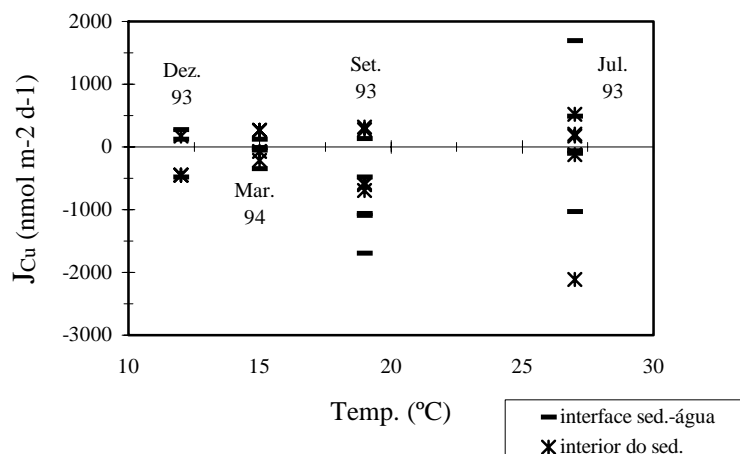


Figura 7.5 - Fluxo difusivo de Cu na interface sedimento-água (J_{Cu}^{int} ; $\text{nmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$) e no interior do sedimento (J_{Cu}^{sed} ; $\text{nmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$) em função da temperatura do sedimento.

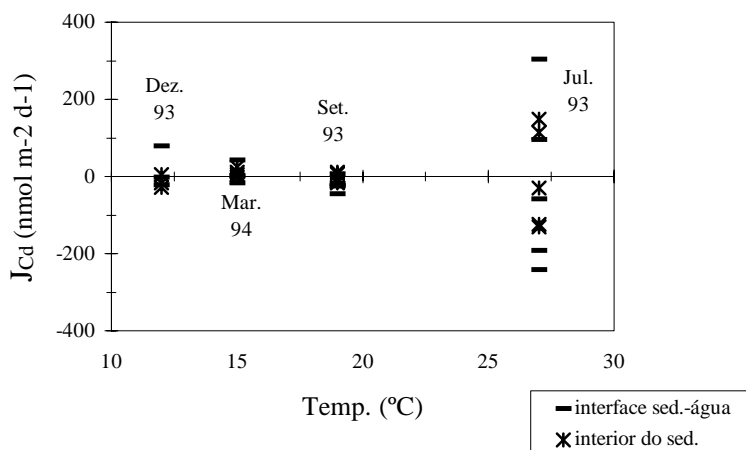


Figura 7.6 - Fluxo difusivo de Cd na interface sedimento-água (J_{Cd}^{int} ; $\text{nmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$) e no interior do sedimento (J_{Cd}^{sed} ; $\text{nmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$) em função da temperatura do sedimento.

Nos meses em que a temperatura do sedimento foi inferior a 20°C os fluxos de cádmio na interface sedimento-água foram comparáveis aos estimados no interior do sedimento (Figura 7.6). No entanto, em Julho de 1993, com temperaturas na ordem dos 27°C , os fluxos deste metal na interface foram superiores aos estimados para o interior do sedimento. Este facto deveu-se ao aumento das concentrações de Cd nas águas sobrenadante e intersticial e ao incremento do coeficiente de difusão com a temperatura. Isto é, à temperatura de 27°C os processos biogeoquímicos existentes na interface sedimento-água são mais importantes para a mobilização de Cd do que os que predominam no sedimento, abaixo desta camada. Esta hipótese é válida uma vez que em sedimentos com cobertura vegetal, a

temperatura é relativamente constante nos primeiros 4 centímetros (Caetano *et al.*, 1995) e os valores de J_{Cd}^{int} mais elevados foram obtidos, indistintamente, nas estações com e sem vegetação (Tabela C.13; Apêndice C). A maior variabilidade de fluxos difusivos observada em Julho de 1993 (27 °C) indica que há uma intensificação dos processos diagenéticos em algumas estações. Em função das características do local (profundidade, penetração da luz, biomassa planctónica, vegetação, etc.) e do sedimento (granulometria, matéria orgânica, etc.) a intensificação dos processos leva à formação de microambientes em determinadas zonas do sedimento. O aumento do *input* de matéria orgânica para o sedimento, resultante da maior produção primária na coluna de água durante o Verão (Falcão 1997; Falcão e Vale, em impressão) e o aumento do tempo de luminosidade durante esta época aceleram a velocidade das reacções de diagénese primária no sedimento (Aller, 1994; Meyer *et al.*, 1994). Esta situação leva ao consumo de determinadas espécies químicas receptoras de electrões (*e.g.* O_2 e NO_3^-) na oxidação da matéria orgânica afectando a distribuição e o fluxo de Cd na água intersticial (Sundby, 1994).

Em suma, estas estimativas sugerem que a temperatura tem um efeito distinto na remobilização do Cu e do Cd nos primeiros 4 centímetros dos sedimentos da Ria Formosa. Nesta camada de sedimento estão incluídas as zonas óxica, subóxica e anóxica (ver Capítulo 6) onde têm lugar mecanismos contrastantes que podem levar à mobilização (dissolução e desadsorção) e precipitação/adsorção destes metais (Sundby, 1994). Para o Cu, o aumento de temperatura influencia directamente a difusão do catião, enquanto que para o Cd, para além do aumento da difusão a remobilização deste metal passa a ser mais efectiva através dos processos biogeoquímicos predominantes à superfície (0-0.5 cm) do sedimento (respiração aeróbica e redução de nitrato e manganês).

Os fluxos foram calculados com coeficientes de difusão para o Cu^{2+} e o Cd^{2+} . No entanto, neste tipo de ambientes sedimentares uma elevada percentagem destes metais está complexada com compostos orgânicos (Elderfield, 1981), bissulfuretos, polissulfuretos e cloretos (Davies-Colley *et al.*, 1985). Estes complexos, de maior tamanho, têm menor mobilidade que os metais livres devendo, na realidade, dar origem a fluxos difusivos mais baixos. Como exemplo os compostos húmicos existentes em sedimentos marinhos têm coeficientes de difusão menores, em uma ou duas ordens de grandeza, do que as substâncias iónicas (Elderfield, 1981). Dada a dificuldade em conhecer a especiação destes metais na água intersticial, bem como a inexistência de constantes de difusão mais adequadas, optou-se

pela utilização dos valores de D_0^i acima referidos. Contudo, deve ser admitido que os fluxos de difusão calculados por esta forma estão sobrestimados.

Transporte por advecção: efeito de maré

As concentrações de Cu nas águas sobrenadante e intersticial determinadas no estudo do efeito de maré variaram na mesma gama de valores do estudo sazonal. Relativamente ao Cd os teores obtidos no estudo do efeito de maré foram semelhantes aos obtidos no estudo sazonal em Julho de 1993 (data em que foram observados os valores mais elevados).

A variação das concentrações de Cu e de Cd na água que inunda o sedimento foi semelhante para ambos os metais indicando a sua exportação do sedimento para a coluna de água. No entanto, a forma das curvas indica que o maior transporte de Cu para a coluna de água ocorreu nos 48 minutos de inundação enquanto que para o Cd o ocorreu apenas nos primeiros 9 minutos. Isto significa que o efeito de maré afecta a distribuição dos metais no sedimento de um modo distinto.

A variação das concentrações na água intersticial durante a inundação foi bastante irregular não indicam para os mecanismos responsáveis pelo transporte de Cu e de Cd para a coluna de água. Este resultado era esperado uma vez que no sedimento ocorrem simultaneamente vários processos físicos e químicos num curto espaço de tempo (70 min.). A inundação provoca a infiltração de água da maré através da superfície do sedimento e o transporte de água das camadas mais profundas do sedimento para a superfície (ver Capítulo 5). Estes mecanismos provocam o transporte de Cu e de Cd dissolvido na água intersticial entre as diversas camadas e através da interface sedimento-água. Para além destes transportes, ocorrem também as oxidações de Fe(II) a Fe(III) e de Mn(II) a Mn(IV) nos primeiros 2 cm do sedimento (ver Capítulo 6) que podem ter influência na alteração da especiação de Cu e Cd. Desta forma, será susceptível de existirem os seguintes processos: (a) a formação de oxihidróxidos de Mn e de Fe favorece a coprecipitação de Cu e de Cd regenerados nesta zona dos sedimentos (Gobeil *et al.*, 1987; Shaw *et al.*, 1990) diminuindo a sua concentração na água intersticial; (b) o transporte de Cu ou de Cd intersticial da zona anóxica para a subóxica pode também provocar a retenção destes metais nos oxihidróxidos de Mn e de Fe por adsorção (Benjamin e Leckie, 1981; Balistrieri e Murray, 1986); (c) quando o transporte é mais intenso o Cu e o Cd podem passar da zona anóxica para a óxica e serem transferidos para a coluna de água, onde formam compostos solúveis (Klinkhammer *et al.*, 1982; Gobeil *et*

al., 1987); (d) a infiltração de água da maré, rica em oxigénio, através da interface sedimento-água poderá também oxidar sulfuretos metálicos existentes e mobilizar os metais (Kerner e Wallmann, 1992). Em suma, pode concluir-se que o equilíbrio do Cu e do Cd entre a água intersticial e a fracção sólida do sedimento é alterado por processos fisico-químicos que ocorrem numa curta escala de tempo durante a inundação.

Com o objectivo de avaliar a importância da exportação de Cu e de Cd para a coluna de água, induzida pelos movimentos semidiurnos de maré, foram determinados os transportes advectivos destes metais (T_i^{adv} , $\text{nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$). Os cálculos foram efectuados com base nas concentrações determinadas na água da maré que inunda o sedimento de acordo com a seguinte equação (Vale *et al.*, submetido):

$$T_i^{adv} = \Sigma [(C_{i,t+1} + C_{i,t})/2 - C_{i,R}] (h_{t+1} - h_t) \quad (8.3)$$

em que $C_{i,t+1}$ e $C_{i,t}$ (nM) são as concentrações de Cu ou Cd na água da maré nos tempos de inundação $t+1$ e t , $C_{i,R}$ (nM) é a concentração residual de cada metal, isto é, o valor mais baixo que se obteve na água da maré e, h_{t+1} e h_t são as alturas da coluna de água nos tempos de inundação $t+1$ e t . Os metais são transportados duas vezes por dia para a coluna de água, devido aos movimentos semidiurnos de maré. Deste modo, os valores de T_i^{adv} foram multiplicados por 2 para serem expressos em base diária. O transporte advectivo de Cu (T_{Cu}^{adv}) devido à inundação pela maré foi $47 \times 10^3 \text{ nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$, enquanto que para o Cd (T_{Cd}^{adv}) foi $0.6 \times 10^3 \text{ nmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Estes valores excedem, respectivamente, 20 e 2 vezes os fluxos difusivos máximos estimados no estudo sazonal na mesma altura do ano (Julho). Este resultado indica que o transporte advectivo de Cu é mais importante para o ciclo deste metal, na Ria Formosa, do que o fluxo devido à difusão molecular. Para o Cd, os resultados não indicam esta importância da advecção, pois a diferença para o fluxo difusivo é apenas o dobro. Os fluxos difusivos mais elevados foram estimados no Verão como resultado do aumento de temperatura e da intensificação da remobilização de Cd. Assim, neste período, a advecção provocada pela inundação semidiurna das áreas intertidais é tão importante para o ciclo do Cd como o fluxo difusivo.

Conclusões

Os resultados obtidos neste capítulo indicam que nos sedimentos intertidais da Ria Formosa, o Cu e o Cd são remobilizados para a água intersticial a diversas profundidades nos primeiros 4 cm do sedimento. Estas remobilizações têm lugar, quer junto à interface sedimento-água, causadas presumivelmente pela oxidação da matéria orgânica através do oxigénio, quer no interior do sedimento devido a interacções com os ciclos de Mn, Fe e S.

O Cu e o Cd registaram um comportamento sazonal distinto. O aumento da temperatura observado na época estival intensificou a difusão de Cu, quer na interface sedimento-água quer no interior do sedimento. No caso do Cd, também se registou uma distribuição sazonal, mas no Verão a remobilização foi mais intensa na camada superficial do que nas camadas inferiores. Estes resultados indicam que a remobilização de Cd através da respiração aeróbica é mais efectiva do que através de reacções relativas ao Mn, Fe e S, enquanto que para o Cu esta diferença parece não existir.

A inundação periódica dos sedimentos intertidais pela maré revelou ser um processo mais importante na transferência de Cu para a coluna de água do que as trocas por difusão molecular. O transporte advectivo de Cd não foi tão importante na exportação para a coluna de água, uma vez que o fluxo difusivo assume no Verão uma maior importância.

