



UNIVERSIDADE DO ALGARVE

Unidade de Ciências Exactas e Humanas

**UTILIZAÇÃO DE MODELOS DE
PROPAGAÇÃO EM COMUNICAÇÕES
ACÚSTICAS SUBMARINAS**

Antonio João Freitas Gomes da Silva
Licenciado em Engenharia Electrotécnica

**Dissertação para a obtenção do grau de Mestre
em Engenharia de Sistemas e Computação**

Faro 1998

UNIVERSIDADE DO ALGARVE
SERVIÇO DE DOCUMENTAÇÃO

17105199 26309/1
621.34
SIC 521

19V-LB

1

Dissertação realizada sob a orientação do
Prof. Doutor Sérgio Manuel Machado Jesus
Professor Associado da
Unidade de Ciências Exactas e Humanas da
Universidade do Algarve

Declaro sob compromisso de honra que a presente dissertação é original.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'António Z. Dreitsyornce', written in a cursive style.A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Sérgio Machado Jesus', written in a cursive style.

Para a Graça

AGRADECIMENTOS

Queria antes de mais agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Sérgio de Jesus, a disponibilidade constante, o apoio, as críticas, as sugestões e as conversas sem as quais a realização desta dissertação não teria sido possível.

À Área Departamental de Engenharia Eléctrica e Electrónica da Escola Superior de Tecnologia e à Unidade de Ciências Exactas e Humanas da Universidade do Algarve que criaram as condições para a concretização deste trabalho.

A todos os colegas e amigos que de uma forma desinteressada me proporcionaram o ambiente ideal para desenvolver este trabalho. Entre eles, não posso deixar de destacar o João Rodrigues e o Orlando Rodriguez que me desenrascaram sempre que lhes foi possível.

Porque as condições humanas são imprescindíveis não posso deixar de agradecer à minha família e em particular aos meus pais pelo estímulo e incentivo constante, aos meus irmãos que a distância não nos fez separar, e à Graça pela motivação e pela paciência demonstrada ao longo da realização deste trabalho.

A todos eles o meu obrigado.

ABSTRACT

Multipath and high temporal and spatial variability of the propagation environment causes severe signal degradation in shallow water acoustic digital communications. Among the many solutions that have been proposed most known are adaptive equalisation where cyclic training signals are used to adapt the equaliser to the variability of the acoustic channel. When the channel is rapidly changing, equaliser coefficients are frequently adapting and effective transmitting rate rapidly decreases. Another approach consists in using a priori information obtained from acoustic propagation models. These models can give a deterministic estimate of the true channel impulse response that can be used to detect de transmitted signals.

In practice, the use of deterministic acoustic models is mainly dependant of the accuracy of the input environmental parameters. As a first step, this paper presents an exhaustive study of the signal detection sensitivity to model parameters mismatch.

The scenario used is composed of a 100m depth water column with range dependent characteristics. The water column is located over a 10m thick sediment layer with variable properties. Source-receiver communication is made over a variable distance between 500 and 600m with the source near the bottom and the receiver near the surface. The communication signals are narrow band (1.5KHz) pulse amplitude modulated with a carrier frequency of 15KHz, and the detector is based on the Maximum-Likelihood Sequence Detector (MLSD).

The detection results obtained with the MLSD show that a range mismatch of 1m significantly decreases detection performance at usual transmitting signal-to-noise ratio while convergence zones are within 7m from the main detection peak. It was also found that a variation of several order of magnitude on sediment density can result in only a few percent of performance degradation.

SUMÁRIO

Os múltiplos caminhos e a grande variabilidade temporal e espacial do meio ambiente de propagação em águas pouco profundas provocam uma grande degradação dos sinais acústicos usados nas comunicações digitais. Entre as muitas soluções que têm sido propostas uma das mais conhecidas é a equalização adaptativa em que ciclicamente são usados sinais de treino para adaptar o equalizador à variabilidade do canal acústico. Quando o canal varia muito rapidamente, os coeficientes do equalizador têm de ser adaptados frequentemente e a taxa efectiva de transmissão decresce. Outra aproximação consiste em usar a informação obtida à priori pelos modelos de propagação acústica. Estes modelos podem fornecer uma estimativa determinística da verdadeira resposta impulsiva do canal, que pode ser usada para detectar os sinais transmitidos.

Na prática, a utilização dos modelos acústicos determinísticos è sobretudo dependente da precisão com que os parâmetros do meio ambiente são conhecidos. Como primeira aproximação, este trabalho apresenta um estudo exaustivo da sensibilidade da detecção à incerteza com que são conhecidos os parâmetros de entrada do modelo.

O cenário usado é composto por uma coluna de água de 100m de profundidade com características dependentes da distância. A coluna de água está localizada sobre um sedimento de 10m de espessura com propriedades variáveis. A comunicação entre a fonte e o receptor foi simulada para distâncias entre 500 e 600m, com a fonte perto do fundo e o receptor perto da superfície. Os sinais usados na comunicação são de banda estreita (1.5kHz) e a frequência da portadora é de 1.5kHz. O detector é baseado no detector de sequências de máxima verosimilhança (MLSD).

Os resultados da detecção obtidos com o MLSD mostram que erros de estimação da distância emissor receptor de 1m, provocam um decréscimo significativo do desempenho do detector, no entanto aparecem zonas de convergência de 7 em 7m em que o desempenho se assemelha ao do pico principal. Também foi verificado que uma variação das características do sedimento de algumas ordens de grandeza provoca numa degradação do desempenho relativamente baixa.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 O Estado da Arte | 6 |
| 2. OS MODELOS DE PROPAGAÇÃO ACÚSTICA SUBMARINA..... | 14 |
| 2.1 Breve Síntese do Processo de Propagação Acústica Submarina..... | 16 |
| 2.2 Propagação Acústica Submarina em Águas Pouco Profundas e os Modelos de Modos Normais..... | 25 |
| 2.2.1 Solução Modal | 26 |
| 2.2.2 Solução Modal com Perdas..... | 28 |
| 2.2.3 Modos Normais para Meios Ambientes Dependentes da Distância | 29 |
| 2.2.4 Resultados Obtidos com os Modelos de Modos Normais | 30 |
| 2.2.4.1 Perdas de Transmissão..... | 30 |
| 2.2.4.2 Resposta Impulsiva..... | 32 |
| 3. O SISTEMA DE COMUNICAÇÃO | 36 |
| 3.1. O Sistema de Comunicação PAM..... | 38 |
| 3.1.1 O Emissor..... | 39 |
| 3.1.2 O Canal | 43 |
| 3.1.3 O Receptor PAM Passa Banda..... | 44 |
| 3.1.4 Representação Discreta Equivalente | 48 |
| 3.2 O Detector | 48 |
| 3.2.1 O Detector de Sequências de Máxima Verosimilhança | 48 |
| 3.2.2 A Influência do Conhecimento do Canal na Detecção..... | 52 |
| 3.2.3 Probabilidade de Erro do Detector | 53 |
| 4. TESTES E RESULTADOS..... | 59 |
| 4.1 Testes Determinísticos..... | 65 |
| 4.1.1 Posição Relativa da Fonte e do Receptor | 65 |
| 4.1.1.1 Variação da Distância Entre a Fonte e o Receptor | 65 |
| 4.1.1.2 Profundidade da Fonte | 68 |
| 4.1.2 Perfil de Velocidade do Som na Água | 69 |
| 4.1.3 Sedimento..... | 73 |
| 4.1.4 Declive do Fundo | 75 |
| 4.2 Testes Aleatórios | 77 |
| 5. CONCLUSÕES | 84 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 89 |

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se assistido a um rápido aumento da pesquisa e desenvolvimento de sistemas de comunicação acústica submarina (UWA¹). Este crescente interesse aparece como fruto da necessidade, de uma comunicação submarina sem fios, eficiente, para satisfazer novas aplicações.

Até à alguns anos, estas aplicações eram exclusivamente militares, recentemente o interesse da indústria e da comunidade científica introduziu um novo leque de aplicações. Nestas novas aplicações destacam-se aquelas que requerem comunicações em tempo real e que por isso obrigam ao envio de grandes quantidades de informação em tempo útil, nomeadamente a comunicação com veículos autónomos submarinos, a implementação de redes locais de comunicação submarinas, a transmissão de imagens, a transmissão digital de voz e instrumentação remota.

Inicialmente, começaram por se reconverter as técnicas desenvolvidas para as comunicações via rádio, mas devido às severas condições de propagação encontradas nos canais acústicos submarinos, nomeadamente a propagação por múltiplos caminhos e a fraca relação sinal/ruído, estes sistemas revelaram uma taxa efectiva de transmissão relativamente baixa. A necessidade de implementar sistemas de comunicação de alto débito, levou ao aparecimento de novas soluções que fizeram das comunicações UWA um novo campo de aplicação da engenharia.

Estas novas soluções, foram acompanhadas de uma extensa investigação no campo das comunicações e da oceanografia, onde se destaca o desenvolvimento de modelos geoacústicos de propagação acústica submarina que são, em parte, o ponto de

¹ *Underwater acoustic.*

partida do trabalho que nos propomos realizar. Muitas técnicas têm sido propostas para aumentar a taxa de transmissão dos sistemas de comunicações acústica submarina e algumas delas serão sumariamente descritas na Sec. 1.1. Mas o Homem quer sempre ir mais longe e as novas aplicações propostas exigem novos desenvolvimentos. O conhecimento relativamente fraco do processo de propagação do som nos canais acústicos submarinos faz com que ainda esteja tudo em aberto, nestas condições a máxima performance que pode ser atingida nestes sistemas de comunicações ainda está longe de ser conhecida e todas as propostas são igualmente válidas.

Devido a condições de propagação do som muito diferentes os sistemas de comunicações podem distinguir-se entre os que operam em águas profundas e os que operam em águas pouco profundas. Neste trabalho iremos dedicar-nos aos de águas pouco profundas que são os mais influenciados pela propagação por múltiplos caminhos. Neste contexto a utilização da informação obtida à priori pelos modelos de propagação acústica submarina, pode ser um factor determinante na concepção de sistemas de comunicações eficientes. No entanto, a aplicação de tais sistemas tem como ponto de partida o conhecimento do meio ambiente, em que se processa a propagação do som. Neste trabalho, propomo-nos realizar o estudo da sensibilidade de um detéctor de máxima verosimilhança à precisão com que são conhecidos os parâmetros físicos do meio ambiente de um determinado canal de comunicação.

A solução que pretendemos estudar, tem como ponto de partida a utilização da informação obtida à priori, pelos modelos de propagação acústica submarina. Estes modelos podem calcular uma estimativa determinista da resposta impulsiva do canal

que pode depois ser usada para detectar os sinais transmitidos. Neste sentido os modelos de modos normais têm algumas vantagens sobre os outros tipos de modelos, nomeadamente, têm em conta as propriedades físicas da coluna de água e do fundo marinho, por forma a que o resultado com eles obtido seja semelhante, na medida do que é hoje tecnicamente possível, à performance real de um canal acústico submarino.

Na figura 1.1 está representado esquematicamente um sistema que utiliza a informação fornecida pelos modelos de propagação acústica para detectar uma trama de bits que foi enviada através de um canal submarino. A trama de bits é modulada no emissor e enviada através de um canal acústico com ruído aditivo para o receptor. Por outro lado, todas as tramas são enviadas para o receptor através de um modelo do canal acústico. Este modelo foi calculado computacionalmente, a partir das características físicas do canal acústico. No receptor usamos um detector de máxima verosimilhança para estimar qual das tramas de bits foi enviada através do canal real.