CAPÍTULO 8

DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

Discussão geral

Os sedimentos de sistemas lagunares costeiros com ligação permanente ao mar têm, em geral, três origens: marinha, erosão das bacias de drenagem dos rios e das suas margens, e produção na coluna de água destes sistemas (partículas autóctones) (Reineck e Sing, 1980). Dada a topografia da Ria Formosa, a distribuição granulométrica dos sedimentos nas zonas mais interiores é pouco uniforme, formando um painel complexo (Bettencourt, 1994). A selecção dos locais de amostragem – zonas interiores da Ria - foi feita de forma a estudar os processos biogeoquímicos onde coexistem três tipos de sedimentos: vasoso, vaso-arenoso e areno-vasoso (Capítulo 4). Os resultados obtidos não parecem, por isso, ser extrapoláveis para zonas da Ria constituídas essencialmente por areias (*e.g.* zonas intertidais das ilhas barreira).

Os sapais são muitas vezes considerados como subsistemas dos sistemas estuarinos por apresentarem interacções entre a raiz das plantas e o sedimento, com repercussões nos processos diagenéticos (Caçador, 1994). As zonas estudadas na Ria Formosa podem também ser consideradas como possuidoras de características particulares, dadas as múltiplas interacções que aí têm lugar, como por exemplo: presença de *Zostera marina* e de macrofauna bentónica e infiltração/drenagem de água nos sedimentos. Esta situação dificulta a interpretação das alterações da composição química das fracções intersticial e sólida dos sedimentos. Apesar disso, foi possível identificar processos que parecem ser determinantes para a distribuição de Mn, Fe, Cu e Cd nos sedimentos intertidais da Ria Formosa.

Utilizando um anião com carácter conservativo como o Cl^- (Anderson e Howell, 1984), concluiu-se que há uma infiltração da água da maré e um transporte advectivo de água intersticial no início da inundação dos sedimentos intertidais (Capítulo 5). Observou-se que este processo tem repercussões importantes nos fluxos de Mn, Fe, Cu e Cd dissolvidos na água intersticial, junto da interface sedimento-água, quer por aumentar as trocas entre estes dois compartimentos, quer por provocar reacções que levam à rápida redistribuição de alguns destes elementos (Capítulos 6 e 7). Este processo foi observado num local em que a permeabilidade do sedimento variou em profundidade, ou seja, num ambiente sedimentar em que o movimento de água intersticial ocorre preferencialmente pelas camadas de sedimento mais permeáveis (Capítulo 5). A variação da composição granulométrica dos sedimentos ao longo da Ria amplia a intensidade deste processo físico em sedimentos arenosos e reduz essa intensidade em sedimentos vasosos. A presença de organismos bentónicos (*e.g.* poliquetas e caranguejos) ou de plantas com elevada biomassa radicular (*e.g.* *Spartina maritima*) cria

também canais preferenciais no sedimento, facilitando o transporte de água no seu interior (Aller, 1977a; Harvey *et al.*, 1995). Isto significa, que nem só a composição granulométrica pode determinar a intensidade deste processo. No entanto, as modificações causadas pela *Zostera marina* não foram comparáveis às da *S. maritima* (Harvey *et al.*, 1995), uma vez que os resultados obtidos no Capítulo 5 indicam que o transporte de água no interior do sedimento é, essencialmente, controlado pelas diferenças granulométricas. A baixa densidade radicular desta planta (Franco e Afonso, 1994) justifica provavelmente esta acção de menores repercussões.

Actualmente são conhecidas diversas interacções entre Mn Fe, O₂ e S na camada superficial dos sedimentos e a importância de cada um varia com o ambiente sedimentar (Hamelink *et al.*, 1994). Apesar dos sedimentos dos locais estudados variarem entre vasoso e areno-vasoso (Capítulo 4) e possuírem ou não vegetação, as distribuições de Mn(II) na água intersticial e de Mn(IV) na fracção sólida dos sedimentos foram relativamente uniformes (Capítulos 4 e 6), o que sugere a predominância dos mesmos mecanismos em todos os locais. As concentrações de Mn(IV) na fracção sólida dos sedimentos aumentaram junto à interface sedimento-água (Capítulo 4), onde o O₂ está disponível, enquanto que na água intersticial os níveis de Mn(II) aumentam na zona redutora (Capítulo 6). Estes resultados indicam que o Mn altera a sua especiação química entre o sedimento e a água sobrenadante: o Mn(II) é produzido na camada de sedimento abaixo da interface sedimento-água, transportado por difusão e advecção para a superfície e aí é oxidado a Mn(IV).

Estes perfis podem, no entanto, ser alterados em duas situações: quando a camada superficial do sedimento está exposta à atmosfera e durante a inundação pela maré. No primeiro caso, o aumento da intensidade da radiação luminosa e da temperatura pode acelerar a cinética das reacções de oxidação da matéria orgânica (equações 1.1 a 1.6 - Capítulo 1), provocando uma diminuição da concentração de O₂, NO₃⁻, MnO₂, etc. (espécies oxidantes) (Stumm e Morgan, 1996). Por outro lado, a intensidade luminosa aumenta, também, a actividade fotossintética do microfitobentos e consequentemente a produção de O₂ na camada superficial no sedimento (Brotas *et al.*, 1990). Resultados obtidos em estudos anteriores (Caetano *et al.*, 1995) sugerem que este processo tende a ser mais importante durante o período diurno, enquanto que no período nocturno o O₂ disponível é quase totalmente consumido (Vale *et al.*, 1992). A radiação luminosa pode ainda catalisar a redução dos óxidos

de Mn aumentando a concentração deste metal na forma reduzida (Mn(II)) à superfície do sedimento (Sunda e Huntsman, 1994).

A transformação mais brusca no ciclo do Mn ocorre com a inundação dos sedimentos intertidais pela maré, que provoca a exportação de Mn(II) para a coluna de água, onde este não reage com o O₂ precipitando na forma de óxidos que se depositam à superfície do sedimento (Capítulos 4 e 6). O Mn(II) é, também, oxidado a Mn(IV) no 1º mm do sedimento em escala de minutos (Capítulo 6), presumivelmente catalisado pela presença de óxidos de Mn nesta camada. Deste modo, durante o ciclo semidiurno de maré (12 horas), o Mn(II) é oxidado a Mn(IV) nos primeiros 7 minutos da inundação e de novo reduzido a Mn(II) nos períodos em que o sedimento está submerso ou exposto à atmosfera (Capítulo 6). A redução do Mn(IV) a Mn(II) deve estar, principalmente, associada à oxidação da matéria orgânica, não excluindo a hipótese da interacção com o ciclo do Fe e do S. Dada a periodicidade bidirária deste ciclo, não foram detectadas alterações associadas às variações sazonais de temperatura e de biomassa.

Existe um certo paralelismo entre o comportamento do Mn e do Fe nos sedimentos superficiais (Burdige, 1993). As formas reduzidas de ambos os metais são produzidas no interior do sedimento, em consequência da oxidação da matéria orgânica e de interacções com formas químicas de N e S (Lovely, 1991; Neelson e Saffarini, 1994). Durante o processo de inundação, observaram-se comportamentos diferentes para o Mn e o Fe. A infiltração de água rica em O₂ nos sedimentos intertidais não provoca a exportação de Fe(II) para a coluna de água, dada a rápida oxidação deste não a Fe(III) nos instantes iniciais da inundação (em menos de 7 minutos - Capítulo 6). Esta oxidação, cuja velocidade é considerada rápida (segundos-minuto; Davison e Seed, 1983) é, ainda, catalisada por oxihidróxidos de Fe existentes no sedimento (Van Capellen e Wang, 1996). No entanto, não é de excluir a oxidação do Fe(II) a Fe(III) através do MnO₂ originando Mn(II) e Fe(III) (Lovely e Phillips, 1988). Os resultados obtidos no Capítulo 6 não permitem concluir se esta reacção ocorre na camada superficial dos sedimentos da Ria Formosa durante a inundação. Caso esta reacção seja importante a diminuição de concentração de Mn(II) na água intersticial nos primeiros minutos da inundação, indica que a oxidação de Mn(II) a Mn(IV) é ainda mais rápida. Tal como se concluiu para o manganês, também o Fe(III) é reduzido a Fe(II) nos períodos em que o sedimento está submerso ou exposto à atmosfera. Esta transformação pode envolver a oxidação da matéria orgânica (Froelich *et al.*, 1979) e outras reacções, como por exemplo a

oxidação do FeOOH através do FeS (Aller e Rude, 1988). Tal como para o Mn, a rapidez com que a oxidação de Fe(II) tem lugar durante a inundação (<7 min.) não permitiu detectar possíveis alterações associadas às variações sazonais de temperatura e de biomassa (Capítulo 6).

A química do cobre e do cádmio apresenta uma diferença fundamental relativamente à do manganês e ao ferro: a solubilidade dos seus óxidos é muito elevada. Esta característica justifica a ausência de enriquecimentos em Cu e Cd na camada superficial do sedimento devido à formação de óxidos, contrariamente ao observado para o Mn e o Fe (Capítulo 4). Todavia, poderiam observar-se teores mais elevados de Cu e de Cd na fracção sólida desta camada, devido à deposição de matéria orgânica que transporta estes elementos para o sedimento (Cossa e Lassus, 1989; Petersen *et al.*, 1995) e à coprecipitação de Cu e Cd nos óxidos de Fe e Mn (Tessier *et al.*, 1996). Esta situação não foi encontrada em nenhuma das estações da Ria Formosa, embora os teores de Cu e Cd nas partículas retidas nos *sediment-trap* fossem superiores aos dos sedimentos (Capítulo 4). Isto significa que ambos os metais, transportados para o sedimento através das partículas em suspensão, são rapidamente remobilizados para a água intersticial. Estas observações sugerem que o Cu e Cd estão associados à matéria orgânica facilmente oxidada à superfície do sedimento. Estudos efectuados noutros ecossistemas apontam para situações semelhantes, isto é, a matéria orgânica é determinante no transporte destes metais para o sedimento (Collier e Edmond, 1984; Windom *et al.*, 1989). Em suma, estes dois elementos apresentam um comportamento oposto ao Mn e ao Fe na camada superficial dos sedimentos. Os níveis de Fe e Mn reflectem principalmente uma precipitação na forma de óxidos, enquanto que os teores de Cu e Cd uma mobilização (solubilização, dissolução e/ou desadsorção) para a água intersticial.

Apesar desta mobilização, as concentrações de Cu e Cd na água intersticial das camadas superficiais não apresentaram valores consistentemente mais elevados do que em zonas mais profundas dos sedimentos (Capítulo 7). Poderia admitir-se uma coprecipitação rápida com os óxidos de Fe e Mn, frequentemente formados nesta zona do sedimento, se houvessem incrementos de Cu e Cd na fracção sólida, ou seja, o Cu e o Cd podem ser incluídos nos óxidos de Fe e Mn, mas seriam rapidamente mobilizados para a água intersticial dada a velocidade dos ciclos de Mn e de Fe. As diferenças de concentração de Cu e Cd entre a água sobrenadante e a intersticial provocam fluxos difusivos sendo, em algumas situações, do sedimento para a coluna de água e noutras no sentido inverso (Capítulo 7). Os perfis de

concentração destes elementos na água intersticial indicam também uma remobilização no interior do sedimento com a ocorrência de máximos de concentração (Capítulo 7). Isto sugere que nestes ambientes anóxicos não se formam apenas sulfuretos insolúveis destes metais mas também complexos solúveis estáveis.

Contrariamente ao observado para o Mn e Fe, as concentrações de Cd na água intersticial aumentaram nos períodos em que a temperatura do sedimento foi mais elevada (Capítulo 7). Isto pode ser explicado pelo aumento do transporte de Cd da coluna de água (maior produção primária) e da actividade dos microrganismos que metabolizam a oxidação da matéria orgânica. O resultado é uma maior mobilização deste metal para a água intersticial, que aliás não é proporcionalmente removida de novo para a fracção sólida (Capítulo 7). O aumento da temperatura poderá, também, causar um incremento de espécies de enxofre solúveis no interior do sedimento que estabilizam complexos solúveis deste metal. Esta hipótese está de acordo com estudos realizados por Davies-Colley *et al.* (1985) que mostraram uma maior estabilidade dos polissulfuretos de Cd quando a concentração de espécies químicas reduzidas de enxofre aumenta. Apesar deste processo de complexação também ser favorável para o Cu, o aumento de temperatura não influenciou as suas concentrações na água intersticial.

Dado que o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura a difusão molecular é maior nos períodos mais quentes. Os fluxos de Cu estimados pela 1ª lei de Fick foram, portanto, mais elevados nestes períodos quer através da interface sedimento-água quer no interior do sedimento, apesar das suas concentrações não aumentarem na água intersticial (Capítulo 7). O maior fluxo difusivo de Cd observado no Verão deve-se para além deste factor a uma maior mobilização para a água intersticial (Capítulo 7). Foram observados fluxos difusivos mais elevados à superfície do que no interior do sedimento, indicando uma intensificação nas trocas entre o sedimento e água durante os períodos mais quentes (Capítulo 7).

Em oposição ao Fe, a inundação dos sedimentos intertidais pela maré provoca uma exportação de Cu e Cd para a coluna de água (Capítulos 6 e 7). Os fluxos advectivos destes elementos, associados a este processo físico foram, respectivamente, 20 e 2 vezes superiores aos fluxos difusivos previstos pela 1ª lei de Fick (Capítulo 7). Isto significa que no ciclo do Cu o transporte advectivo é mais importante do que o fluxo difusivo (Capítulo 7). Para o Cd estes resultados sugerem que ambos os processos têm importâncias comparáveis. No entanto,

os resultados não permitiram identificar quais os mecanismos dominantes no interior do sedimento. A existência de um conjunto de fenómenos físico-químicos como por exemplo, a oxidação de Mn(II) e Fe(II) nos instantes iniciais da inundação (Capítulo 6) e o transporte de água intersticial no interior do sedimento (Capítulo 5) terá diversas consequências na distribuição de Cu e Cd entre a fracção sólida e a água intersticial.

Modelo proposto para os ciclos de Mn, Fe, Cu e Cd em zonas intertidais

Com base nos resultados obtidos neste trabalho é proposto um modelo para os ciclos de Mn, Fe, Cu e Cd em sedimentos superficiais durante um período semidiurno de maré. Os mecanismos propostos para estes ciclos são ilustrados na Figura 8.1:

(a) Durante o período de tempo em que o sedimento intertidal está exposto à atmosfera, as espécies oxidadas de Mn e Fe são reduzidas por reacções diagenéticas que provocam também a mobilização de Cu e Cd entre a fracção sólida e a água intersticial dos sedimentos.

(b) Com a inundação dos sedimentos ocorrem alterações nos equilíbrios sólido-líquido dos metais no interior do sedimento: o Mn(II) é oxidado a Mn(IV) na camada superficial do sedimento e também exportado para a coluna de água; o Fe(II) é rapidamente oxidado a Fe(III) no interior do sedimento saindo para a coluna de água apenas uma pequena quantidade de Fe(III); o Cu e Cd dissolvidos na água intersticial (Cu_{int} e Cd_{int}) são exportados para a coluna de água.

(c) Os metais exportados para a coluna de água regressam ao sedimento associados principalmente à matéria particulada em suspensão, onde serão distribuídos entre as fracções sólida e intersticial.

O equilíbrio estabelecido volta a ser alterado na próxima inundação.

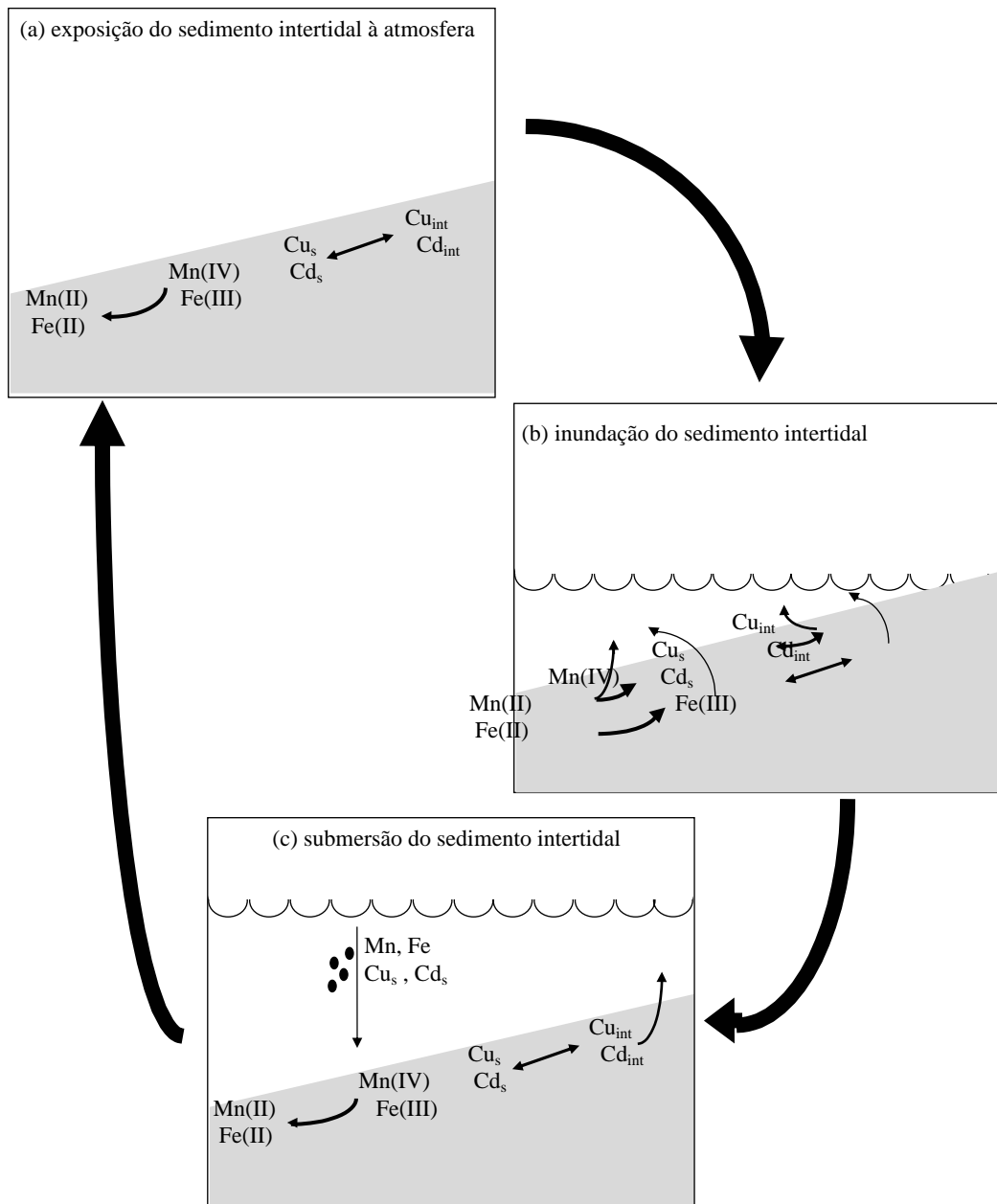


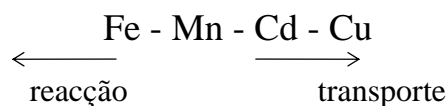
Figura 8.1 - Modelo para os ciclos de Mn, Fe, Cu e Cd em sedimentos superficiais de zonas intertidais. Cu_s e Cd_s representam o Cu e Cd associados à fracção sólida dos sedimentos e Cu_{int} e Cd_{int} o Cu e Cd dissolvidos na água intersticial.

Conclusões

A realização deste estudo permitiu tirar as seguintes conclusões:

- A inundação dos sedimentos intertidais provoca a infiltração da água da maré através da superfície, o transporte de água pelas camadas interiores de sedimento com maior permeabilidade e a mistura de solutos entre camadas com diferentes permeabilidades.
- O manganês é reciclado entre o sedimento e a coluna de água durante um período semidiurno de maré: o Mn(II) é produzido no sedimento, transportado no sentido da superfície (principalmente durante a inundação) e oxidado a Mn(IV) junto à interface sedimento-água ou na coluna de água. A oxidação a Mn(IV) ocorre nos primeiros 7 minutos da inundação e a redução a Mn(II) nos períodos em que o sedimento está submerso ou exposto à atmosfera.
- O ciclo do ferro nas zonas intertidais é principalmente realizado no interior do sedimento: o enriquecimento de ferro na água intersticial ocorre abaixo ou à mesma profundidade do enriquecimento de Mn(II); nos primeiros 7 minutos da inundação, o Fe(II) é oxidado a Fe(III) no interior do sedimento; a redução do Fe(III) ocorre entre os períodos de inundação.
- No sedimento o Cu é regenerado a diversas profundidades dos primeiros 3 cm e difundido para a coluna de água ou redistribuído no interior do sedimento. A inundação dos sedimentos provoca uma importante exportação de Cu para a coluna de água sendo uma ordem de grandeza superior à prevista por difusão molecular.
- A mobilização de Cd nas zonas intertidais envolve também o sedimento e a coluna de água. As partículas em suspensão transportam Cd para o sedimento que é regenerado para a água intersticial a diversas profundidades. Esta regeneração é maior nos períodos de temperatura mais elevada, provocando fluxos mais intensos através da interface sedimento-água do que no interior do sedimento. A inundação dos sedimentos intertidais provoca a exportação de Cd para a coluna de água em quantidades da mesma ordem de grandeza das previstas por difusão molecular.

- A distribuição destes elementos na água intersticial é o reflexo do regime de transporte-reacção induzido pela inundação dos sedimentos intertidais. Enquanto que para o Fe os processos de reacção são preponderantes, para o Mn, Cu e Cd os transportes advectivos são mais rápidos do que as reacções, que leva a que os ciclos se estendam até à coluna de água. A sequência proposta para o regime transporte-reacção destes elementos é a seguinte:



Estudos adicionais a desenvolver

- Face aos resultados e conclusões obtidos neste estudo será interessante estudar mais profundamente a hidrodinâmica da água intersticial em sedimentos intertidais.
- Será também relevante investigar o efeito da bioperturbação e irrigação da macrofauna bentónica, em particular durante a inundação e exposição do sedimento à atmosfera, na química dos sedimentos intertidais.
- O estudo do comportamento do O₂, Mn, Fe e S num ciclo semidiurno completo de maré, com maior resolução espacial e temporal, permitirá conhecer mais profundamente a interacção destes metais no sedimento quando existem perturbações físicas exteriores. Para a resolução deste estudo, a técnica mais promissora será a utilização de microelctrodos multiparamétricos sensíveis a estas espécies químicas
- Outro aspecto de relevo será o estudo da especiação química de Cu e de Cd dissolvido na água intersticial, de modo a distinguir os processos químicos que regulam a remobilização destes metais no sedimento. Este estudo envolverá o desenvolvimento de métodos para determinação de complexos de Cu e de Cd, tais como polissulfuretos, húmicos e cloretos em águas intersticiais de sedimentos marinhos e de métodos de amostragem adequados às propriedades destes compostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrantes, F., A. Leal, L. Gaspar, H. Monteiro, A. Dias e O. Pilkey, 1985. Utilization of the sediments biogenic component to the barrier islands cartography. Actas do Séminaire "Systèmes Lagunaires, Ria Formosa", Portugal, 1.
- Agosta, K., 1985. The effect of tidally induced changes in creekbank water table on pore water chemistry. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **21**:389-400.
- Águas, M., 1986. Simulação da circulação hidrodinâmica na Ria Formosa. Actas do Seminário Comemorativo do Dia Mundial do Ambiente-Os Sistemas Lagunares do Algarve, Portugal, 78-90.
- Aguilar, C. e K. Neelson, 1994. Manganese reduction in Oneida Lake, New York: estimates of spatial and temporal manganese flux. *Canadian Journal Fishery Aquatic Sciences*, **51**:185-196.
- Aller, R., 1977a. The influence of macrobenthos on chemical diagenesis of marine sediments. Tese de Doutoramento, Yale University, Estados Unidos da América, 599p.
- Aller, R., 1977b. Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. *Advances Geophysics*, **22**:351-415.
- Aller, R., 1994. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂ and C_{org} flux on diagenetic reaction balances. *Journal Marine Research*, **52**:259-295.
- Aller, R. and P. Rude, 1988. Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **2**:751-765.
- Anderson, F. e B. Howell, 1984. Dewatering of an unvegetated muddy tidal flat during exposure-desiccation or drainage? *Estuaries*, **7**:225-232.
- Andrade, J., 1985. Aspectos geomorfológicos ecológicos e sócio-económicos da Ria Formosa. Provas de Capacidade e Aptidão Científico-Pedagógica, Universidade do Algarve, Portugal, 91p.
- Aston, S., 1985. Trace-element analysis. In: Practical Estuarine Chemistry, P. Head (ed.), Cambridge University Press, Inglaterra, 126-159.
- Aylett, B., 1979. The chemistry and bioinorganic chemistry of cadmium. In: The Chemistry, Biochemistry and Biology of Cadmium, M. Webb (ed.), Elsevier, Holanda, 1-43.
- Baillie, P., 1986. Oxygenation of intertidal estuarine sediments by benthic microalgal photosynthesis. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **22**:143-149.
- Balistrieri, L. e J. Murray, 1986. The surface chemistry of sediments from the Panama basin: the influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **50**:2235-2243.
- Baptista, T., 1992. Contaminação microbiológica na zona de Faro. Actas do 1º Encontro sobre a Ria Formosa, Portugal.
- Bebiano, M., 1995. Effects of pollutants in the Ria Formosa, Portugal. *The Science Total Environment*, **171**:107-115.
- Benjamin, M. e B. Honeyman, 1992. Trace metals. In: Global Biogeochemical Cycles, S. Butcher, R. Charlson, G. Orians e G. Wolfe (eds.), Academic Press, Inglaterra, 317-365.
- Benjamin, M. e J. Leckie, 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal Colloid Interface Science*, **79**:209-221.
- Berner, R., 1980. Early Diagenesis. A Theoretical Approach. Princeton University Press, Estados Unidos da América, 241p.
- Bettencourt, P., 1994. Les environnements sédimentaires de la côte sotavento (Algarve, sud Portugal) et leur évolution holocène e actuelle. Tese de Doutoramento, Université de Bordeaux I, França, 494p.