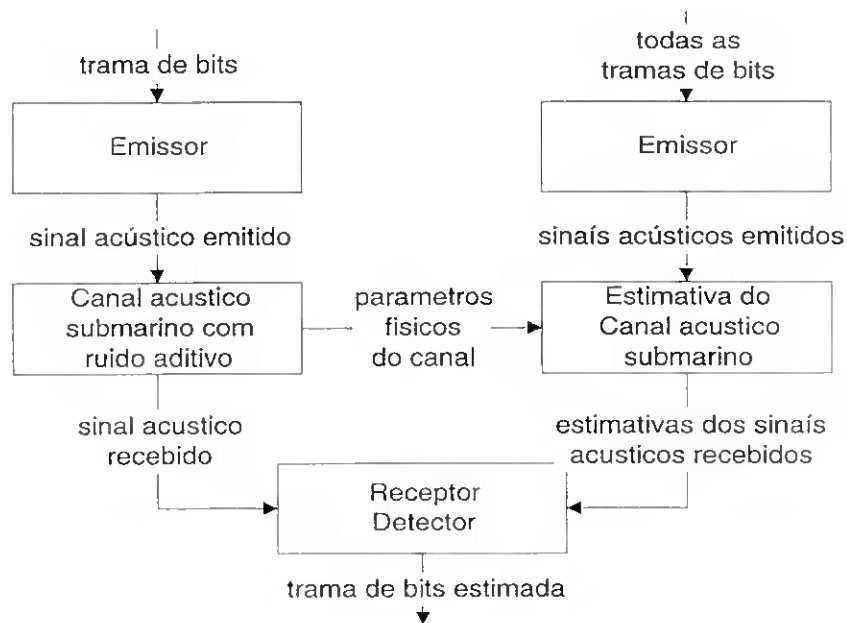


Fig. 1.1 : Sistema de comunicações que é usado um modelo de propagação acústica para calcular uma estimativa do canal acústico submarino..

Na prática, a utilização dos modelos acústicos deterministas está condicionada por dois aspectos:

- a precisão com que os parâmetros do meio ambiente são conhecidos e a sua influência no campo acústico;
- a variabilidade temporal da resposta impulsiva do canal.

Como primeira aproximação, este trabalho apresenta um estudo exaustivo sobre a sensibilidade da detecção de sinais, aos erros de estimação dos parâmetros físicos do canal acústico submarino de águas pouco profundas.

Os resultados obtidos com o detector de máxima verosimilhança, mostram que os erros determinísticos na estimação das propriedades físicas do canal, provocam uma degradação monótona da performance do detector, isto para valores relativamente baixos da relação sinal/ruído. Para grandes valores da relação sinal/ruído, a performance do detector mantém-se estável até um determinado valor do erro de estimação do parâmetro, decrescendo depois abruptamente. Verificamos também, que para grandes erros de estimação de alguns parâmetros, aparecem zonas de convergência em que a performance do detector se aproxima da performance ótima (obtida quando o erro de estimação dos parâmetros é nulo). Este efeito, é mais evidente quando consideramos os erros de estimação da distância entre a fonte e o receptor, no exemplo estudado verificamos que de 7 em 7m a performance é praticamente idêntica à performance ótima, para valores de relação sinal ruído maiores que 0dB. Em relação à variação da densidade do sedimento, verificamos que a detecção é mais prejudicada quando consideramos que o sedimento estimado é mais duro que o do canal.

Fizemos também uma análise para quando o erro de estimação das propriedades físicas do canal é aleatório, esta situação pode ser considerada semelhante às imprecisões nas medidas das características do meio ambiente. Os resultados mostraram o aparecimento de canais estimados com uma performance próxima da ótima e outros em que a performance do detector é nula, sendo que os primeiros são sempre em menor número que os segundos.

O aproveitamento da diversidade espacial do canais acústicos submarinos, fazendo o processamento coerente dos sinais que chegam a uma antena com vários captores, pareceu-nos ser uma boa solução quando analisamos os resultados para vários sensores colocados na vertical. No entanto as nossas expectativas saíram goradas pois, por um lado a diversidade espacial não é suficientemente grande para a estrutura do canal em causa, por outro a diferença entre os tempos de atraso na chegada dos sinais aos sensores é significativo para a distância horizontal emissor/receptor considerada (aproximadamente 500m).

Na próxima secção e nos capítulos seguintes vamos fazer uma descrição detalhada do estudo desenvolvido ao longo da realização desta dissertação, estando o trabalho estruturado da seguinte forma:

Na Sec. 1.1, vamos fazer uma breve síntese do estado da arte e das muitas soluções que têm sido propostas para tornar os sistemas de comunicações submarinos mais eficientes e realizáveis na prática.

No Cap. 2, vamos falar dos modelos de propagação acústica submarina, particularmente dos modelos de modos normais e apresentar alguns resultados que com eles se podem obter.

No Cap. 3, vamos descrever o modelo de comunicações digitais adoptado, e estudar a sua performance.

No Cap. 4, vamos descrever o modelo de testes adoptado, e apurar resultados para várias situações de imprecisão determinística e aleatória do conhecimento das características do meio ambiente.

No Cap. 5, vamos tirar algumas conclusões e apontar perspectivas de desenvolvimento futuro.

1.1 O Estado da Arte

Os múltiplos caminhos e os modelos de propagação

Os múltiplos caminhos seguidos pelos sinais acústicos, a grande variabilidade espaço-temporal do meio ambiente submarino seguidos do intenso ruído, são os principais responsáveis pela baixa performance dos sistemas de comunicações submarinos.

A estrutura dos múltiplos caminhos é dependente da estrutura física do canal, da localização do emissor e do receptor e da frequência de transmissão dos sinais. Esta estrutura pode ser entendida teoricamente pelos modelos de propagação do som. Nos canais horizontais existem dois mecanismos principais pelos quais se formam os múltiplos caminhos, a reflexão nas fronteiras e o encurvamento dos raios devido ao perfil de velocidade do som. Se a estrutura do canal for vertical, isto é, se o emissor e o receptor se encontrarem aproximadamente sobrepostos, os múltiplos caminhos serão essencialmente devido ao efeito de *backscattering* nas fronteiras.

A geometria dos múltiplos caminhos pode ser predita deterministicamente através dos modelos de propagação de acústica submarina. A teoria dos raios e a dos modos normais, desenvolvidas nas ref. [1] a [6], fornecem a base para a modelação da propagação. Existem no entanto modelos mais simples como o da ref. [7], em que a geometria dos múltiplos caminhos é obtida olhando à razão distância/profundidade do canal que determina o ângulo de incidência na chegada dos múltiplos caminhos e dos tempos de atraso entre eles. O modelo da ref. [8], divide os raios de chegada em diferentes grupos, o caminho directo, os caminhos que realizam a primeira e a última reflexão na superfície, os caminhos que realizam a primeira e a última reflexão no fundo, os caminhos que realizam a primeira reflexão na superfície e a última no fundo e finalmente aqueles que têm a primeira reflexão no fundo e a última na superfície, a cada um destes grupos são atribuídas diferentes propriedades de fase e de coeficientes de atenuação consoante o número de interações no fundo e na superfície. Para as reflexões na superfície estas propriedades são consideradas dependentes do estado do mar em relação à velocidade do vento. O tempo de chegada de cada um dos caminhos é calculado através do espaço percorrido. Em oposição aos dois últimos modelos referidos os modelos de raios e os de modos normais têm a vantagem de ter em conta o perfil da velocidade do som na coluna de água e além disso os de modos normais têm ainda em conta as propriedades do sedimento sobre o qual assenta a coluna de água, pelo que tendem a modelar mais correctamente os múltiplos caminhos seguidos.

Associado a cada um dos caminhos de propagação determinísticos, que podem ser modelados, existem flutuações aleatórias, que têm em conta a variabilidade temporal da resposta do canal. Algumas destas flutuações aleatórias podem ser modeladas estatisticamente. Estas flutuações incluem a difração na superfície devido à

agitação de superfície, às ondas internas e à imprecisão com que são conhecidas as características físicas do canal acústico. Apesar de existir um vasto conhecimento na modulação estatística, nomeadamente do efeito da ondulação na propagação do som, as implicações que este conhecimento pode ter na modelação de canais de comunicação e por isso na concepção dos sistemas de detecção, só recentemente recebeu maior atenção e diferentes aproximações podem ser encontradas nas refs. [8] a [11].

A influência dos múltiplos caminhos nos sistemas de comunicações digitais

Nos sistemas de comunicação digital os múltiplos caminhos dão origem ao aparecimento de interferência intersimbólica (ISI²) entre os símbolos enviados sequencialmente e a sua eliminação é um dos objectivos principais destes sistemas.

A implicação que a variabilidade no tempo dos múltiplos caminhos tem no projecto de sistemas de comunicações é dupla, uma vez que a ISI do sinal recebido depende do canal e da duração dos símbolos transmitidos. Por um lado, se utilizarmos símbolos de curta duração então um maior número de símbolos irá interferir com os símbolos adjacentes. Por outro lado, se a duração dos símbolos é menor então para transmitir o mesmo número de símbolos precisamos de mais tempo e por isso o canal irá variar mais durante a transmissão de uma trama com o mesmo número de símbolos. Isto encontra-se demonstrado na ref. [7] em que o aumento do número de bits transmitidos por segundo permite um aumento da performance de um equalizador adaptativo.

² *Inter symbol interference.*

O efeito combinado da propagação por múltiplos caminhos e da variabilidade do canal que provocam ISI e uma forte flutuação da fase do sinal levaram, no passado, ao desenvolvimento de sistemas baseados exclusivamente na detecção não coerente com baixas taxas de sinalização. Foi apenas recentemente que os métodos de detecção coerente começaram a ser implementados, levando a um aumento da performance dos sistemas.

Os sistemas de comunicações variam de acordo com a técnica usada para ultrapassar o efeito dos múltiplos caminhos e da variação de fase. Estas técnicas podem ser classificadas de acordo com o método de modulação/desmodulação utilizado e de acordo com a escolha do tipo de antenas e do método de equalização.

Sistemas baseados em modulação não coerente

Devido à rápida variação da fase da portadora nos sistemas de comunicações acústicas submarinos, a modulação não coerente foi até à algum tempo considerada como a única alternativa para os sistemas de comunicações a média e longa distância. A detecção não coerente elimina o problema da rápida variação de fase, mas não resolve o problema da ISI. Para ultrapassar este problema os sistemas não coerentes inserem tempos de guarda entre os sucessivos pulsos para assegurar que todas as replicas se esgotam antes da chegada do pulso seguinte. A inserção de tempos de espera resulta numa diminuição da taxa de transmissão. Além disso é necessário usar uma banda de guarda entre as frequências usadas e este requisito reduz ainda mais a eficiência espectral do sistema.

Um sistema para telemetria com modulação não coerente foi implementado na ref. [12]. Este sistema divide a banda de 20-30kHz em 16 subbandas e em cada uma

um sinal 4-FSK é transmitido. Assim, num total de 64 canais, 16 são usados simultaneamente para transmitir em paralelo 32 bits de informação. Foi experimentado para uma distância emissor receptor de 700 m num canal de águas pouco profundas, com uma probabilidade de erro da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} . O desempenho do sistema pode ser aumentado usando códigos correctores de erros que implicam uma redução da taxa de transmissão. Em [13], é proposta a utilização de modulação não coerente multiportadora para reduzir a complexidade do equalizador que normalmente exige no receptor um grande esforço computacional. Este sistema serve depois para implementar uma rede local centralizada, e é sugerida a sua aplicação em sistemas de transmissão de vídeo. Outro sistema [14] implementado com FSK está disponível comercialmente com uma taxa de transmissão de dados máxima de 1200bit/s. Apesar de estes sistemas terem uma baixa eficiência espectral, são uma boa solução para sistemas que requerem taxas de transmissão moderadas e grande robustez.

Sistemas baseados em modulação coerente

Com o objectivo de aumentar a eficiência espectral nos sistemas de comunicações UWA, nos últimos anos, a investigação centrou-se mais nas técnicas de modulação coerente tais como o PSK e o QPSK. Embora tenham sido testados com sucesso diversos sistemas baseados na modulação coerente, a maioria dos sistemas em tempo real foi implementado para aplicações em canais verticais ou a curtas distâncias, nos quais os múltiplos caminhos são reduzidos e a estabilidade de fase é boa.