- Brendel, P. e G. Luther, 1995. Development of a gold amalgam voltametric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn and S(-II) in porewaters of marine and freshwater sediments. *Environmental Science Technology*, **29**:751-761.
- Brotas, V., A. Ferreira, C. Vale e F. Catarino, 1990. Oxygen profiles in intertidal sediments of Ria Formosa (S. Portugal). *Hydrobiologia*, **207**:123-129.
- Burdige, D., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth Science Reviews*, **35**:249-284.
- Burdige, D. e K. Nealson, 1986. Chemical and Microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiology Journal*, **4**:361-387.
- CEPASA, 1980. Observações de variáveis químicas e físicas na água na Ria de Faro (1ª fase, Fevereiro-Dezembro), **68**:1-31.
- Caçador, M., 1994. Acumulação e retenção de metais pesados nos sapais do estuário do Tejo. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, 142p.
- Caçador, I., C. Vale, e F. Catarino, 1993. Effects of plants on the accumulation of Zn, Pb, Cu and Cd in sediments of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Environmental Contamination*, **55**:355-365.
- Cachola, R. e C. Lima, 1984. Qualidade da água e dos recursos vivos da costa algarvia. *Relatório INIP*, **38**.
- Caetano, M., M. Falcão, C. Vale e M. Bebianno, 1997. Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters. *Marine Chemistry*, **58**:203-211.
- Caetano, M., M. Madureira, C. Vale, M. Bebianno e M. Gonçalves, 1995. Variations of Mn, Fe and S concentrations in sediment pore waters of Ria Formosa at different time scales. *Netherlands Journal Aquatic Ecology*, **29**:275-281.
- Calvário, J., 1986. Contribuição para o estudo ecológico do sistema lagunar "Ria Formosa". Provas de Capacidade e Aptidão Científico-Pedagógica, Universidade do Algarve, Portugal, 204p.
- Canfield, D., B. Thamdrup e J. Hansen, 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Fe reduction, Mn reduction and sulfate reduction. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **57**:3867-3883.
- Castro, O. e C. Vale, 1995. Total PCB-organic matter correlation in sediments from three estuarine areas of Portugal. *Netherlands Journal Aquatic Ecology*, **29**:297-302.
- Christensen, J., 1989. Sulfate reduction and carbon oxidation rates in continental shelf sediments, an examination of offshore carbon transport. *Continental Shelf Research*, **9**:223-246.
- Collier, R. e J. Edmond, 1984. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Progress Oceanography*, **13**:113-199.
- Cortêsão, C., 1985. Contribuição para o estudo de metais em sedimentos da Ria de Faro-Olhão. Tese de Licenciatura, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal.
- Cortêsão, C. e C. Vale, 1995. Metals in sediments of the Sado estuary, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, **30**:34-37.
- Cortêsão, C., R. Mendes e C. Vale, 1986. Metais pesados em bivalves e sedimentos na Ria Formosa, Algarve. *Boletim INIP*, **14**:3-28.
- Cossa D. e P. Lassus, 1989. Le cadmium en milieu marin: biogéochimie et ecotoxicologie. *Rapports Scientifiques et Techniques de l'IFREMER*, **16**:11p.

- Craft, C., E. Seneca e S. Broome, 1991. Loss on ignition and kjeldahl digestion for estimating organic carbon and total nitrogen in estuarine marsh soils: calibration with dry combustion. *Estuaries*, **14**:175-179.
- Cravo, A., 1992. Influência de esgoto urbano numa zona confinada da Ria Formosa. Actas do 1º Encontro sobre a Ria Formosa, Portugal.
- Cruz, C., 1986. Estruturas halofíticas do Algarve (algumas considerações sobre a vegetação das arribas e areias litorais e dos sapais). Actas do 4º Congresso do Algarve, **2**:727-734.
- Cunha, F., 1985. Le milieu physique de la lagune de Faro (Ria Formosa) aspects climatiques. Actas do Séminaire "Systèmes Lagunaires, Ria Formosa", Portugal, 8.
- Danielsson, L., B. Magnusson e S. Westerlund, 1978. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Analytica Chimica Acta*, **98**:47-57.
- Davies-Colley, R., P. Nelson e K. Williamson, 1985. Sulfide control of cadmium and copper concentrations in anaerobic estuarine sediments. *Marine Chemistry*, **16**:173-186.
- Davison, W., G. Grime, J. Morgan e K. Clarke, 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature*, **352**:323-324.
- Davison, W. e G. Seed, 1983. The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **47**:67-80.
- De Lang, G., R. Cranston, D. Hydes e D. Boust, 1992. Extraction of pore water from marine sediments: a review of possible artifacts with pertinent examples from the North Atlantic. *Marine Geology*, **109**:53-67.
- Dhakar, S e D. Burdige, 1996. A coupled, non-linear, steady state model for diagenetic processes in pelagic sediments. *American Journal Science*, **296**:296-330.
- Dias, J., H. Monteiro, L. Gaspar e F. Abrantes, 1986. Importance des falaises litorales adjacentes a la Ria Formosa dans le bilan sédimentaire des îles barrières. Actas do Séminaire "Systèmes Lagunaires, Ria Formosa", Portugal, 9.
- Domenico, P. e F. Schwartz, 1990. Physics and Chemical Hydrogeology. John Wiley & Sons, Estados Unidos da América, 824p.
- Duarte, I. e A. Flegal, 1996. Microtechniques for the determination of nanomolar concentrations of trace elements in ≤ 10 ml of sediment porewater. *Analytica Chimica Acta*, **328**:13-17.
- Elderfield, H., 1981. Metal-organic associations in interstitial water of Narragansett bay sediments. *American Journal Science*, **281**:1184-1196.
- Falcão, M., 1997. Dinâmica dos nutrientes na Ria Formosa: efeitos da interação da laguna com as suas interfaces na reciclagem do azoto, fósforo e sílica. Tese de Doutoramento, Universidade do Algarve, Portugal, 223p.
- Falcão M. e C. Vale, 1995. Tidal flushing of ammonium from intertidal sediments of Ria Formosa, Portugal. *Netherlands Journal Aquatic Ecology*, **29**:239-244.
- Falcão, M. e C. Vale, Variabilidade espaço-temporal de nutrientes e produtividade primária na água da Ria Formosa. *Boletim da Universidade do Algarve*, (em impressão).
- Falcão, M., J. Pissarra e H. Cavaco, 1992. Características químico-biológicas da Ria Formosa: Análise de um ciclo anual. *Boletim INIP*, **16**:5-21.
- Ferreira, A., C. Cortesão, O. Castro e C. Vale, 1990. Efeito do ciclo reprodutivo e do tamanho nas variações de metais e organoclorados na amêijoa, *Ruditapes decussates*, (Ria Formosa). Actas da 2º Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Portugal, **1**:B63-B72.

- Ferreira, A. e C. Vale, 1995. The importance of runoff to DDT and PCB inputs to the Sado estuary and Ria Formosa. *Netherlands Journal Aquatic Ecology*, **29**:211-216.
- Ferreira, A., C. Vale, M. Caetano, M. Guerra e M. Gaudêncio, 1994. Qualidade dos dragados estuário do Mondego, *Relatório do IPIMAR*, 15p.
- Flanagan, F., 1973. 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **37**:1189-1200.
- Fonseca, L., 1989. Estudo da “abertura ao mar” sobre um sistema lagunar costeiro: a lagoa de Santo André. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, 355p.
- Franco J. e M. Afonso, 1994. Nova Flora de Portugal. Escolar Editora, Portugal.
- Froelich, P., G. Klinkhammer, M. Bender, N. Luedtke, G. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman e V. Maynard, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **43**:1075-1091.
- Gamito, S., 1994. The benthic ecology of some Ria Formosa lagoons, with reference to the potential for production of the gilthead seabream (*Sparus aurata* L.). Tese de Doutoramento, Universidade do Algarve, Portugal, 255p.
- Gobeil, C., N. Silverberg, B. Sundby e D. Cossa, 1987. Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **51**:589-596.
- Gonçalves, M., 1983. Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa. Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 789p.
- Gouleau, D., M. Girard, J. Germaneau e S. Robert, 1996. Effets de l’assèchement des bassins ostréicoles sur le cycle biogéochimique de nutriments azotés: ammonification préférentielle. *Oceanologica Acta*, **19**:101-115.
- Goto, K., T. Komatsu, e T. Furukawa, 1962. Rapid colorimetric determination of manganese in waters containing iron. *Analytical Chemical Acta*, **27** 331-334.
- Granja, H., 1984. Étude géomorphologique, sedimentologique et géochimique de la “Ria Formosa” (Algarve-Portugal). Tese de Doutoramento, Université de Bordeaux I, França, 245p.
- Hallberg, R., 1992. Sediments: their interaction with biogeochemical cycles through formation and diagenesis. *In: Global Biogeochemical Cycles*, S. Butcher, R. Charlson, G. Orians e G. Wolfe (eds.), Academic Press, Inglaterra, 155-174.
- Hamelink, J., P. Landrum, H. Bergman e W. Benson, 1994. Bioavailability Physical, Chemical and Biological Interactions, Lewis Publishers, Estados Unidos da América.
- Harvey, J., R. Chambers e J. Hoelscher, 1995. Preferential flow and segregation of porewater solutes in wetland sediment. *Estuaries*, **18**:568-578.
- Head, P., 1985. Salinity, dissolved oxygen and nutrients. *In: Practical Estuarine Chemistry*, P. Head (ed.), Cambridge University Press, Inglaterra, 94-125.
- Hemond, H. e J. Fifield, 1982. Subsurface flow in salt marsh peat: a model and field study. *Limnology Oceanography*, **27**:126-136.
- Hemond, H., W. Nuttle, R. Burke e K. Stolzenbach, 1984. Surface infiltration in salt marshes: theory, measurement, and biogeochemical implications. *Water Resources Research*, **20**:591-600.
- Hussey, B. e W. Odum, 1992. Evapotranspiration in tidal marshes. *Estuaries*, **15**:59-67.
- Kerner, M. e K. Wallmann, 1992. Remobilization eventos involving Cd and Zn from intertidal flat sediments in the Elbe Estuary during the tidal cycle. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **35**:371-393.

- Kersten, M., 1995. Post depositional mobility of trace metals during diagenesis in marine sediments. *ICES CM1995/ENV(4)*.
- Klinkhammer, G., D. Heggie e D. Graham, 1982. Metal diagenesis in oxic sediments. *Earth Planetary Science Letters*, **61**:211-219.
- Kostka, J. e G. Luther, 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **58**:1701-1710.
- Kramer, K., U. Brockmann e R. Warwick, 1994. Tidal Estuaries: Manual of Sampling and Analytical Procedures, A. A. Balkema, Holanda, 304p.
- Lasserre, P., 1979. Les lagunes côtières. Ecosystèmes refuges, foyers de culture et cible d'expansion économique. *Nature Ressources*, **XV**:2-21.
- Li, Y. e S. Gregory, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **38**:703-714.
- Libes, S., 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. John-Wiley & Sons, Estados Unidos da América, 734p.
- Lima, C. e C. Vale, 1980. Alguns dados físicos, químicos e bacteriológicos sobre a Ria Formosa. *Boletim INIP*, **3**:5-25.
- Loring, D., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal Marine Science*, **48**:101-115.
- Lovely, D., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews*, **259**-287
- Lovely, D. e E. Phillips, 1988. Manganese inhibition of microbial iron reduction in anaerobic sediments. *Geomicrobiology Journal*, **6**:145-155.
- Luther, G., J. Kostka, T. Church, B. Sulzberger e W. Stumm, 1992. Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively. *Marine Chemistry*, **40**:81-103.
- Mackin, J. e R. Aller, 1984. Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnology Oceanography*, **29**:250-257.
- Madureira, M., 1997. Biogeoquímica do enxofre em sedimentos de sapais. Efeitos na química do ferro e do manganês. Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 219p.
- Madureira, M., C. Vale e M. Gonçalves, 1997. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Marine Chemistry*, **58**:27-37.
- Magnusson, B., 1981. Determination of trace metals in natural waters by atomic absorption spectrometry. Tese de Doutoramento, University of Gothenburg, Suécia.
- Martin, J. e M. Whitfield, 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. *In: Trace Metals in Sea Water*, C. Wong, E. Boyle, K. Bruland, J. Burton e E. Goldberg, (eds), Plenum Press, Estados Unidos da América, 265- 296.
- Melo, J., 1990. Ria Formosa-Characterização Hidrográfica. Actas do Forum Autárquico sobre a Ilha de Faro, Portugal.
- Meyer, J., W. Davison, B. Sundby, J. Oris, D. Laurén, U. Forstner, J. Hong e D. Crosby, 1994. Synopsis of discussion: the effects of variable redox potentials, pH and light on bioavailability in dynamic water-sediment environments. *In: Bioavailability Physical, Chemical and Biological Interactions*, J. Hamelink, P. Landrum, H. Bergman e W. Benson (eds.), Lewis Publishers, Estados Unidos da América, 155-170.
- Monteiro, C., 1989. La faune ichtyologique de la lagune Ria Formosa (sud Portugal). Tese de Doutoramento, Université des Sciences et Techniques du Laguedoc, França, 219p.

- Morris, J., 1995. The mass balance of salt and water in intertidal sediments: results from North Inlet, South Carolina. *Estuaries*, **18**:556-567.
- Moses, C., D. Nordstrom, J. Herman e A. Mills, 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **51**:1561-1571.
- Musgrave, D. e W. Reeburgh, 1982. Density-driven interstitial water motion in sediments. *Nature*, **299**:331-334.
- Nealson, K. e D. Saffarini, 1994. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology and regulation. *Annual Reviews Microbiology*, **48**:311-343.
- Newton, A., 1995. The water quality of the Ria Formosa lagoon, Portugal. Tese de Doutoramento, University of Wales, País de Gales, 226p.
- Nichols, M. e G. Allen, 1981. Sedimentary process in coastal lagoons. *Proceedings Technology Paper Marine Science*, **33**:27-80.
- Nolting, R., M. Dalen e W. Helder, 1996. Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea. *Marine Chemistry*, **53**:285-299.
- NRCC, 1987. MESS-1, BCSS-1 and PACS-1 Marine Sediment Reference Material for Trace Metal and Other Constituents, Canadá.
- NRCC, 1990. NASS-3, Open Ocean Reference Material for Trace Metals, Canadá.
- NRCC, 1994. CASS-3, Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals, Canadá.
- Nunes, M., 1984. Contaminação bacteriana na Ria Formosa. Actas do 3º Congresso do Algarve, Portugal, **1**:459-468.
- Petersen, P. e B. Alloway, 1979. Cadmium in soils and vegetation. *In: The Chemistry, Biochemistry and Biology of Cadmium*, M. Webb (ed.), Elsevier, Holanda, 45-92.
- Petersen, W., K. Wallmann, L. Pinglin, F. Schroeder e H. Knauth, 1995. Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis process. *Marine Freshwater Research*, **46**:19-26.
- Phleger, F., 1969. Some general features of coastal lagoons. *In: Coastal Lagoons*, A. Castanares e F. Phleger (eds.), UNAM Publisher, México, 5-26.
- Postma, H., 1967. Sediment transport and sedimentation in the estuarine environment. *In: Estuaries*, G. Lauff (ed.), AAAS, Estados Unidos da América, 158-179.
- Rand, M., A. Greenberg e M. Taras, 1975. Standard Methods for the Determination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WPCF, Estados Unidos da América, 1193p.
- Rantala, R. e D. Loring, 1975. Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, **14**:117-120.
- Rantala, R. e D. Loring, 1977. A rapid determination of 10 elements in marine suspended matter by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, **16**:51-52.
- Reineck, H. e I. Singh, 1980. Depositional Sedimentary Environments, Spring-Verlag, Alemanha, 551p.
- Robbins, J. e J. Gustinis, 1976. A squeezer for efficient extraction of pore water from small volumes of anoxic sediment. *Limnology Oceanography*, **21**:905-909.
- Rocha, C., 1997a. Diagéne e transporte de nutrientes em sedimentos intertidais do estuário do Sado. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal. 125p.
- Rocha, C., 1997b. Rhythmic ammonium variation in intertidal sediments of the Sado estuary. *Limnology Oceanography* (em impressão).

- Serafim, M., 1993. Acumulação, distribuição e eliminação de alguns metais pela amêijoia *Ruditapes decussatus* Linné (1785). Relatório de Estágio de Licenciatura, Universidade do Algarve, Portugal.
- Shaw, T., J. Gieskes e R. Jahnke, 1990. Early diagenesis in different depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **54**:1233-1246.
- Shepard, F., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, **24**:151-158.
- Shum, K. e B. Sundby, 1996. Organic matter processing in continental shelf sediments-the subtidal pump revisited. *Marine Chemistry*, **53**:81-87.
- SPNRCN, 1989. Parque natural da Ria Formosa. Rui Cunha Fot. Aud., Lda.
- Sprung, M., 1994. Macrobenthic secondary production in the intertidal zone of the Ria Formosa-a lagoon in southern Portugal. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **38**:539-558.
- Stookey, L., 1970. Ferrozine-a new spectrophotometry reagent for iron. *Analytical Chemistry*, **42**:779-781.
- Stumm, W. e J. Morgan, 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, John Wiley & Sons, Canada, 1032p.
- Stumm, W., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley & Sons, Estados Unidos da América, 428p.
- Sunda, W. e S. Huntsman, 1994. Photoreduction of manganese oxides in seawater. *Marine Chemistry*, **46**:133-152.
- Sundby, B., 1994. Sediment-water exchange processes. In: Bioavailability Physical, Chemical and Biological Interactions, J. Hamelink, P. Landrum, H. Bergman e W. Benson (eds.), Lewis Publishers, Estados Unidos América, 143-153.
- Sundby, B., L. Anderson, P. Hall, A. Iverfeldt, M. van der Loeff and S. Westerlund, 1986. The effect of oxygen on the release of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **50**:1281-1288.
- Tessier, A., D. Fortin, N. Belzile, R. De Vitre e G. Leppard, 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**:387-404.
- Thamdrup, B., R. Glud e J. Hansen, 1994. Manganese oxidation and in situ manganese fluxes from a coastal sediment. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **58**:2563-2570.
- Ugolini, F. e H. Spaltenstein, 1992. Pedosphere. In: Global Biogeochemical Cycles, S. Butcher, R. Charlson, G. Orians e G. Wolfe (eds.), Academic Press, Inglaterra, 123-154.
- Ullman, W. e R. Aller, 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology Oceanography*, **27**:552-556.
- Vale, C., 1986. Distribuição de metais e matéria particulada em suspensão no sistema estuarino do Tejo. Dissertação de Investigador Auxiliar, INIP, Portugal, 183p.
- Vale C., A. Ferreira, C. Micaelo, M. Quintans, M. Caetano, E. Pereira, E. Ramalhosa, I. Gomes, D. Luz, T. Quental, R. Granja, e J. Santos, 1997. Nova Travessia Rodoviária sobre o Tejo em Lisboa-Monitorização da Qualidade da Água, Relatório IV, IPIMAR.
- Vale, C. e C. Cortesão, 1992. Níveis de metais na amêijoia *Ruditapes decussatus* da Ria Formosa. Actas do 1º Encontro sobre a Ria Formosa, Portugal.
- Vale C., M. Falcão e M. Caetano, Regeneration of phosphorus and ammonium in inter-tidal and sub-tidal sediments. *Marine Chemistry*, (submetido para publicação).

- Vale, C., F. Catarino, C. Cortesão e M. Caçador, 1990. Presence of metal rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the salt marshes of the Tagus estuary, Portugal. *Science Total Environment*, **97/98**:617-626.
- Vale, C., J. Hussenot, M. Falcão e J. Martin, 1992. Dawn-dusk chemical variations near the sediment-water interface of a clam-growth bank of Ria Formosa. *Boletim INIP*, 71-71h.
- Vale, C. e B. Sundby, 1998. The interactions between living organisms and metals in intertidal and subtidal sediments. *In: Metal Metabolism in Aquatic Environments*, W. Langstron e M. Bebianno (eds), Chapman & Hall, Inglaterra.
- Van Cappellen, P. e Y. Wang, 1995. Metal cycling in surface sediments: modeling the interplay of transport and reaction. *In: Metal Contaminated Aquatic Sediments*, H. Allen (ed.), Ann Arbor Press, Estados Unidos da América, 21-64.
- Van Cappellen, P. e Y. Wang, 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulphur, iron and manganese. *American Journal Science*, **296**:197-243.
- Velinsky, D., T. Wade, C. Schlegel e B. Presley, 1994. Tidal river sediments in the Washington, D.C. area. I Distribution and sources of trace metals. *Estuaries*, **17**:305-320.
- Wallmann, K., W. Petersen, C. Reiners e H. Gramm, 1996. Trace element diagenesis in polluted sediments of the river Elbe estuary. *In: Sediments and Toxic Substances*, W. Calomano e U. Forstner (eds), Springer-Verlag, Alemanha, 197-213.
- Widderlund, A., 1996. Early diagenetic remobilization of copper in near-shore marine sediments: a quantitative pore-water model. *Marine Chemistry*, **54**:41-53.
- Williams, P., 1985. Analyses: organic matter. *In: Practical Estuarine Chemistry*, P. Head (ed.), Cambridge University Press, Inglaterra, 160-200.
- Windom, H., S. Schropp, F. Calder, J. Ryan, R. Smith, L. Burney, F. Lewis e C. Rawlinson, 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science Technology*, **23**:314-320.
- Zar, J., 1996. *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall Inc., Inglaterra, 662p.
- Zhuang, Y., H. Allen e G. Fu, 1994. Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environmental Toxicology Chemistry*, **13**:717-724.

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Percentagem das fracções granulométricas estudadas (>2 mm, 1-2 mm, 0.5-1 mm, 250-500 µm, 125-250 µm, 63-125 µm e <63 µm) nas camadas de sedimento da estação QL.

Camada de sed. (cm)	Estação QL						
	>2mm	1-2 mm	0.5-1 mm	250-500 µm	125-250 µm	63-125 µm	<63µ m
0-0.5	10	25	13	7.4	6.4	3.2	35
0.5-1	9.9	21	12	7.8	6.6	3.7	39
1-1.5	2.9	15	11	9.3	8.5	4.3	49
1.5-2	1.1	14	10	9.3	8.5	4.1	53
2-2.5	1.6	10	8.5	9.5	9.3	4.1	57
2.5-3	5.6	11	9.4	10	9.1	3.9	51
3-3.5	1.5	13	10	11	9.5	4.0	51
3.5-4	3.1	12	11	11	9.7	4.2	49

Tabela A.2 - Percentagem das fracções granulométricas estudadas (>2 mm, 1-2 mm, 0.5-1 mm, 250-500 µm, 125-250 µm, 63-125 µm e <63 µm) nas camadas de sedimento da estação G.

Camada de sed. (cm)	Estação G						
	>2mm	1-2 mm	0.5-1 mm	250-500 µm	125-250 µm	63-125 µm	<63µ m
0-0.5	3.7	3.0	10	13	3.5	5.8	61
0.5-1	0.5	3.6	8.0	11	3.5	7.4	66
1-1.5	3.7	3.6	8.4	11	4.0	8.3	61
1.5-2	1.1	2.6	7.7	13	5.2	9.4	61
2-2.5	1.4	3.7	10	16	5.8	9.1	54
2.5-3	5.6	3.1	8.3	13	4.9	8.1	57
3-3.5	1.1	4.0	11	17	6.2	9.7	51
3.5-4	0.3	5.4	21	30	6.8	7.5	29

Tabela A.3 - Percentagem das fracções granulométricas estudadas (>2 mm, 1-2 mm, 0.5-1 mm, 250-500 µm, 125-250 µm, 63-125 µm e <63 µm) nas camadas de sedimento da estação R.