O veículo autónomo submarino MARIUS [15] foi implementado para operar até 1km em ambiente de águas pouco profundas com uma frequência de portadora de aproximadamente 50kHz e uma taxa de dados de 100 a 500bit/s. Foi utilizada uma modulação PSK, e a ISI devida aos múltiplos caminhos é cancelada no receptor usando um equalizador digital adaptativo. Este sistema foi implementado com um DSP56002 [16] e em testes de mar foi-lhe estimada uma probabilidade de erro de aproximadamente de $2 \cdot 10^{-4}$ a 10^{-15} com uma taxa de transmissão de 120bits/s.

Para distâncias muito curtas, em que a banda usada pode ser superior a 100kHz, foi implementado o sistema da ref. [17], que opera a 60m de distância, e usa uma portadora de 1MHz e uma taxa de dados de 500kb/s. Este sistema é usado para comunicar com um robot que faz a manutenção de uma plataforma submarina. É usada uma modelação 16-QAM e tem uma probabilidade de erro de 10^{-4} a 10^{-7} , obtida com o auxílio de um equalizador linear.

Sistemas de comunicações que utilizam antenas

Para se conseguir atingir taxas de transmissão e distâncias maiores os sistemas mais sofisticados têm de permitir a existência de ISI no sinal de chegada ao receptor. Estes sistemas utilizam processamento de antenas e/ou equalização adaptativa para compensar a ISI. O processamento de antenas para a supressão dos múltiplos caminhos pode ser usado quer no emissor quer no receptor. Nas ref. [9][18], focam a utilização de arrays na transmissão que operam de forma a excitar apenas um único caminho de propagação. Neste exemplo não foi utilizado nenhum equalizador uma vez que se considerou que a variação do canal era tão rápida que não era passível de ser acompanhada. No receptor foi também utilizada uma antena com o objectivo de

corrigir algum erro de direcionalidade. Foi possível transmitir com este sistema 20kb/s com uma taxa de erro de 10^{-2} a 10^{-3} dependendo do comprimento do canal.

Um outro sistema de rejeição dos múltiplos caminhos, foi investigado nas ref. [19] a [21], usando um beamformer no receptor. Este sistema usa um algoritmo adaptativo para manter a direcionalidade correcta do beamformer. Para auxiliar a rejeição da ISI pelo beamformer foi utilizado um equalizador adaptativo. O sistema foi testado em águas pouco profundas a 10kb/s e a sua taxa de erro foi de 10^{-2} a 10^{-3} .

Uma outra forma de utilizar antenas no receptor é apresentada nas ref. [22] [23] [24] em que é aproveitada a diversidade dos sinais recebidos em cada um dos sensores da antena. Em vez de “olhar” numa direcção privilegiada, como o beamformer, este método observa o sinal que chega ao receptor através de diferentes canais, considerando que o efeito dos múltiplos caminhos é independente em cada um dos sensores e assim, os sinais de interferência serão incoerentes. Combinando coerentemente os sinais que chegam a cada um dos sensores, o resultado será um ganho do sinal desejado e uma atenuação dos sinais de interferência. Este sistema deve operar juntamente com um equalizador para eliminar alguma ISI residual. A sua grande vantagem sobre o beamformer é a de poder operar com qualquer número de sensores em qualquer tipo de canal. No sistema da ref. [24] foi possível reduzir a taxa de erro de $8.25 \cdot 10^{-2}$ num sensor para menos de $2.4 \cdot 10^{-4}$ quando foram usados 7 sensores numa comunicação a 50km.

A utilização de equalizadores nos sistemas de comunicações

Entre as muitas soluções propostas a equalização é aquela que mais tem sido adoptada para aumentar a performance dos sistemas de comunicações submarinos. Os

equalizadores adaptativos, em que ciclicamente é enviada uma trama de treino para adaptar o equalizador à variabilidade do canal, é uma das que apresenta melhores resultados. Mas quando as características do canal variam rapidamente a necessidade de enviar frequentemente a trama de treino aumenta, fazendo com que a taxa efectiva de transmissão decresça significativamente. O equalizador cego é uma solução computacionalmente mais leve do que a anterior mas não pode ser usada em condições de ISI muito severas, pelo que só é utilizado normalmente para apoiar outras soluções de eliminação da ISI; por exemplo na ref. [13] é usado para apoiar um sistema de modulação não coerente em que a maior parte da ISI é eliminada pelos tempos de guarda entre os símbolos; e na ref. [25] é usado conjuntamente com uma antena para implementar um sistema de múltiplos utilizadores que tem de eliminar a ISI e a interferência interutilizador.

Mais pormenores sobre o estado da arte podem ser encontrados na ref. [22], onde é realizada um extensiva análise de vários tópicos relacionados com as comunicações acústicas submarinas até 1996.

2. OS MODELOS DE PROPAGAÇÃO ACÚSTICA SUBMARINA

Neste capítulo iremos abordar, particularmente em águas pouco profundas, a forma como o meio ambiente afecta a propagação do som, a solução computacional encontrada pelos modelos de propagação acústica para simular a propagação do som, e por último analisar os resultados obtidos pelos modelos em termos de perdas de transmissão (TL¹) e de resposta impulsiva (RI) do canal.

É sabido que quando o som se desloca entre um emissor e um receptor num canal acústico submarino ele é fortemente afectado pelas características físicas do meio ambiente. Se o som representar um sinal digital, estas características atenuam-no, adiciona-lhe ruído e provocam interferência entre os símbolos digitais.

Pretende-se neste trabalho tratar da propagação do som num canal acústico submarino em águas pouco profundas tendo em conta as propriedades do meio ambiente. Para simplificar vamos considerar o canal acústico modelado como no caso da figura 2.1, extraída da ref. [1]. Nesta figura resumimos as características mais importantes do meio ambiente, que é constituído por três níveis distintos: a coluna de água com profundidade H_0 , um nível de sedimento com espessura H_1 , e um sub-fundo (crosta terrestre) com profundidade considerada infinita. A coluna de água é caracterizada pela velocidade do som $c_0(z)$ que pode variar arbitrariamente com a profundidade, pela densidade ρ_0 e pela atenuação volumétrica β_0 consideradas constantes com a profundidade. O nível de sedimento tem características análogas, uma velocidade do som $c_1(z)$ dependente da profundidade, uma densidade ρ_1 e uma

¹ *Transmission loss.*

atenuação volumétrica β_1 constantes com a profundidade. O sub-fundo é sólido com características independentes da profundidade além das propriedades que existiam nos níveis anteriores: velocidade compressional do som c_2 , densidade ρ_2 e atenuação compressional β_2 ; possui também propriedades transversais: velocidade transversal do som c_{2s} e atenuação transversal β_{2s} . A rugosidade da superfície, s_0 , e do fundo, s_1 , do mar afectam por dispersão a propagação do som neste meio ambiente e a sua influência está relacionada com a ordem de grandeza do comprimento de onda do sinal acústico utilizado.

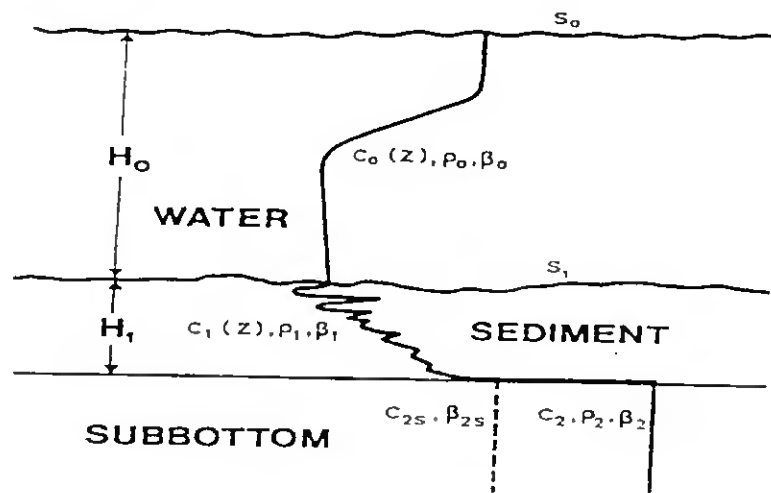


Figura 2.1 - Propriedades físicas do meio ambiente. (de [1])

Acabámos de sintetizar as principais propriedades do meio ambiente em que se propaga o sinal acústico. É importante salientar que, ao contrário do que está representado na figura o meio tem na prática uma natureza dependente da distância², pelo que todas as propriedades referidas anteriormente podem variar com a distância entre a fonte e o receptor.

² Utilizaremos por vezes o termo técnico "range dependent"

Para explicar a propagação do som no oceano, e as suas interações com o meio ambiente vamos primeiramente adoptar a aproximação de raios perpendiculares à frente de onda, por ser mais intuitiva. Esta aproximação é baseada no princípio de Huygen's e tal como na óptica não permite explicar fenómenos como a difração, nem é capaz de modelar, correctamente a interacção do som com as características geoacústicas do fundo marinho. Posteriormente iremos adoptar os modelos de modos normais para modelar a propagação do som em águas pouco profundas, pois estes modelos permitem utilizar as propriedades físicas do meio ambiente, descritas na fig. 2.1, para calcular o campo acústico provocado por uma fonte sonora desde que o receptor se encontre a uma certa distância³ da fonte.

2.1 Breve Síntese do Processo de Propagação Acústica Submarina.

A Equação de Onda

A propagação do som é o resultado do movimento das partículas de um determinado meio, gerado por uma fonte que vibra a uma determinada frequência. A vibração de uma partícula provoca a vibração das suas vizinhas através da pressão que exerce sobre elas. É por isso usual descrever a propagação acústica como a propagação de ondas de pressão. A equação de onda que descreve esta propagação pode ser derivada da hidrodinâmica (ver ref. [2]), no entanto é normal considerar-se uma aproximação linear desta,

$$\rho \nabla \cdot \left(\frac{1}{\rho} \nabla p \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0, \quad (2.1)$$

³ Maior que 5 vezes a profundidade da coluna de água.

onde ρ representa a densidade, p a pressão e

$$c^2 \equiv \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_S, \quad (2.2)$$

representa o quadrado da velocidade de propagação do som (S denota que a derivada parcial é calculada a entropia constante). Em (2.1), considerámos que a densidade e a velocidade do som são constantes no tempo. Se considerarmos que a densidade é constante no espaço a equação anterior pode ser substituída pela equação de onda *standard*

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0. \quad (2.3)$$

A solução da equação anterior, a uma certa distância da fonte, pode ser aproximada por uma onda plana

$$p(r,t) = e^{j(\omega t - kr)}, \quad (2.4)$$

em que $\omega = 2\pi f$ é a pulsação radial, $\vec{k} = (2\pi/\lambda)\vec{n}$ é o vector número de onda perpendicular à frente de onda e $\lambda = c/f$ é o comprimento de onda.

A velocidade do som

A velocidade do som na água do mar, está relacionada com a pressão estática, que é função da profundidade (z), da temperatura (T) e da salinidade (S), e é normalmente expressa através de uma função empírica destas três variáveis. Uma expressão simples, extraída da ref. [4], para esta dependência é

$$c = 1449.2 + 4.6T - 0.055T^2 + 0.00029T^3 + (1.3 - 0.01T)(S - 35) + 0.016z. \quad (2.6)$$

Por sua vez, os parâmetros que afectam a velocidade do som, são fortemente dependentes da estação do ano, das mudanças ao longo do dia e da posição geográfica como pode ser visto numa descrição mais pormenorizada na ref. [4].

O gradiente de variação da velocidade do som com a profundidade, é também responsável pela direcção com que as ondas planas se propagam, sendo particularmente importante em águas muito profundas em que este gradiente é responsável pelo aparecimento de zonas de convergência (focagem da energia) e zonas de sombra (onde não existe energia). Estes caminhos podem ser entendidos pela lei de Snell ,

$$\frac{\cos\theta(z)}{c(z)} = const , \quad (2.7)$$

que relaciona o ângulo do raio em relação à horizontal com a velocidade local do som.

Em águas pouco profundas a influência da lei de Snell no caminho seguido pelo sinal acústico, é dividida com as interacções dos raios com as fronteiras. Em águas pouco profundas o oceano comporta-se como um guia de ondas acústicas limitado superiormente pela superfície e inferiormente pelo fundo do mar.

Na fig. 2.2, da ref. [2], são mostrados alguns caminhos típicos do som na coluna de água. A equação (2.7) explica os caminhos arredondados (B, C, D), em águas profundas. O caminho 'E' é o típico em águas pouco profundas, em que os raios são canalizados num guia de ondas com reflexões múltiplas na superfície e no fundo do mar.

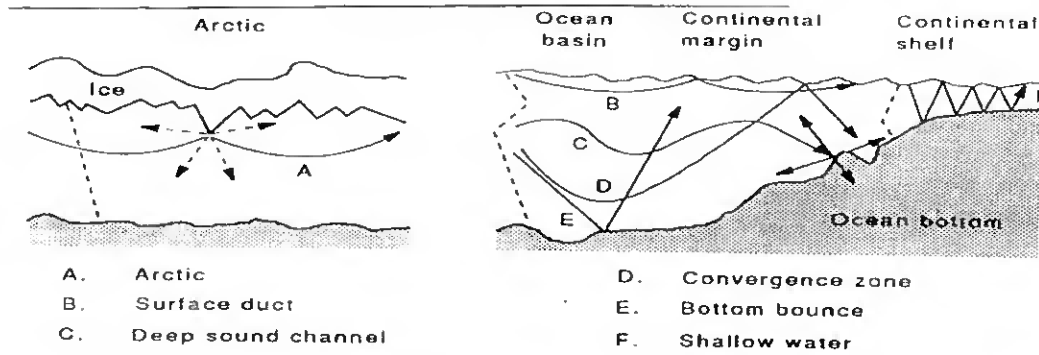


Figura 2.2 - Representação esquemática de vários tipos de caminhos de propagação do som no oceano. (de [2])

Apesar de a influência do perfil da velocidade do som em águas pouco profundas ser menos importante do que em águas profundas, ele não deixa de ser significativo. Como podemos ver na fig. 2.3, extraída da ref. [2], devido a um perfil da velocidade do som típico de verão, a energia acústica é essencialmente canalizada abaixo dos 40m.

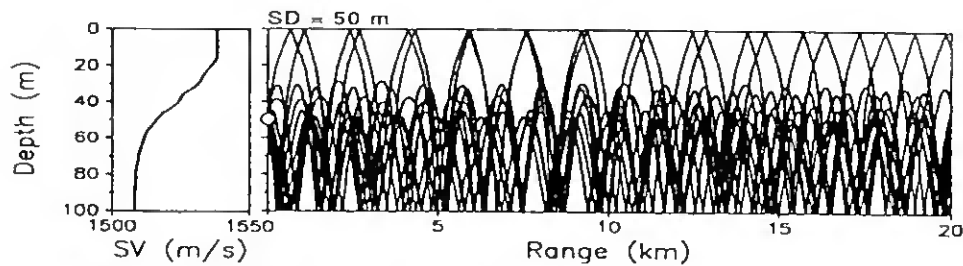


Figura 2.3 - Influência do perfil da velocidade do som e das fronteiras nos caminhos seguidos pela propagação do som. (de[2])

As Fronteiras

Outro aspecto importante da propagação do som, particularmente num guia de ondas, são as fronteiras superior e inferior. A superfície do mar é considerada horizontal, e quase um reflector perfeito (com coeficiente de reflexão -1). O fundo por outro lado é considerado uma fronteira com perdas e com uma forte variação da sua topografia. Ambas as fronteiras, têm rugosidade relativamente pequenas que

provocam espalhamento e atenuação do som. A estrutura do fundo do mar, depende da geologia local, mas em geral é composta por sedimentos estratificados em cima da crosta terrestre.

A importância do fundo do mar na propagação acústica submarina, depende de alguns factores, nomeadamente a posição relativa (distância) entre a fonte e o receptor, a frequência da fonte e a profundidade da coluna de água. Assim, as interações com o fundo marinho e o tratamento deste como um meio de propagação acústico estratificado e viscosoelástico, são mais importantes para comunicações a pequenas distâncias, baixas frequências e em águas pouco profundas.

Considerando que, cada um dos três níveis (coluna de água, sedimento e sub-fundo) apresentam velocidades constantes com a profundidade, podemos ver na fig. 2.4, cinco casos distintos de interação do som com as fronteiras, usando a aproximação de raios perpendiculares à frente de onda.

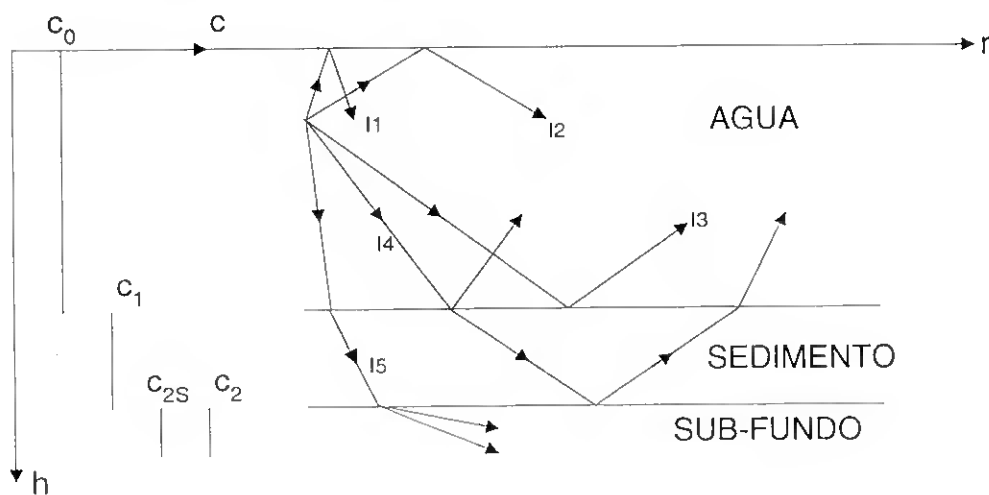


Figura 2.4 - Interação dos raios com as fronteiras.

Nos casos II e I2 temos a interação com a superfície e podemos verificar que devido ao facto de a velocidade do som no ar e a sua densidade serem muito pequenas

em relação à da água a superfície comporta-se como um reflector perfeito, independentemente do ângulo de incidência dos raios.

Nos casos I3, I4 e I5 estamos perante interacções com o fundo do mar. Em I3 o raio incide no fundo com um ângulo superior ao ângulo crítico, o que faz com que a reflexão seja total e por isso não existam perdas para o fundo. Em I4 o ângulo de incidência do raio é inferior ao ângulo crítico e a energia acústica é parcialmente transmitida para o fundo. No entanto esta energia, não é completamente perdida pois como o fundo é normalmente constituído por múltiplas camadas, e as reflexões nessas camadas, poderão trazer parte da energia para a água. Em I5 temos a situação em que o raio atravessa o sedimento e penetra no sub-fundo (rijo), onde se propaga por 2 processos distintos: um devido à velocidade compressional e outra devido à velocidade transversal.

Propriedades Físicas do Fundo

Para estudar a interacção do som com o fundo marinho, é importante conhecer as suas propriedades físicas, designadamente, a velocidade do som, a atenuação volumétrica, a densidade e a porosidade. O fundo marinho pode ser sedimento (quando a matéria não está consolidada) ou sólido (sub-fundo). Nos sedimentos a velocidade transversal é normalmente desprezível, devido à grande porosidade destes, no entanto devemos de ter em conta que com o aumento da espessura do sedimento a sua influência torna-se cada vez mais significativa, como podemos verificar na tabela 2.1 na coluna relativa à velocidade transversal, c_s . Nos sólidos as ondas propagam-se de forma compressional e transversal, devido à sua grande consolidação.



Na tabela 2.1, extraída da ref. [2], resumimos características geológicas típicas de alguns fundos marinhos, que nos serão úteis na construção dos modelos.

| Tipo de fundo | p (%) | ρ_b (g/cm ³) | c_p (m/s) | c_s (m/s) | α_p (dB/ λ_p) | α_s (dB/ λ_s) |
|---------------|-------|-------------------------------|-------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| argila | 70 | 1.5 | 1500 | <100 | 0.2 | 1.0 |
| lodo | 55 | 1.7 | 1575 | 80z ^{0.3} | 1.0 | 1.5 |
| areia | 45 | 1.9 | 1650 | 110z ^{0.3} | 0.8 | 2.5 |
| calhau | 35 | 2.0 | 1800 | 180z ^{0.3} | 0.6 | 1.5 |
| moraina | 25 | 2.1 | 1950 | 600 | 0.4 | 1.0 |
| argila | - | 2.2 | 2400 | 1000 | 0.2 | 0.5 |
| calcário | - | 2.4 | 3000 | 1500 | 0.1 | 0.2 |
| basalto | - | 2.7 | 5250 | 2500 | 0.1 | 0.2 |

$$c_w=1500\text{m/s}, \rho_w=1000\text{Kg/m}^3$$

Tabela 2.1 - Propriedades físicas de alguns fundos marinhos. (de [2])

Atenuação v.s. Frequência

No presente trabalho iremos restringir, o nosso estudo a frequências entre 1kHz e algumas dezenas de kHz's, por serem estas as de maior interesse, para as comunicações acústicas submarinas, nomeadamente frequências entre 1KHz e 100KHz (consideradas altas frequências), que em termos de comunicações têm um razoável compromisso entre a quantidade de informação transmitida e a atenuação do som pela água e pelo fundo do mar.

A atenuação do som pela água do mar, para estas frequências, é suficientemente pequena para que o som se propague a distâncias de interesse prático. é toda a via um efeito suficientemente importante a ter em conta na maioria das

aplicações. Na fig. 2.5, extraída da ref. [3], podemos ver o gráfico da atenuação do som na água do mar em função da frequência.

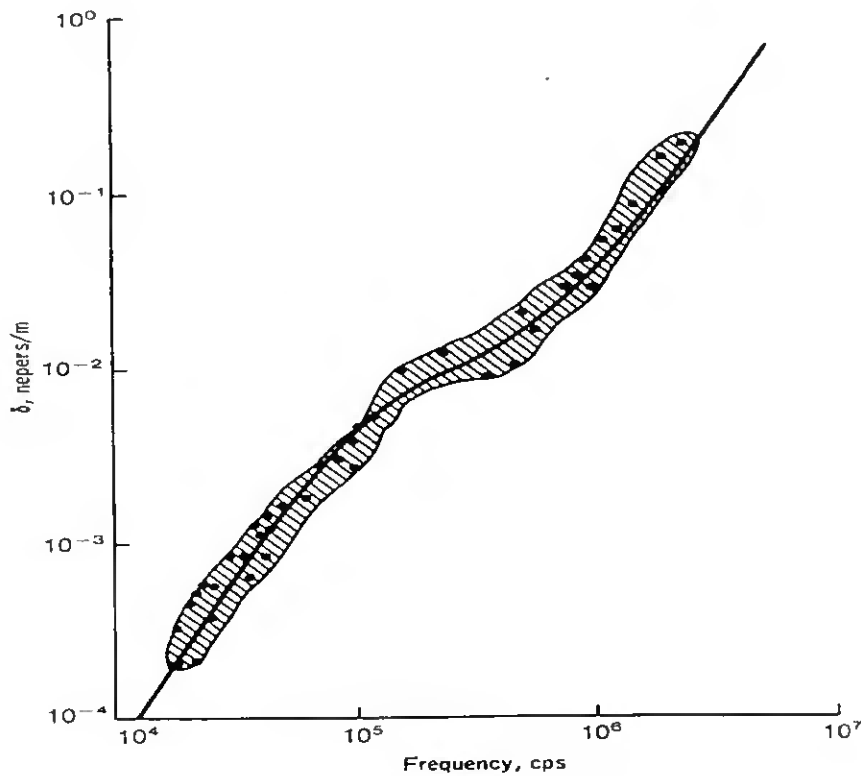


Fig. 2.5 - Atenuação do som na água em função da frequência. (de [3])

Às frequências pequenas e médias (de 1Hz a 1KHz) o som é essencialmente dispersado, e efectivamente atenuado pelas heterogeneidades aleatórias e pelas interações com o fundo do mar. A altas frequências são as propriedades da água e dos sais nela dissolvidos que mais contribuem para a atenuação do som.