Camada de sed. (cm)	Estação R						
	>2mm	1-2 mm	0.5-1 mm	250-500 µm	125-250 µm	63-125 µm	<63µ m
0-0.5	0.8	1.3	5.6	9.3	14	15	54
0.5-1	0.6	1.0	5.0	9.4	13	13	58
1-1.5	2.1	0.8	3.8	9.6	8.2	8.5	67
1.5-2	1.4	0.7	5.1	12	8.6	8.2	64
2-2.5	0.1	0.6	3.5	7.4	6.5	6.9	75
2.5-3	1.0	1.0	4.9	9.1	10	10	64
3-3.5	1.7	2.0	9.3	13	15	13	46
3.5-4	2.4	2.2	9.4	16	17	15	38

Tabela A.4 - Percentagem das fracções granulométricas estudadas (>2 mm, 1-2 mm, 0.5-1 mm, 250-500 µm, 125-250 µm, 63-125 µm e <63 µm) nas camadas de sedimento da estação A.

Camada de sed. (cm)	Estação A						
	>2mm	1-2 mm	0.5-1 mm	250-500 µm	125-250 µm	63-125 µm	<63µ m
0-0.5	0.2	0.9	0.9	1.8	4.3	3.9	88
0.5-1	0.1	0.3	0.4	0.8	1.9	1.5	95
1-1.5	0.1	0.2	0.6	1.4	3.0	2.7	92
1.5-2	0.2	0.4	0.9	4.1	8.5	4.9	81
2-2.5	0.1	0.3	0.9	5.6	13	6.1	74
2.5-3	0.8	0.5	1.4	6.5	14	5.6	72
3-3.5	0.2	0.4	1.1	6.1	13	5.2	74
3.5-4	0.2	0.3	1.0	7.0	17	6.5	68

Tabela A.5 - Percentagem das fracções granulométricas estudadas (>2 mm, 1-2 mm, 0.5-1 mm, 250-500 µm, 125-250 µm, 63-125 µm e <63 µm) nas camadas de sedimento da estação EC.

Camada de sed. (cm)	Estação EC						
	>2mm	1-2 mm	0.5-1 mm	250-500 µm	125-250 µm	63-125 µm	<63µ m
0-0.5	4.1	3.6	1.7	2.6	2.9	3.1	82
0.5-1	1.4	1.1	1.4	3.2	2.5	2.4	88
1-1.5	1.1	1.0	1.7	4.2	3.0	2.0	87
1.5-2	1.4	1.0	1.8	4.4	3.2	2.2	86
2-2.5	5.0	1.5	1.7	4.1	3.0	2.7	82
2.5-3	1.4	1.0	1.3	3.5	2.5	2.3	88
3-3.5	1.1	1.0	1.7	4.2	3.4	2.6	86
3.5-4	0.4	0.9	1.3	3.2	2.4	1.8	90

Tabela A.6 - Teor de Al (%) nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Al (%)		
	G	R	A
15/04-26/05/92	5.8	6.7	6.3
26/05-01/07/92	6.2	6.2	4.7
01/07-17/08/92	5.7	6.6	3.8
17/08-26/10/92	6.7	5.7	4.8
26/10-11/12/92	6.0	6.3	6.6
11/12-08/01/93	7.7	7.3	6.6
08/01-25/02/93	5.3	6.9	7.6

Tabela A.7 - Teor de Al (%) nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Al (%)				
	QL	G	R	A	EC
SS	3.8	4.3	4.6	5.1	6.7
0-0.5	2.9	4.1	3.6	5.1	5.6
0.5-1	2.9	4.1	4.1	5.6	5.4
1-1.5	2.6	3.4	3.8	5.0	5.6
1.5-2	3.4	3.6	4.3	4.8	5.3
2-2.5	2.9	3.6	5.1	4.8	5.1
2.5-3	3.4	3.1	4.0	4.4	5.1
3-3.5	3.2	3.8	3.4	4.5	5.5
3.5-4	2.6	2.1	2.8	4.4	5.5

Tabela A.8 - Teor de Si (%) nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Si (%)		
	G	R	A
15/04-26/05/92	23	24	30
26/05-01/07/92	26	27	23
01/07-17/08/92	23	30	36
17/08-26/10/92	27	30	33
26/10-11/12/92	24	24	29
11/12-08/01/93	20	21	20
08/01-25/02/93	21	23	22

Tabela A.9 - Razões Si/Al nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Si/Al		
	G	R	A
15/04-26/05/92	3.9	3.6	4.7
26/05-01/07/92	4.2	4.4	5.0
01/07-17/08/92	4.1	4.5	9.3
17/08-26/10/92	4.0	5.2	7.0
26/10-11/12/92	4.0	3.8	4.3
11/12-08/01/93	2.6	2.9	3.0
08/01-25/02/93	4.0	3.3	2.8

Tabela A.10 - Teor de Si (%) nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Si (%)				
	QL	G	R	A	EC
SS	14	17	25	18	20
0-0.5	34	29	29	24	22
0.5-1	27	28	30	25	26
1-1.5	34	24	28	22	26
1.5-2	33	28	28	28	28
2-2.5	29	29	29	30	27
2.5-3	35	29	31	30	25
3-3.5	30	31	34	27	28
3.5-4	36	35	37	34	30

Tabela A.11 - Razões Si/Al nos sedimento superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Si/Al				
	QL	G	R	A	EC
SS	3.6	4.0	5.3	3.6	3.1
0-0.5	12	7.0	7.9	4.8	3.8
0.5-1	9.3	6.9	7.4	4.5	4.7
1-1.5	13	6.8	7.4	4.5	4.7
1.5-2	9.7	7.6	6.5	5.9	5.3
2-2.5	9.9	8.0	5.6	6.4	5.2
2.5-3	10	9.4	7.9	6.9	4.8
3-3.5	9.4	8.2	9.9	6.1	5.2
3.5-4	14	17	14	7.6	5.4

Tabela A.12 - Conteúdo em matéria orgânica - MO (%) nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	MO (%)		
	G	R	A
15/04-26/05/92	--	--	--
26/05-01/07/92	--	--	--
01/07-17/08/92	12	11	7
17/08-26/10/92	15	9	6
26/10-11/12/92	11	11	11
11/12-08/01/93	14	14	12
08/01-25/02/93	15	13	14

Tabela A.13 - Conteúdo em matéria orgânica - MO (%) nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	MO (%)				
	QL	G	R	A	EC
SS	--	--	--	--	--
0-0.5	3.3	8.2	4.6	11	13
0.5-1	4.0	6.6	6.0	12	12
1-1.5	3.6	6.7	4.7	10	11
1.5-2	3.9	6.1	4.8	10	12
2-2.5	4.0	6.7	7.2	7.9	12
2.5-3	3.7	6.4	5.5	8.0	12
3-3.5	3.8	4.1	3.2	8.5	12
3.5-4	2.5	2.9	2.4	7.1	12

Tabela A.14 - Concentração de Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	G	R	A
15/04-26/05/92	202	163	172
26/05-01/07/92	218	167	122
01/07-17/08/92	196	207	101
17/08-26/10/92	190	211	135
26/10-11/12/92	212	223	170
11/12-08/01/93	312	283	205
08/01-25/02/93	259	222	246

Tabela A.15 - Razões $\text{Mn}(10^{-4})/\text{Al}$ nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	$\text{Mn}(10^{-4})/\text{Al}$		
	G	R	A
15/04-26/05/92	35	24	27
26/05-01/07/92	35	27	26
01/07-17/08/92	35	31	26
17/08-26/10/92	28	37	28
26/10-11/12/92	35	35	26
11/12-08/01/93	41	39	31
08/01-25/02/93	48	32	32

Tabela A.16 - Concentração de Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				
	QL	G	R	A	EC
SS	267	195	304	315	287
0-0.5	102	113	104	235	175
0.5-1	122	121	131	184	184
1-1.5	77	122	149	167	209
1.5-2	103	113	131	122	184
2-2.5	94	131	130	102	174
2.5-3	121	122	158	156	130
3-3.5	94	122	122	131	193
3.5-4	104	77	86	85	194

Tabela A.17 - Razões Mn(10^{-4})/Al nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Mn(10^{-4})/Al				
	QL	G	R	A	EC
SS	71	45	65	62	43
0-0.5	35	27	29	46	31
0.5-1	42	30	32	33	34
1-1.5	30	35	39	34	38
1.5-2	30	31	31	25	35
2-2.5	32	36	25	22	34
2.5-3	35	39	40	35	25
3-3.5	29	32	35	29	35
3.5-4	40	37	31	19	35

Tabela A.18 - Teor de Fe (%) nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Fe (%)		
	G	R	A
15/04-26/05/92	2.9	2.9	3.0
26/05-01/07/92	2.6	2.5	2.3
01/07-17/08/92	2.5	2.9	1.6
17/08-26/10/92	3.3	2.6	2.0
26/10-11/12/92	3.0	3.2	3.1
11/12-08/01/93	3.8	3.5	3.0
08/01-25/02/93	2.7	3.0	3.4

Tabela A.19 - Razões Fe/Al nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Fe/Al		
	G	R	A
15/04-26/05/92	0.50	0.42	0.47
26/05-01/07/92	0.42	0.40	0.48
01/07-17/08/92	0.45	0.44	0.41
17/08-26/10/92	0.49	0.45	0.43
26/10-11/12/92	0.51	0.51	0.46
11/12-08/01/93	0.50	0.48	0.46
08/01-25/02/93	0.51	0.43	0.45

Tabela A.20 - Teor de Fe (%) nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Fe (%)				
	QL	G	R	A	EC
SS	2.6	3.2	3.3	3.9	3.6
0-0.5	1.7	2.3	2.2	3.6	3.8
0.5-1	1.6	2.6	2.4	4.1	3.9
1-1.5	1.4	2.1	2.5	3.5	3.9
1.5-2	1.9	2.1	2.7	3.2	3.7
2-2.5	1.9	2.4	3.2	3.0	4.0
2.5-3	2.0	1.8	2.5	2.9	4.0
3-3.5	2.0	1.9	2.0	3.1	3.8
3.5-4	1.4	0.89	1.4	2.8	4.0

Tabela A.21 - Razões Fe/Al nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Fe/Al				
	QL	G	R	A	EC
SS	0.68	0.74	0.71	0.78	0.55
0-0.5	0.58	0.56	0.61	0.71	0.67
0.5-1	0.55	0.62	0.59	0.72	0.72
1-1.5	0.56	0.62	0.67	0.71	0.70
1.5-2	0.56	0.58	0.63	0.67	0.70
2-2.5	0.64	0.65	0.63	0.63	0.78
2.5-3	0.58	0.57	0.63	0.66	0.77
3-3.5	0.60	0.51	0.57	0.70	0.69
3.5-4	0.56	0.43	0.49	0.63	0.72

Tabela A.22 - Concentração de Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	G	R	A
15/04-26/05/92	46	31	36
26/05-01/07/92	35	22	32
01/07-17/08/92	*	22	22
17/08-26/10/92	149	19	25
26/10-11/12/92	85	32	38
11/12-08/01/93	112	33	35
08/01-25/02/93	*	23	46

* Amostras contaminadas em Cu.

Tabela A.23 - Razões Cu(10^{-4})/Al nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Cu(10^{-4})/Al		
	G	R	A
15/04-26/05/92	7.8	4.7	5.7
26/05-01/07/92	5.6	3.7	6.9
01/07-17/08/92	+	3.3	5.7
17/08-26/10/92	22	3.4	5.2
26/10-11/12/92	14	5.0	5.8
11/12-08/01/93	15	4.5	5.4
08/01-25/02/93	+	3.3	6.1

+ Razões não calculadas

Tabela A.24 - Concentração de Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	QL	G	R	A	EC
SS	19	30	24	36	29
0-0.5	12	25	17	38	30
0.5-1	14	27	16	43	27
1-1.5	12	25	20	40	25
1.5-2	15	28	20	40	22
2-2.5	14	28	23	41	27
2.5-3	17	23	20	34	27
3-3.5	15	23	14	33	22
3.5-4	11	14	10	32	27

Tabela A.25 - Razões $\text{Cu}(10^{-4})/\text{Al}$ nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	$\text{Cu}(10^{-4})/\text{Al}$				
	QL	G	R	A	EC
SS	5.0	7.0	5.1	7.2	4.3
0-0.5	4.0	6.2	4.7	7.6	5.3
0.5-1	4.9	6.6	4.0	7.6	5.0
1-1.5	4.8	7.4	5.2	8.0	4.5
1.5-2	4.4	7.7	4.6	8.4	4.2
2-2.5	4.9	7.7	4.4	8.6	5.3
2.5-3	4.9	7.3	5.0	7.7	5.2
3-3.5	4.6	6.2	4.2	7.5	4.0
3.5-4	4.3	6.8	3.5	7.3	4.9

Tabela A.26 - Concentração de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	G	R	A
15/04-26/05/92	0.47	0.17	0.22
26/05-01/07/92	0.43	0.22	0.36
01/07-17/08/92	0.33	0.20	0.16
17/08-26/10/92	0.22	0.30	0.25
26/10-11/12/92	0.33	0.21	0.27
11/12-08/01/93	0.23	0.25	0.27
08/01-25/02/93	0.51	0.52	0.38

Tabela A.27 - Razões $\text{Cd}(10^{-4})/\text{Al}$ nas partículas em suspensão das estações G, R e A.