A atenuação do som na água do mar, é essencialmente devido a dois fenómenos físicos: a absorção do som e a conseqüente conversão em calor, e a sua dispersão (*scattering*). Ambos são mecanismos de perdas, e no mar, é impossível distinguir os seus efeitos. É importante realçar que em águas pouco profundas quando comparamos a atenuação devida à água do mar com a atenuação sofrida por reflexões

múltiplas no fundo, a primeira pode ser em grande parte desprezada, isto é tanto mais verdade quanto menor for a frequência.

Ruído

Outro parâmetro acústico importante no meio marinho é o ruído. As causas que lhe dão origem são as mais diversas e podem ser provocadas pelo Homem (explosões, navios, actividades industriais, ...), ter a sua origem na natureza (terramotos, precipitação, bolhas de ar da rebentação ou do vento, agitação na superfície, vento, ...), ou ainda ter causas biológicas (animais marinhos,...). Estes efeitos, podem também ser intermitentes ou permanentes o que faz com que o ruído seja imprevisível. No entanto, na ref. [3], podemos encontrar um estudo que nos mostra o espectro do ruído, onde podemos verificar que a potência do ruído tende a decrescer com a frequência e segundo ref. [1] o ruído a altas frequências, as de maior interesse para nós, pode ser parametrizado com o estado do mar e com a força do vento. Esta afirmação é corroborada na ref. [3] ao referir os estudos de correlação entre o ruído, a velocidade do vento e a altura das ondas realizados em águas pouco profundas. Devido às suas múltiplas origens é normal considerar o ruído como branco e Gaussiano não correlado no espaço e no tempo. Estas características do ruído trazem várias vantagens quando pretendemos melhorar a relação sinal/ruído ou quando pretendemos extrair o sinal útil do sinal recebido numa antena.

2.2 Propagação Acústica Submarina em Águas Pouco Profundas e os Modelos de Modos Normais.

Os modelos de propagação acústica, têm por objectivo simular, em ambiente computacional, o fenómeno da propagação do som gerado por uma fonte num ambiente subaquático, o mais próximo possível da realidade.

A propagação do som no oceano é descrita matematicamente, como vimos anteriormente, pela equação de onda, cujos parâmetros e condições de fronteira são reveladoras do complexo ambiente marinho. A grande limitação dos modelos são as rápidas variações dos parâmetros que afectam a propagação do som.

Nesta secção, iremos descrever sumariamente a solução dos modelos de modos normais, abordando as suas aproximações à realidade, as suas vantagens e desvantagens e exemplificando com alguns resultados.

Os modelos de modos normais são particularmente eficazes em águas pouco profundas e nas comunicações a grandes distâncias ou seja quando o canal acústico se aproxima de um guia de ondas.

A distinção entre águas profundas e águas pouco profundas, segundo ref. [3] depende principalmente do parâmetro κh , em que h representa a profundidade da água e κ a projecção do vector número de onda na horizontal. É normal, considerar que se $\kappa h \leq 10$ estamos perante um caso de águas pouco profundas, que é típico encontrar em águas costeiras. Para altas frequências, sobre as quais se debruça o nosso estudo, aplica-se um critério empírico mais simples, em que são consideradas águas pouco profundas, as águas costeiras com profundidades menores que 200 metros.

Para distinguir entre “longa distância” e “curta distância” num guia de ondas pode usar-se o critério da ref. [4] em que se considera o valor $10h \tan \theta_c$ como a distância de transição para “longa distância”, em que θ_c representa o ângulo crítico. Para validar os resultados dos modelos de modos normais é normal considerar um critério empírico pelo qual os resultados são considerados válidos para distâncias superiores a 5 vezes a profundidade da coluna de água.

Em águas pouco profundas, além das propriedades, do volume de água também as propriedades do fundo e da superfície influenciam decisivamente a propagação do som. Isto acontece porque o som sofre reflexões múltiplas na superfície e no fundo até atingir o receptor. O que implica um conhecimento o mais preciso possível destas propriedades, de forma a que os modelos, possam prever o mais aproximadamente possível o campo acústico, isto é tanto mais verdade quanto maior for a distância entre a fonte e o receptor. Esta é também a razão da não utilização, dos modelos traçadores de raios em águas pouco profundas, pois não permitem uma correcta descrição do fundo marinho.

2.2.1 Solução Modal

A solução modal aplica-se à equação de Helmholtz ou equação de onda reduzida

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \rho(z) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\rho(z)} \frac{\partial p}{\partial z} \right) + \frac{\omega^2}{c^2(z)} p = \frac{\delta(z - z_s) \delta(r)}{2\pi r} \quad (2.8)$$

que é a equação de onda, quando consideramos uma fonte pontual isotrópica e monocromática. Esta equação pode ser resolvida, pelo método da separação de

variáveis, $p(r, z) = Z(z)R(r)$, e após aplicação das condições de fronteira obtém-se a equação modal

$$\begin{aligned} \rho(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\rho(z)} \frac{dZ(z)}{dz} \right) + \left(\frac{\omega^2}{c^2(z)} - k^2 \right) Z(z) &= 0 \\ Z(0) &= 0 \\ \frac{dZ}{dz}(H_0) &= 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

em que k^2 é a constante de separação. A solução da equação modal é dada aproximadamente por

$$p(r, z) \approx \frac{i}{\rho(z_s) \sqrt{8\pi r}} e^{-i\pi/4} \sum_{m=1}^M Z_m(z_s) Z_m(z) \frac{e^{ik_m r}}{\sqrt{k_m}}, \quad (2.10)$$

que é válida, a uma certa distância da fonte e cuja dedução pode ser vista na ref. [4].

A equação (2.9) tem um número infinito de soluções (modos) que são caracterizados por uma função $Z_m(z)$ que representa a forma (amplitude) dos modos e por uma constante horizontal de propagação, k_m . As funções $Z_m(z)$ e as constantes k_m^2 são as funções próprias e os respectivos valores próprios da função modal.

O número de modos discretos (aqueles que se propagam) é finito, e o seu número depende em geral da frequência da fonte e dos parâmetros do meio ambiente. Se estivermos na presença de um caso em que a velocidade do som, varia com a profundidade, é normal calcular o seu número como a parte inteira da fórmula empírica

$$M = \left\lceil \frac{2Hf}{\bar{c}_w} \frac{\ln \left(\sqrt{1 - \frac{\bar{c}_w}{c_B}} + 1 \right)}{\ln 2} + 0.5 \right\rceil, \quad (2.11)$$

extraída da ref. [1], em que \bar{c}_w é a média das velocidades da água e do sedimento, c_B é a velocidade do som no sub-fundo (constante), H é a soma da profundidade da água e da espessura do sedimento e f a frequência da fonte. Fazendo $M = 1$ na equação (2.11) podemos derivar uma frequência de corte f_c abaixo da qual não existem modos discretos

$$f_c = \frac{\bar{c}_w \ln 2}{4H \ln \left(\sqrt{1 - \frac{\bar{c}_w}{c_B}} + 1 \right)}, \quad (2.12)$$

2.2.2 Solução Modal com Perdas

As perdas de transmissão podem ser causadas por absorção/amortecimento do som ou por dispersão nas fronteiras ou interfaces.

A primeira é incluída na solução modal adicionando uma parte imaginária à velocidade do som, ou seja

$$c(z) = c_r(z) + ic_i(z), \quad (2.13)$$

com

$$c_i = \frac{\alpha |c|^2}{\omega} 8.69, \quad (2.14)$$

em que α representa o coeficiente de atenuação em dB/m. Para a água o coeficiente de atenuação, depende da frequência e pode ser calculado aproximadamente pela fórmula de Thorpe

$$\alpha = \frac{40f^2}{4100 + f^2} + \frac{0.1f^2}{1 + f^2}. \quad (2.15)$$

A atenuação nos sedimentos, normalmente é obtida empiricamente e pode ser vista para alguns tipos de sedimentos na tabela 2.1.

A segunda causa de perdas referida é a dispersão nas fronteiras, normalmente, caracterizada pelo valor eficaz (RMS⁴) da rugosidade da interface e é incluída nos mecanismos de perdas por alteração das condições de fronteira. A sua utilização está limitada a valores não muito grandes do produto $\gamma\sigma$, em que γ representa o número de onda vertical e σ a rugosidade RMS da interface.

Ambos os mecanismos de perdas referidos fazem com que os valores próprios (números de onda) se tornem complexos, em que a parte imaginária é responsável pelo enfraquecimento dos modos o que implica uma diminuição da pressão acústica.

2.2.3 Modos Normais para Meios Ambientes Dependentes da Distância

A solução de modos normais, foi desenvolvida para ambientes *range independent*⁵. Para o caso *range dependent*, divide-se o meio ambiente em segmentos (fatias) e considera-se que as características de cada um desses segmentos são *range dependent*. A solução *range independent* é obtida usando a solução de modos normais, em cada um dos segmentos e acoplando os modos nas respectivas interfaces. A aproximação “modos acoplados”⁶ apresentada na ref. [2], é muito precisa mas computacionalmente muito dispendiosa, pelo que outras soluções menos precisas, tais como “modos acoplados numa direcção” e “aproximação adiabática”, são normalmente utilizadas.

⁴ Root mean square

⁵ Utilizamos os termos *range dependent* e *independent* por serem tecnicamente mais correctos

⁶ “coupled mode”

2.2.4 Resultados Obtidos com os Modelos de Modos Normais

2.2.4.1 Perdas de Transmissão

Normalmente, os resultados obtidos para o campo de pressão acústica, originado por uma fonte monocromática, em função da distância à fonte e da profundidade são expressos em termos de TL que é definida pela equação

$$TL(r, z) = -20 \log \left| \frac{p(r, z)}{p^o(r=1)} \right|. \quad (2.16)$$

Este resultado pode ser expresso somando coerentemente os modos

$$TL^{Coh} \approx -20 \log \left| \frac{1}{\rho(z_s)} \sqrt{\frac{2\pi}{r}} \sum_{m=1}^M Z_m(z_s) Z_m(z) \frac{e^{ik_m r}}{\sqrt{k_m}} \right|, \quad (2.17)$$

ou através de uma soma incoerente destes,

$$TL^{Inc} \approx -20 \log \frac{1}{\rho(z_s)} \sqrt{\frac{2\pi}{r}} \sqrt{\sum_{m=1}^M \left| \frac{Z_m(z_s) Z_m(z)}{\sqrt{k_m}} \right|}. \quad (2.18)$$

Apenas, os resultados obtidos com a soma coerente dos modos, são uma representação determinista do campo acústico, gerado por uma fonte pontual. Por outro lado, adicionando os modos incoerentemente, obtemos uma média da intensidade do campo acústico. A TL incoerente, é por vezes mais apropriada para águas pouco profundas, uma vez que neste ambiente os modos interagem frequentemente com o fundo, cujas características raramente são conhecidas com precisão, pelo que os resultados determinísticos, obtidos pela soma coerente dos modos não é fisicamente a mais correcta.