Período de tempo (dias)	$\text{Cd}(10^{-4})/\text{Al}$		
	G	R	A
15/04-26/05/92	0.080	0.025	0.036
26/05-01/07/92	0.069	0.036	0.077
01/07-17/08/92	0.058	0.030	0.041
17/08-26/10/92	0.034	0.053	0.053
26/10-11/12/92	0.055	0.034	0.041
11/12-08/01/93	0.030	0.035	0.041
08/01-25/02/93	0.096	0.076	0.050

Tabela A.28 - Concentração de Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				
	QL	G	R	A	EC
SS	0.092	0.15	0.11	0.20	0.22
0-0.5	0.089	0.19	0.074	0.25	0.19
0.5-1	0.081	0.18	0.069	0.26	0.19
1-1.5	0.095	0.15	0.083	0.28	0.18
1.5-2	0.12	0.21	0.087	0.28	0.18
2-2.5	0.11	0.21	0.087	0.28	0.17
2.5-3	0.13	0.17	0.064	0.26	0.20
3-3.5	0.094	0.22	0.045	0.31	0.16
3.5-4	0.072	0.088	0.078	0.28	0.17

Tabela A.29 - Razões Cd(10^{-4})/Al nos sedimentos superficiais (SS) e nas camadas de sedimento das estações QL, G, R, A e EC.

Camada de sed. (cm)	Cd(10^{-4})/Al				
	QL	G	R	A	EC
SS	0.024	0.035	0.023	0.040	0.032
0-0.5	0.031	0.046	0.020	0.050	0.034
0.5-1	0.028	0.045	0.017	0.046	0.034
1-1.5	0.037	0.043	0.022	0.057	0.032
1.5-2	0.035	0.057	0.020	0.059	0.033
2-2.5	0.039	0.057	0.017	0.059	0.034
2.5-3	0.039	0.054	0.016	0.059	0.039
3-3.5	0.029	0.057	0.013	0.069	0.029
3.5-4	0.028	0.042	0.028	0.063	0.032

APÊNDICE B

Tabela B.1 - Temperatura (°C) da camada superficial dos sedimentos das estações R, G, QL, EC e A nos meses estudados e valor médio e desvio padrão para cada data.

	Temperatura (°C)					$\bar{x} \pm \sigma$
	R	G	QL	EC	A	
Maio 1993	13	14	13	--	14	14 ± 0.5
Julho 1993	27	25	31	25	27	27 ± 2.2
Set. 1993	20	18	20	20	18	19 ± 1.0
Dez. 1993	14	12	8	14	11	12 ± 2.2
Março 1994	14	14	--	17	--	15 ± 1.4

Tabela B.2 - Valores de pH nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação R nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	pH				
	Estação R				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	7.5	--	6.9	--	7.1
0-0.5	7.1	7.1	6.8	8.1	6.9
0.5-1	7.0	7.1	6.9	8.1	6.9
1-1.5	7.1	7.1	6.8	8.0	6.9
1.5-2	--	7.0	7.0	--	6.9
2-2.5	--	7.0	6.9	7.9	6.8
2.5-3	--	6.9	7.0	7.9	7.0
3-3.5	--	7.0	7.2	--	7.0
3.5-4	--	7.2	7.1	--	7.1

Tabela B.3 - Valores de pH nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação G nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	pH				
	Estação G				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	7.1	--	7.2	8.3	7.5
0-0.5	7.3	6.9	7.0	7.6	7.0
0.5-1	7.1	7.2	7.0	7.8	7.0
1-1.5	7.1	6.9	7.0	7.7	7.0
1.5-2	--	7.2	7.1	7.8	7.1
2-2.5	--	7.3	7.1	7.8	7.0
2.5-3	--	7.4	7.1	7.9	6.8
3-3.5	--	7.5	7.1	7.9	6.7
3.5-4	--	7.4	7.1	8.0	6.7

Tabela B.4 - Valores de pH nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação QL nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	pH				
	Estação QL				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	7.6	--	7.3	--	6.9
0-0.5	7.3	7.2	7.2	8.0	6.8
0.5-1	7.2	7.1	7.2	8.0	6.9
1-1.5	7.2	7.1	7.2	8.1	7.1
1.5-2	--	7.2	7.1	--	7.3
2-2.5	--	7.1	7.2	8.2	7.2
2.5-3	--	7.1	7.2	7.7	7.2
3-3.5	--	7.2	7.2	7.8	7.2
3.5-4	--	7.2	7.2	7.0	7.2

Tabela B.5 - Valores de pH nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação EC nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	pH				
	Estação EC				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	8.2	--	7.1	8.0	7.2
0-0.5	6.9	6.7	7.1	7.6	6.4
0.5-1	6.7	6.8	7.1	7.5	6.7
1-1.5	6.5	7.0	7.0	7.5	6.8
1.5-2	--	7.1	7.0	8.0	6.9
2-2.5	--	7.1	6.9	7.6	6.9
2.5-3	--	7.1	7.1	7.8	6.9
3-3.5	--	7.2	7.1	7.8	6.9
3.5-4	--	7.1	7.1	7.9	7.0

Tabela B.6 - Valores de pH nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação A nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	pH				
	Estação A				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	8.6	7.4	7.9	7.9	--
0-0.5	6.9	7.4	7.0	7.6	7.5
0.5-1	7.1	7.4	7.1	7.6	7.4
1-1.5	7.2	7.4	7.2	7.6	7.4
1.5-2	--	7.1	7.2	7.7	7.6
2-2.5	--	7.2	7.4	7.8	7.5
2.5-3	--	7.3	7.4	7.8	7.6
3-3.5	--	7.3	7.5	7.8	--
3.5-4	--	7.1	7.5	7.8	7.5

Tabela B.7 - Valores de E_H (mV) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação R nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	E_H (mV)				
	Estação R				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	273	--	396	--	330
0-0.5	60	38	19	-116	130
0.5-1	2	13	7	-134	70
1-1.5	17	-27	-93	-163	65
1.5-2	--	43	-166	--	45
2-2.5	--	73	-142	-192	0
2.5-3	--	63	-118	-189	-60
3-3.5	--	88	-206	--	-80
3.5-4	--	23	-136	--	-110

Tabela B.8 - Valores de E_H (mV) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação G nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	E_H (mV)				
	Estação G				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	228	--	291	310	--
0-0.5	31	-209	-15	-73	-37
0.5-1	10	-157	-14	-135	-157
1-1.5	-14	-214	-142	-183	-97
1.5-2	--	-198	-160	-203	-127
2-2.5	--	-200	-139	-209	-157
2.5-3	--	-187	-185	-203	-167
3-3.5	--	-142	-185	-150	-167
3.5-4	--	-154	-185	-226	-157

Tabela B.9 - Valores de E_H (mV) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação QL nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	E_H (mV)				
	Estação QL				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	249	--	249	--	323
0-0.5	66	-85	108	-99	133
0.5-1	39	-59	37	-10	28
1-1.5	16	-39	-1	-173	33
1.5-2	--	-38	-21	-152	-17
2-2.5	--	-25	-61	-152	-52
2.5-3	--	-40	-76	-166	-77
3-3.5	--	-25	-62	-157	-67
3.5-4	--	-22	-38	-194	-82

Tabela B.10 - Valores de E_H (mV) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação EC nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	E_H (mV)				
	Estação EC				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	321	--	329	261	253
0-0.5	146	-41	61	-74	136
0.5-1	54	-101	8	-116	46
1-1.5	26	-166	-87	-155	38
1.5-2	--	-121	-150	-178	-2
2-2.5	--	-126	-153	-204	-2
2.5-3	--	-118	-145	-201	8
3-3.5	--	-101	-179	-192	-12
3.5-4	--	-116	-157	-162	-2

Tabela B.11 - Valores de E_H (mV) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação A nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	E_H (mV)				
	Estação A				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	321	--	408	309	--
0-0.5	192	6	115	-44	-84
0.5-1	143	-37	37	-160	-146
1-1.5	44	-114	-119	-199	-142
1.5-2	--	-185	-152	-137	-163
2-2.5	--	-132	-122	-184	-157
2.5-3	--	-169	-159	-203	--
3-3.5	--	-145	-152	-172	-174
3.5-4	--	-170	-167	-172	-174

Tabela B.12 - Concentração de Mn(II) (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação R nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Mn(II) (μM)				
	Estação R				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	3.4	3.1	1.2	0.3	1.2
0-0.5	85	58	33	36	22
0.5-1	36	32	14	12	11
1-1.5	12	27	7.8	5.8	5.5
1.5-2	--	15	6.6	2.8	4.9
2-2.5	--	10	5.0	5.2	3.6
2.5-3	--	12	4.4	2.8	2.4
3-3.5	--	12	3.4	1.2	2.7
3.5-4	--	7.7	3.4	--	1.8

Tabela B.13 - Concentração de Mn(II) (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação G nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Mn(II) (μM)				
	Estação G				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	4.9	2.3	0.9	0.3	--
0-0.5	8.8	3.5	23	4.6	6.1
0.5-1	3.9	2.7	4.4	1.2	2.1
1-1.5	4.4	2.3	2.8	1.2	2.7
1.5-2	--	2.3	2.2	0.9	2.1
2-2.5	--	1.9	1.6	0.9	1.2
2.5-3	--	2.7	1.6	0.9	1.2
3-3.5	--	2.3	2.2	0.3	1.8
3.5-4	--	2.3	1.6	0.6	1.8

Tabela B.14 - Concentração de Mn(II) (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação QL nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Mn(II) (μM)				
	Estação QL				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	19	1.9	0.9	0.3	2.7
0-0.5	44	33	30	76	37
0.5-1	19	18	21	23	12
1-1.5	9.2	14	20	16	7.0
1.5-2	--	11	17	14	6.7
2-2.5	--	8.8	12	11	6.4
2.5-3	--	7.7	8.4	15	7.3
3-3.5	--	11	12	10	9.1
3.5-4	--	9.6	13	9.8	9.4

Tabela B.15 - Concentração de Mn(II) (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação EC nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Mn(II) (μM)				
	Estação EC				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	3.4	2.7	2.2	0.9	1.8
0-0.5	28	17	11	21	8.2
0.5-1	7.3	6.5	4.4	9.8	3.3
1-1.5	6.3	6.1	2.8	3.4	2.4
1.5-2	--	3.8	2.2	2.8	1.8
2-2.5	--	3.5	1.9	2.8	1.8
2.5-3	--	3.5	1.9	3.1	2.4
3-3.5	--	3.5	1.2	3.7	1.5
3.5-4	--	3.5	1.6	4.3	1.8

Tabela B.16 - Concentração de Mn(II) (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação A nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Mn(II) (μM)				
	Estação A				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	2.9	3.1	2.2	0.3	--
0-0.5	44	16	49	20	9.1
0.5-1	31	8.1	11	5.2	3.3
1-1.5	20	5.0	4.7	3.7	3.3
1.5-2	--	3.8	3.7	0.9	2.4
2-2.5	--	3.8	2.5	1.5	2.4
2.5-3	--	3.8	3.1	0.9	3.3
3-3.5	--	3.8	2.5	0.6	3.0
3.5-4	--	3.5	2.2	1.5	2.7

Tabela B.17 - Concentração de Fe_{diss} (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação R nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Fe_{diss} (μM)				
	Estação R				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	7.9	12	4.8	2.5	6.3
0-0.5	31	57	140	46	71
0.5-1	163	63	124	41	118
1-1.5	293	177	112	43	66
1.5-2	--	70	128	61	41
2-2.5	--	13	69	74	35
2.5-3	--	42	101	36	19
3-3.5	--	25	36	20	23
3.5-4	--	27	51	--	34

Tabela B.18 - Concentração de Fe_{diss} (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação G nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Fe_{diss} (μM)				
	Estação G				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	7.9	15	2.4	2.5	--
0-0.5	37	12	31	13	31
0.5-1	29	13	39	23	26
1-1.5	40	12	23	28	7.2
1.5-2	--	12	14	20	8.1
2-2.5	--	11	16	28	9.9
2.5-3	--	11	11	13	13
3-3.5	--	10	10	15	13
3.5-4	--	12	10	10	9.0

Tabela B.19 - Concentração de Fe_{diss} (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação QL nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Fe_{diss} (μM)				
	Estação QL				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	12	11	3.2	5.1	5.4
0-0.5	12	49	19	7.6	14
0.5-1	51	67	226	399	95
1-1.5	98	168	177	508	70
1.5-2	--	69	169	508	55
2-2.5	--	45	50	340	75
2.5-3	--	36	13	127	64
3-3.5	--	60	25	81	57
3.5-4	--	21	14	191	54

Tabela B.20 - Concentração de Fe_{diss} (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação EC nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Fe_{diss} (μM)				
	Estação EC				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	16	15	3.2	7.6	5.4
0-0.5	20	54	108	10	3.1
0.5-1	136	72	19	61	43
1-1.5	86	48	76	41	14
1.5-2	--	29	14	28	13
2-2.5	--	21	31	20	13
2.5-3	--	26	13	13	16
3-3.5	--	14	14	25	9.0
3.5-4	--	15	14	15	8.1

Tabela B.21 - Concentração de Fe_{diss} (μM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação A nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Fe_{diss} (μM)				
	Estação A				
	Maio 1993	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	7.9	15	3.2	7.6	--
0-0.5	32	96	314	51	57
0.5-1	73	94	113	112	20
1-1.5	139	46	49	53	18
1.5-2	--	19	48	30	22
2-2.5	--	26	20	20	9.0
2.5-3	--	14	21	18	13
3-3.5	--	14	11	7.6	16
3.5-4	--	21	9.7	10	9.9

Tabela B.22 - Concentração de Mn(II) (μM) na água da maré que inunda o sedimento (AM) e na água intersticial dos sedimentos da estação A aos 0, 7, 20, 35 e 60 minutos de inundação.

Camada de sed. (cm)	Mn(II) (μM)				
	0 min.	7 min.	20 min.	35 min.	60 min.
AM	2.9	3.0	2.0	1.6	1.1
0-0.5	6.2	4.6	3.9	3.9	3.3
0.5-1	4.9	3.3	3.9	3.9	3.9
1-1.5	3.7	3.3	3.9	3.3	3.9
1.5-2	3.7	3.3	3.3	3.3	3.3
2-2.5	2.5	2.0	3.3	3.3	3.3
2.5-3	2.5	2.6	3.3	3.3	3.3

Tabela B.23 - Concentração de Fe(II) (μM) na água da maré que inunda o sedimento (AM) e na água intersticial dos sedimentos da estação A aos 0, 7, 20, 35 e 60 minutos de inundação.

Camada de sed. (cm)	Fe(II) (μM)				
	0 min.	7 min.	20 min.	35 min.	60 min.
AM	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
0-0.5	42	16	7.0	5.8	8.0
0.5-1	76	9.8	6.2	5.3	7.4
1-1.5	49	9.1	6.3	6.2	6.7
1.5-2	21	7.9	6.7	4.7	4.8
2-2.5	2.4	1.8	1.9	2.4	1.8
2.5-3	2.7	3.0	1.7	1.8	1.3

Tabela B.24 - Concentração de Fe_{diss} (μM) na água da maré que inunda o sedimento (AM) e na água intersticial dos sedimentos da estação A aos 0, 7, 20, 35 e 60 minutos de inundação.

Camada de sed. (cm)	Fe_{diss} (μM)				
	0 min.	7 min.	20 min.	35 min.	60 min.
AM	11	11	14	12	14
0-0.5	156	67	65	43	44
0.5-1	233	45	43	39	55
1-1.5	182	52	44	40	44
1.5-2	83	50	41	36	40
2-2.5	56	28	43	29	22
2.5-3	51	33	23	19	22

Tabela B.25 - Concentração de Fe(III) (μM), calculada pela diferença aritmética entre a concentração de Fe_{diss} ($[\text{Fe(II)}] + [\text{Fe(III)}]$) e a concentração de Fe(II), na água da maré que inunda o sedimento (AM) e na água intersticial dos sedimentos da estação A aos 0, 7, 20, 35 e 60 minutos de inundação

Camada de sed. (cm)	Fe(III) (μM)				
	0 min.	7 min.	20 min.	35 min.	60 min.
AM	11	11	13	12	14
0-0.5	114	52	58	37	36
0.5-1	157	36	36	33	48
1-1.5	132	43	38	34	37
1.5-2	62	42	35	31	36
2-2.5	54	26	41	27	20
2.5-3	48	30	22	17	21

APÊNDICE C

Tabela C.1 - Concentração de Cu (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação R nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cu (nM)			
	Estação R			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	114	124	63	17
0-0.5	21	115	53	18
0.5-1	52	47	110	82
1-1.5	16	<1.4	33	16
1.5-2	42	<1.4	9.8	19
2-2.5	42	27	128	5.9
2.5-3	44	25	--	43
3-3.5	15	<1.4	--	43
3.5-4	14	12	--	39

Tabela C.2 - Concentração de Cu (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação G nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cu (nM)			
	Estação G			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	29	<1.4	26	--
0-0.5	<1.4	113	3.9	34
0.5-1	6.7	7.9	<1.4	23
1-1.5	29	<1.4	120	107
1.5-2	<1.4	12	57	46
2-2.5	<1.4	<1.4	12	22
2.5-3	<1.4	<1.4	26	34
3-3.5	2.3	126	30	25
3.5-4	2.3	51	<1.4	29

Tabela C.3 - Concentração de Cu (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação QL nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cu (nM)			
	Estação QL			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	42	7.9	--	19
0-0.5	45	39	--	23
0.5-1	84	<1.4	--	36
1-1.5	125	<1.4	--	41
1.5-2	115	<1.4	--	36
2-2.5	193	8.8	--	77
2.5-3	81	142	--	212
3-3.5	468	142	--	56
3.5-4	122	37	--	56

Tabela C.4 - Concentração de Cu (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação EC nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cu (nM)			
	Estação EC			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	29	<1.4	--	25
0-0.5	34	73	--	50
0.5-1	67	<1.4	--	54
1-1.5	55	<1.4	--	46
1.5-2	89	<1.4	--	31
2-2.5	57	<1.4	--	49
2.5-3	42	<1.4	--	45
3-3.5	64	<1.4	--	34
3.5-4	31	154	--	36

Tabela C.5 - Concentração de Cu (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação A nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cu (nM)			
	Estação A			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	45	<1.4	<1.4	42
0-0.5	102	71	39	33
0.5-1	6.7	11	47	18
1-1.5	<1.4	<1.4	<1.4	23
1.5-2	6.7	44	<1.4	19
2-2.5	61	33	<1.4	9.6
2.5-3	8.9	4.7	16	12
3-3.5	65	29	--	29
3.5-4	29	15	7.9	80

Tabela C.6 - Concentração de Cd (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação R nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cd (nM)			
	Estação R			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	2.3	2.0	9.2	4.0
0-0.5	16	1.6	2.9	0.89
0.5-1	12	0.20	12	1.3
1-1.5	9.2	1.2	3.4	7.0
1.5-2	8.0	0.20	--	0.76
2-2.5	3.2	3.9	18	0.24
2.5-3	5.2	1.7	--	3.4
3-3.5	9.2	0.68	--	2.1
3.5-4	15	0.08	--	2.6

Tabela C.7 - Concentração de Cd (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação G nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cd (nM)			
	Estação G			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	20	0.9	1.3	--
0-0.5	3.0	2.4	1.4	0.73
0.5-1	24	1.1	0.50	0.73
1-1.5	13	1.1	2.1	11
1.5-2	2.6	1.9	6.4	2.2
2-2.5	1.7	0.62	3.0	0.57
2.5-3	24	1.5	7.1	1.40
3-3.5	28	0.32	8.1	0.41
3.5-4	18	0.85	6.3	1.3

Tabela C.8 - Concentração de Cd (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação QL nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cd (nM)			
	Estação QL			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	1.2	1.1	--	1.0
0-0.5	4.4	2.2	--	2.2
0.5-1	14	0.30	--	2.1
1-1.5	9.6	0.89	--	0.82
1.5-2	7.7	0.49	--	1.4
2-2.5	8.0	<0.06	--	1.6
2.5-3	6.7	2.8	--	1.9
3-3.5	31	2.8	--	0.89
3.5-4	8.6	0.53	--	1.5

Tabela C.9 - Concentração de Cd (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação EC nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cd (nM)			
	Estação EC			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	6.2	0.56	--	0.65
0-0.5	17	2.2	--	0.57
0.5-1	19	1.7	--	0.49
1-1.5	18	0.85	--	0.80
1.5-2	33	1.4	--	0.26
2-2.5	5.8	--	--	0.41
2.5-3	16	1.7	--	0.80
3-3.5	12	3.2	--	0.65
3.5-4	11	3.4	--	0.57

Tabela C.10 - Concentração de Cd (nM) nas águas sobrenadante (AS) e intersticial dos sedimentos da estação A nos meses estudados.

Camada de sed. (cm)	Cd (nM)			
	Estação A			
	Julho 1993	Setembro 1993	Dezembro 1993	Março 1994
AS	16	2.6	0.61	0.96
0-0.5	11	5.6	2.4	0.80
0.5-1	1.8	3.5	3.2	0.18
1-1.5	3.4	0.83	1.3	1.1
1.5-2	16	0.83	2.0	0.65
2-2.5	7.0	0.85	0.61	2.8
2.5-3	36	4.1	2.0	0.10
3-3.5	15	4.2	3.0	0.41
3.5-4	3.1	5.4	2.4	1.2

Tabela C.11 - Concentração de Cu (nM) na água da maré que inunda o sedimento (AM) e na água intersticial dos sedimentos da estação A aos 0, 9, 28, 48 e 70 minutos de inundação.

Camada de sed. (cm)	Cu (nM)				
	0 min.	9 min.	28 min.	48 min.	70 min.
AM	130	110	32	16	33
0-0.5	76	110	25	180	148
0.5-1	298	80	--	237	58
1-1.5	131	59	68	72	82
1.5-2	190	249	302	33	137
2-2.5	264	83	112	93	74
2.5-3	74	73	106	73	162

Tabela C.12 - Concentração de Cd (nM) na água da maré que inunda o sedimento (AM) e na água intersticial dos sedimentos da estação A aos 0, 9, 28, 48 e 70 minutos de inundação.

Camada de sed. (cm)	Cd (nM)				
	0 min.	9 min.	28 min.	48 min.	70 min.
AM	2.4	0.64	--	1.1	1.4
0-0.5	6.7	3.3	--	2.8	3.7
0.5-1	16	24	1.9	22	1.4
1-1.5	13	4.2	3.5	5.4	8.0
1.5-2	11	2.2	8.4	1.9	2.7
2-2.5	5.1	3.9	23	13	6.1
2.5-3	3.9	2.1	2.6	4.1	--

Tabela C.13 - Fluxos de Cd e de Cu através da interface sedimento-água (J_{Cu}^{int} e J_{Cd}^{int} ; $nmolm^{-2}d^{-1}$) e no interior do sedimento (J_{Cu}^{sed} e J_{Cd}^{sed} ; $nmolm^{-2}d^{-1}$) durante o estudo sazonal.

	J_{Cu}^{int}	J_{Cu}^{sed}	J_{Cd}^{int}	J_{Cd}^{sed}
	(nmolm ⁻² d ⁻¹)			
Julho 1993				
R	1691	199	-242	-29
G	494	-119	304	-124
QL	-60	-2109	-57	-130
EC	-99	174	-191	148
A	-1034	519	97	114
Setembro 1993				
R	130	313	6	-17
G	-1697	-570	-22	6
QL	-476	-606	-18	-13
EC	-1094	-695	-25	-6
A	-1061	274	-44	12
Dezembro 1993				
R	124	-446	79	-28
G	272	-448	-1	-16
A	-478	173	-22	5
Março 1994				
R	-13	270	43	26
QL	-51	266	-16	5
EC	-342	-76	1	-2
A	127	-210	2	11