A título de exemplo apresentamos nas figuras 2.6 e 2.7 os resultados de TL incoerente obtidos num meio ambiente análogo, com um perfil de velocidade típico de

verão (ver fig. 2.3), para baixas e altas frequências respectivamente. Este caso é típico em águas costeiras, em que a coluna de água é mais profunda junto à fonte e o som se propaga para águas menos profundas⁷, trata-se por isso de um caso *range dependent* e nele podemos verificar que:

- as frequências mais baixas perdem-se mais facilmente para o fundo do mar;
- o perfil do som na coluna de água afecta muito mais as altas frequências, pois cria-se um guia de ondas a baixo dos 40m, tal como foi visto na fig. 2.3 ;
- apesar de a atenuação do som aumentar exponencialmente com a frequência, a 1,8Km não se nota grande diferença, em termos de TL, entre um caso e outro, isto deve-se ao facto de que a altas frequências o guia de ondas ter um comportamento mais próximo do ideal, não deixando que a energia acústica se perca para o fundo.

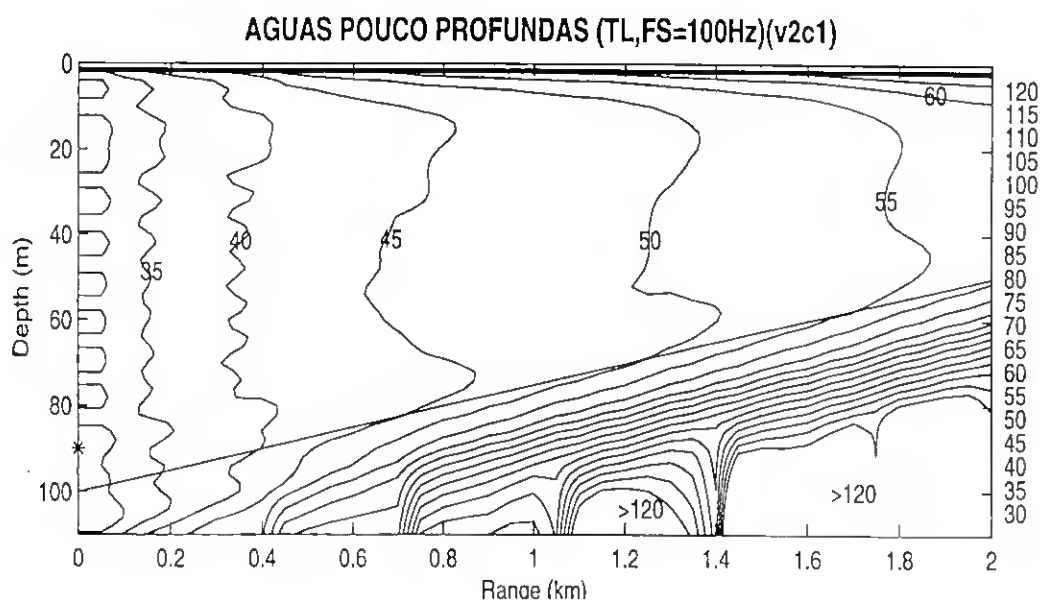


Figura 2.6 - Perdas de transmissão do som na água em águas pouco profundas, para baixas frequências.

⁷ Este caso é conhecido por *up-slope*.

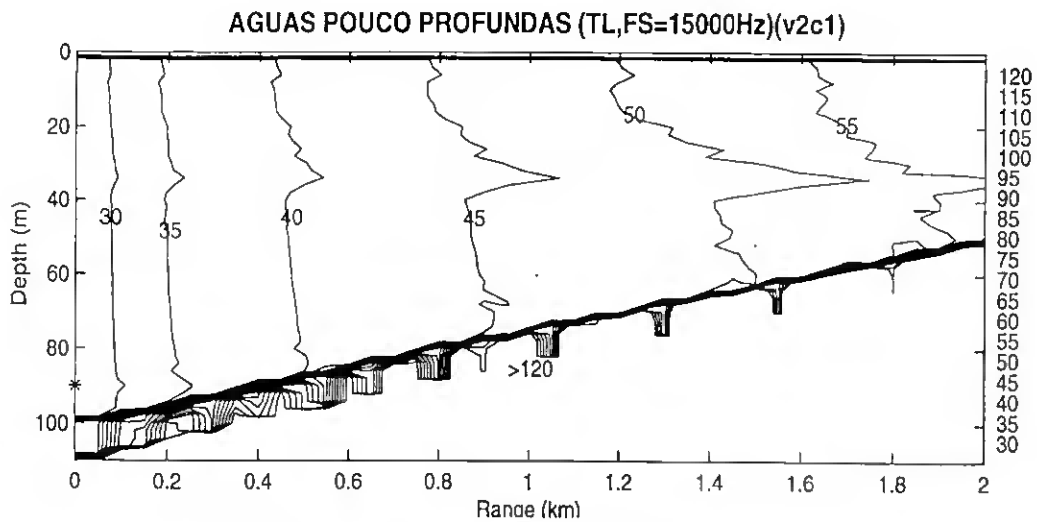


Figura 2.7 - Perdas de transmissão do som na água em águas pouco profundas, para altas frequências.

2.2.4.2 Resposta Impulsiva

As comunicações acústicas submarinas, consistem em medir no receptor o sinal devido a uma fonte, nesta comunicação ponto a ponto o oceano pode ser considerado como um filtro aproximadamente linear e num determinado instante pode ser caracterizado pela sua resposta impulsional (RI).

Normalmente interessa-nos saber a RI de um canal (filtro) acústico submarino numa determinada banda (estreita), na qual pretendemos fazer a nossa comunicação. Para tal podemos utilizar os modelos de modos normais calculando a sua resposta a sucessivas ondas monocromáticas de frequência $\omega_n = \omega_1 + n\Delta\omega$, como podemos observar na fig. 2.8. Obtendo assim, por síntese de Fourier, a resposta em frequência do canal.

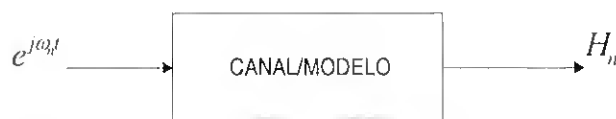


Figura 2.8 - Síntese de Fourier com um modelo de propagação acústica.

O principal condicionalismo deste método é introduzido pela resolução de frequência $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$, que implica o aparecimento de uma janela temporal $\Delta t = 1/\Delta f$. Se esta janela não for suficientemente grande a RI obtida irá sofrer de *aliasing* no tempo, este problema só poderá ser detectado por observação da RI obtida. Quando ocorre este problema de *aliasing* temporal, a única forma de o resolver é fazer correr novamente o modelo para um $\Delta\omega$ menor.

A análise da RI para diferentes condições do meio ambiente é reveladora da influência das características do meio na alteração das condições de propagação. Na fig. 2.9 podemos ver que a RI é constituída por uma impulso principal seguido de outros impulsos secundários que são os responsáveis pelo fenómeno da interferência intersimbólica (ISI). Estas réplicas são devidas aos múltiplos caminhos seguidos pelo som para atingir o receptor. Comparando as fig. 2.9 e 2.10, podemos ver que devido a um progressivo endurecimento do sedimento os picos secundários se tornam mais importantes em relação ao principal o que leva a um agravamento da ISI. Isto deve-se ao facto de que o endurecimento do sedimento permite que a propagação através do sedimento se faça com menor atenuação. Por sua vez, na fig. 2.11, podemos ver que o aumento da distância entre a fonte e o receptor também leva a que a ISI se agrave.

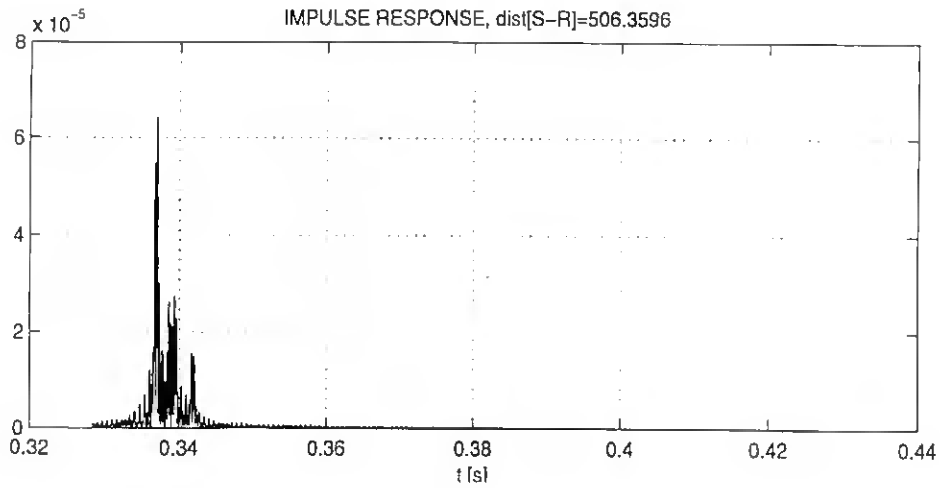


Figura 2.9 - Resposta impulsiva de um canal acústico submarino em águas pouco profunda. Com perfil de velocidade típico de verão, sedimento de lodo e distância fonte receptor de 500m.

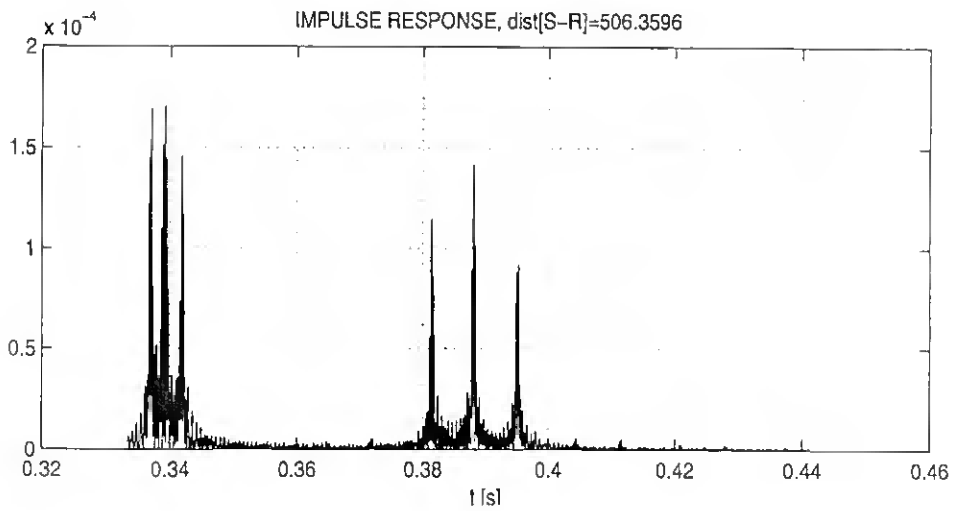


Figura 2.10 - Resposta impulsiva de um canal acústico submarino em águas pouco profunda. Com perfil de velocidade típico de verão, sedimento de moraina e distância fonte receptor de 500m.

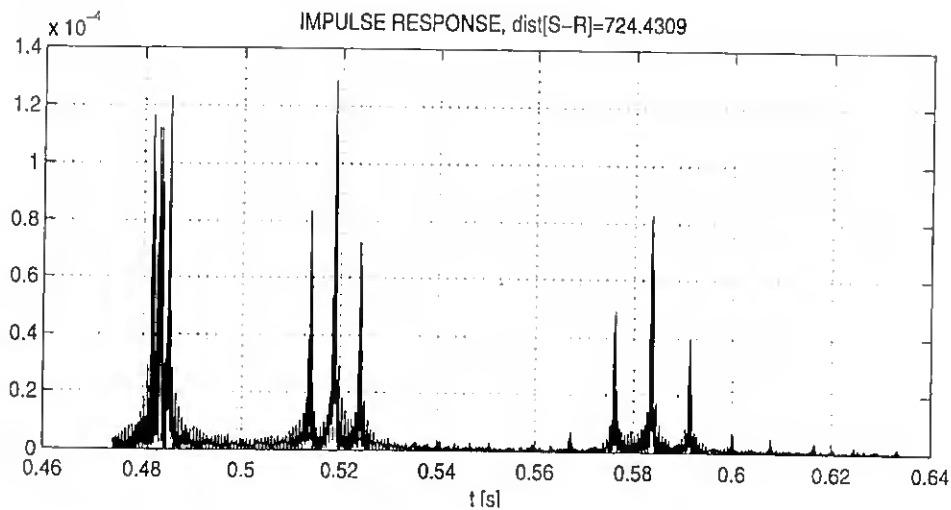


Figura 2.11 - Resposta impulsiva de um canal acústico submarino em águas pouco profunda. Com perfil de velocidade típico de verão, sedimento de moraina e distância fonte receptor de 750m.

Estas figuras foram calculadas para uma banda de 1.5kHz centrada nos 15kHz, e são reveladoras da importância do sedimento e da sua descrição pormenorizada, no calculo computacional da RI de um canal acústico submarino, mesmo para altas frequências, às quais até agora poderíamos pensar que a descrição do fundo do mar era de menor importância.

Como já foi referido o oceano é um canal acústico cuja RI é variante no tempo, essa variabilidade é devida à variabilidade das características do meio ambiente. O problema da impossibilidade do conhecimento exacto da RI, e da influência da utilização de uma RI aproximada na detecção de tramas de bits, é precisamente o objectivo do nosso estudo, que será consolidado no capítulo 4 e 5.

3. O SISTEMA DE COMUNICAÇÃO

O objectivo do nosso trabalho é a utilização da informação obtida à priori pelos modelos de propagação acústica (em termos de RI) para auxiliar a detecção num sistema de comunicação digital submarina. Vamos agora definir o sistema adoptado bem como a sua motivação. Uma descrição completa e pormenorizada de sistemas de comunicações digitais pode ser encontrada nas refs. [26], [27], e [28].

O sistema de comunicações que vamos usar está descrito em diagrama de blocos funcionais na figura 3.1. À entrada do sistema temos o uma trama de bits, A_k , e à saída uma estimação dessa trama de bits, \hat{A}_k , que coincide com A_k se a trama for bem detectada.

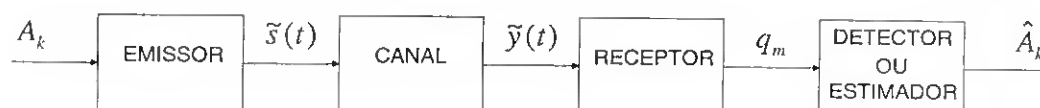


Figura 3.1 - Diagrama de blocos do sistema de comunicações.

O sistema é composto por um Emissor, um Canal, um Receptor e um Detector ou Estimador. O Emissor tem a função de codificar e modular a trama de bits de entrada, dando origem ao sinal passa-banda, $\tilde{s}(t)$ ¹. Este sinal é depois transformado pelo Canal dando origem ao sinal, $\tilde{y}(t)$, que é uma versão de $\tilde{s}(t)$ afectada, nomeadamente, pela interferência intersimbólica (ISI) e por um ruído aditivo. O Receptor tem a função de desmodular o sinal $\tilde{y}(t)$, atenuar o seu ruído e proceder à digitalização do sinal resultante dando origem ao sinal, q_m , em banda-base. O

¹ Iremos denotar os sinais em banda passante com ‘~’.

detector, por sua vez, deve ser capaz de detectar ou estimar a trama A_k enviada, a partir da sequência q_m .

Como o nosso interesse se centra na recuperação da trama de bits enviada, usando a informação fornecida à priori pelos modelos numéricos de propagação acústica submarina, teremos em conta as seguintes aproximações a um sistema real:

- a frequência da portadora é rigorosamente conhecida.
- o sinal de sincronismo é conhecido.
- a relação sinal ruído (SNR) à entrada do receptor é conhecida.
- o canal comporta-se como um filtro linear invariante no tempo (LTI).

Assim sendo, o nosso sistema vai preocupar-se em detectar a sequência de bits enviada na presença de:

- ruído aditivo branco e gaussiano.
- interferência intersimbólica (ISI).

Uma vez que no detector pretendemos usar uma estimativa da RI calculada a partir de uma estimativa das propriedades físicas do meio ambiente, não podemos prever uma relação teórica entre a RI estimada e a RI considerada verdadeira, logo :
: difícilmente podemos prever os resultados a obter. O detector adoptado deverá por isso ter as seguintes características:

- permitir a utilização da RI estimada do canal para auxiliar a detecção.
- proporcionar resultados óptimos na presença de ruído aditivo e de ISI.

- deverá ser um detector a partir do qual possamos evoluir, mais tarde, para uma realização prática.

Mediante estes condicionamentos a nossa escolha recaiu sobre o detector de seqüências de máxima verosimilhança (MLSD²). Este detector tem resultados óptimos, no sentido dos mínimos quadrados, na presença de ruído aditivo gaussiano. Quando nele usamos a RI do canal a sua performance será máxima, mas nada foi encontrado na literatura consultada quanto à utilização na detecção de uma RI aproximada à do canal, no entanto podemos pensar que de alguma forma os resultados se aproximarão dos melhores possíveis.

Iremos na secção 3.1 esclarecer as soluções adoptadas para a simulação computacional da modulação da trama de bits, a sua transmissão através de um canal acústico submarino e a sua desmodulação. Na secção 3.2 iremos abordar a detecção da trama de bits a partir do sinal desmodulado no receptor, bem como avaliar a probabilidade de erro deste detector quando o conhecimento da RI do canal é exacto.

3.1. O Sistema de Comunicação PAM

O nosso sistema será constituído genericamente, pelo emissor descrito na secção 3.1.1, que a partir de uma trama de bits gera um sinal passa banda modulado em *pulse amplitude modulation* (PAM); o canal descrito na secção 3.1.2, considerado LTI, caracterizado pela sua resposta impulsional e que adiciona ao sinal um ruído branco e gaussiano; e pelo receptor descrito na secção 3.1.3, que recupera o sinal passa-banda, oriundo do canal, para banda-base e o amostra

² *Maximum likelihood sequence detector.*

3.1.1 O Emissor

A estrutura do emissor está representada na fig. 3.2. O seu sinal de entrada será uma trama de bits e à saída teremos essa trama de bits modulada em banda estreita.

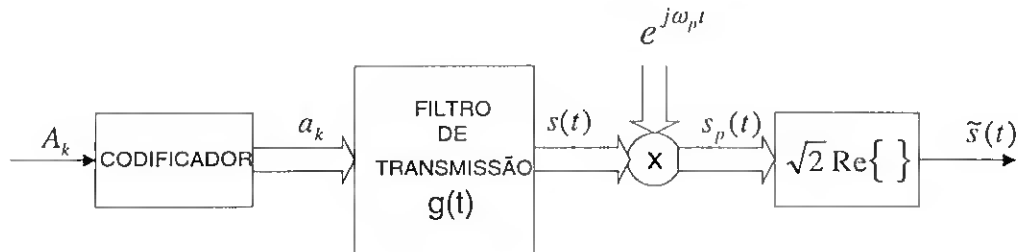


Figura 3.2 - Estrutura do emissor.

O codificador

O codificador tem a função de transformar a trama de bits numa sequência de símbolos. Para o caso da modulação *phase-shift keying* (PSK) e *quadrature phase-shift keying* (QPSK) os símbolos são tirados de um alfabeto de dois e de quatro símbolos respectivamente e as suas funções de transferência dos codificadores são dadas por:

$$a_k = \begin{cases} +a & \Leftarrow A_k = 1 \\ -a & \Leftarrow A_k = 0 \end{cases},$$

para o PSK e

$$a_k = \begin{cases} +a + ja & \Leftarrow A_k, A_{k+1} = 1,1 \\ +a - ja & \Leftarrow A_k, A_{k+1} = 1,0 \\ -a + ja & \Leftarrow A_k, A_{k+1} = 0,1 \\ -a - ja & \Leftarrow A_k, A_{k+1} = 0,0 \end{cases},$$

para o QPSK. No caso geral de uma modulação PAM os símbolos são complexos e são da forma $a_k = \alpha_k + j\beta_k$, pelo que as modulações PSK e o QPSK são casos particulares da modulação PAM.

Estes símbolos estão organizados em tramas finitas de N bits, pelo que o numero de tramas diferentes, na modulação PSK, é dado por $L = 2^N$. Para $k \geq N$ e para $k < 0$ consideramos que $a_k = 0$.

O filtro de transmissão

Os símbolos assim gerados são depois aplicados ao filtro de transmissão com resposta impulsional $g(t)$, também chamado formador de pulso, que tem a função de produzir um sinal PAM em banda base, $s(t)$. Este sinal é por isso o resultado da convolução do sinal $a_k \equiv a(kT)$ com $g(t)$ que é dada pela equação

$$s(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} a_k g(t - kT), \quad (3.1)$$

em que o período do símbolo é T e a taxa de transmissão dos símbolos é $1/T$. Na figura 3.3 podemos ver um exemplo prático de aplicação da equação (3.1) em que $g(t)$ é um degrau unitário de duração T .

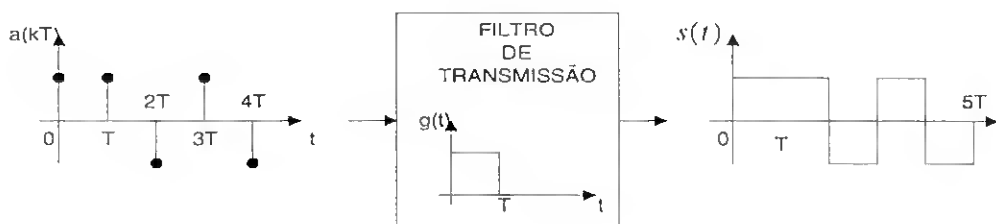


Figura 3.3 - Filtro formador de Pulso rectangular.

O inconveniente da resposta impulsiva do filtro usada na figura 3.3 é o de ter um espectro de frequência infinito pelo que, não pode ser usado em sistemas de banda estreita. A solução para este problema está descrita pormenorizadamente em [27], e prende-se com a utilização de filtros com respostas impulsivas que respeitem o critério de Nyquist, também chamados impulsos de Nyquist, que possuem um espectro de banda limitada. Um tipo de impulso de Nyquist, normalmente usado, é o *raised-cosine* e é dado por

$$g(t) = \left[\frac{\text{sen}(\pi / T)}{\pi / T} \right] \left[\frac{\cos(\alpha / T)}{1 - (2\alpha / T)^2} \right], \quad (3.2)$$

cuja resposta em frequência (RF) e resposta impulsiva (RI) podem ser vistas na figura 3.4. Este tipo de filtro tem ainda a vantagem de garantir que quando o resultado da filtragem é amostrado nos instantes múltiplos de T a ISI é nula, permitindo segundo Lee [6], por simples amostragem recuperar a trama de símbolos, a_k , anterior à filtragem.

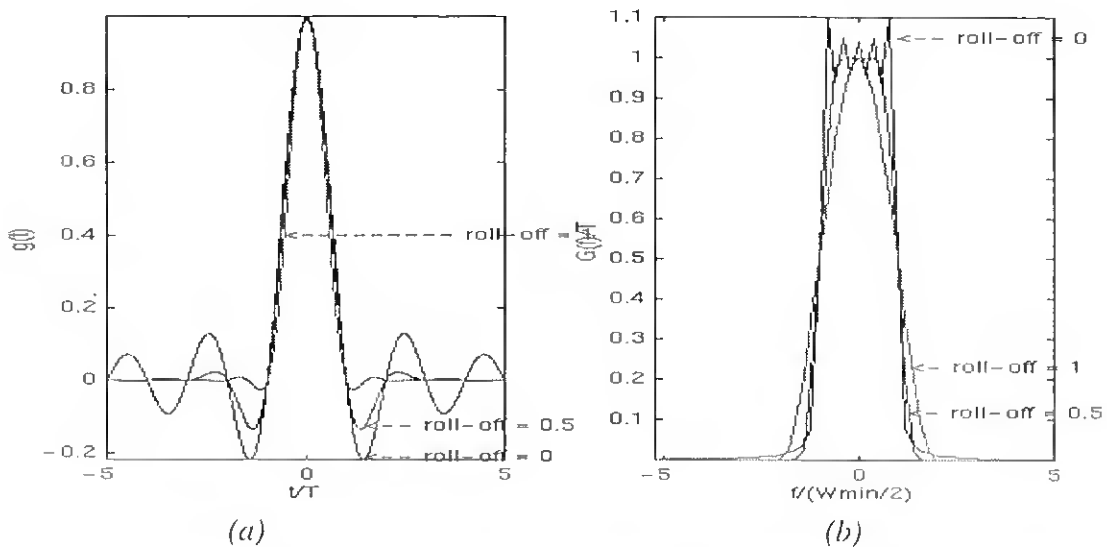


Figura 3.4 - Impulso de Nyquist: a) Resposta impulsiva; b) Resposta em frequência

Como pode ser visto na figura 3.4b, a largura de banda mínima necessária para transmitir uma trama de símbolos de período T, é

$$W_{\min} = \frac{2\pi}{T} [\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}], \quad (3.3)$$

pode ser conseguida quando fazemos $\alpha=0$ na equação (3.2). Fazendo variar α entre {0 e 1} iremos obter um, correspondente, incremento da largura de banda, W, entre {0% e 100%}, α é por isso conhecido por factor de excesso de banda ou factor *roll-off* e é igual a

$$\alpha = \frac{W - W_{\min}}{W_{\min}}. \quad (3.4)$$

A largura de banda mínima (ideal) é desejável, para otimizar a eficiência espectral da transmissão, mas, como podemos ver na figura 3.4, quando consideramos uma RI limitada por uma janela temporal (obrigatório em sistemas de interesse prático) é impossível obtê-la, sendo preferível usar um factor de excesso de banda conveniente. Observando a figura 3.4a verificamos que quando aumentamos o factor *roll-off* a amplitude dos lóbulos laterais da RI diminuem, pelo que a janela temporal pode ser menor.

O sinal PAM passa-banda

Pretende-se, agora, transmitir o sinal banda base, $s(t)$, em torno de uma determinada frequência, ω_p , para isso calculamos o sinal analítico

$$s_p(t) = s(t)e^{j\omega_p t}, \quad (3.5a)$$

e a partir deste o sinal passa-banda equivalente

$$\tilde{s}(t) = \sqrt{2} \operatorname{Re}\{s_p(t)\}, \quad (3.5b)$$

que será transmitido através do canal. Na equação (3.5b) o factor $\sqrt{2}$ serve apenas para assegurar que $\tilde{s}(t)$ e $s(t)$ têm a mesma energia, e é de notar que o sinal passa-banda é real e o seu equivalente em banda-base é um sinal complexo. Na figura 3.5 podemos visualizar a transformação correspondente em frequência.

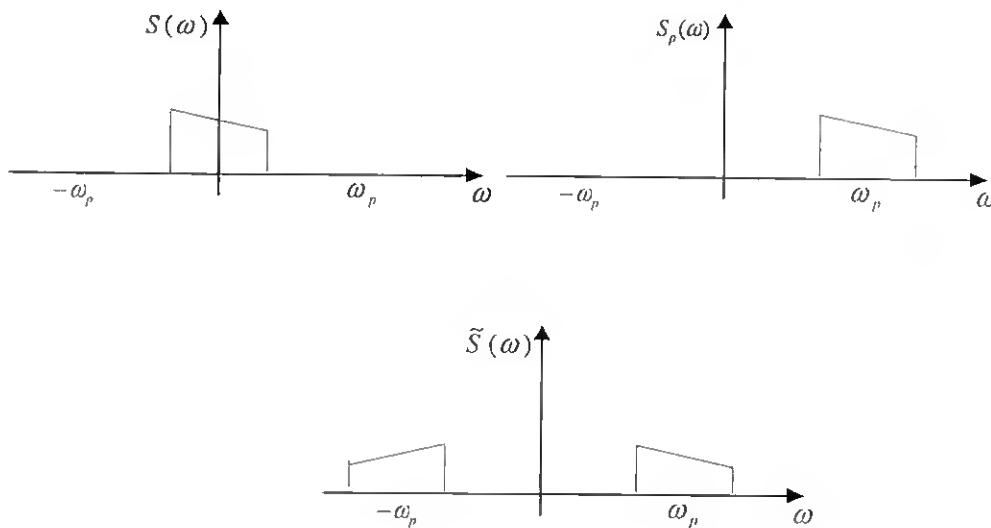


Figura 3.5 - Transformação em frequência para calcular o sinal passa-banda.

3.1.2 O Canal

Na figura 3.6, podemos ver a representação esquemática do Canal. O resultado da transformação que este realiza sobre o sinal emitido é dada por

$$\tilde{y}(t) = \tilde{x}(t) + n(t), \quad (3.6)$$

onde $n(t)$ representa a componente de ruído suposto de média nula branco e gaussiano e $\tilde{x}(t)$ representa a parte útil de $\tilde{y}(t)$.

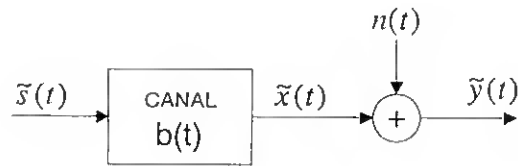


Figura 3.6 - O canal de comunicação.

A parte útil do sinal $\tilde{y}(t)$, é dada por

$$\tilde{x}(t) = \tilde{s}(t) * b(t), \quad (3.7a)$$

e a partir das equações (3.5) e (3.1) o seu equivalente em banda-base é

$$x(t) = \sqrt{2} \operatorname{Re} \left\{ e^{j\omega_p t} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} a_k h(t - kT) \right\}, \quad (3.7b)$$

com

$$h(t) = g(t) * b_E(t) \quad (3.8)$$

e

$$b_E(t) = \frac{b(t) + j\hat{b}(t)}{2} e^{-j\omega_p t}, \quad (3.9)$$

em que $b_E(t)$ representa a RI equivalente em banda base do filtro banda passante do canal, e $\hat{b}(t)$ é a transformada de Hillbert de $b(t)$.

3.1.3 O Receptor PAM Passa Banda

O Receptor, da figura 3.7, começa por fazer uma translação na frequência para calcular o equivalente banda-base do sinal passa-banda recebido $y(t)$, seguida de uma filtragem passa-baixo para eliminar os sinais e o ruído fora da banda.

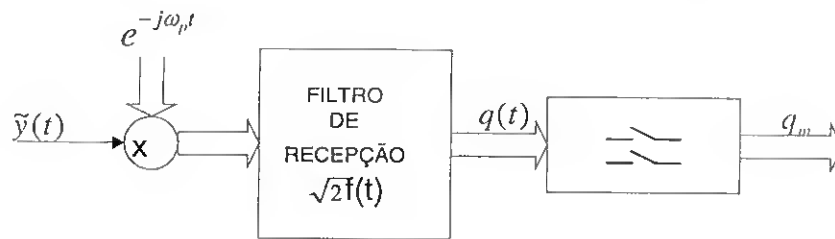


Figura 3.7 - Estrutura do Receptor.

O resultado das operações descritas anteriormente é o sinal

$$q(t) = x(t) + z(t). \quad (3.10)$$

em que $x(t)$ representa o sinal útil e $z(t)$ o ruído, estas duas componentes podem ser analisadas separadamente uma vez que $f(t)$ é um filtro LTI.

O sinal útil em banda-base

O sinal útil à saída do filtro de recepção é dado por

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} a_k p(t - kT), \quad (3.11)$$

em que

$$p(t) = g(t) * b_E(t) * f(t), \quad (3.12)$$

representa a resposta impulsiva resultante de todos os filtros pelos quais passou a trama de bits, a_k .

O ruído em banda-base

Se à entrada do receptor aplicarmos apenas o ruído $n(t)$, ver figura 3.8a, à saída do filtro de recepção teremos um ruído complexo $z(t)$. Sabendo que a potência do ruído, $n(t)$, é dada por

$$S_n(\Omega) = N_0, \quad (3.13)$$

$z(t)$ terá um espectro

$$S_z(\Omega) = 2N_0 |F(\Omega)|^2. \quad (3.14)$$

Este resultado sugere que ao minimizarmos a largura de banda de $F(\Omega)$, minimizamos a potência do ruído, no entanto esta minimização está condicionada à largura de banda mínima necessária para transmitir a trama de símbolos.

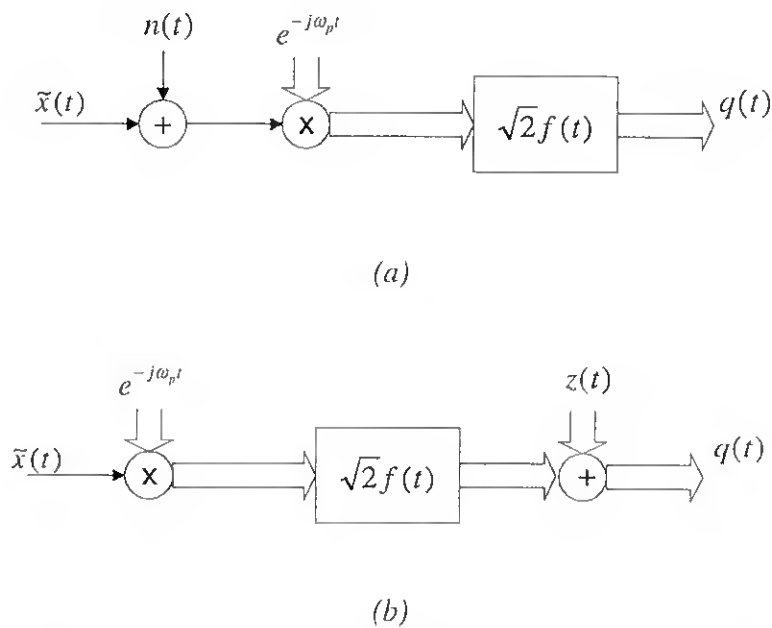


Figura 3.8 - Esquema do receptor com adição do ruído do canal (a) e esquema equivalente com adição de ruído complexo em banda-base.

Considerando que o ruído à entrada do filtro é um processo aleatório branco estacionário em sentido lato então à saída do filtro teremos também um processo aleatório estacionário em sentido lato, uma vez que a saída do filtro é uma combinação linear das entradas. No entanto, pelo mesmo motivo, o ruído à saída do filtro não será branco, o que representa um problema para o detector utilizado. Uma vez que a densidade espectral de potência do ruído é conhecida e dada por (3.14),

segundo as ref. [26] e [27] podemos implementar um filtro branqueador que elimine as componentes correladas, obtendo assim novamente um ruído branco. Ficando o problema assim resolvido, vamos considerar que o filtro $\sqrt{2}F(\Omega)$ é tal que na sua saída o ruído, $z(t)$, é complexo e tem as seguintes características:

- branco e gaussiano.
- variância igual a $2\sigma^2$.
- as suas componentes são não correladas.
- as suas componentes têm simetria circular.
- as suas componentes são mutuamente independentes e as partes real e imaginária de cada componente são independentes.
- as suas componentes estão identicamente distribuídas.

Uma vez que o ruído é aditivo, o efeito da desmodulação e filtragem de $\tilde{x}(t)$ e $n(t)$ são independentes, podemos afirmar que os dois esquemas da figura 3.8 são equivalentes. Sendo o esquema da figura 3.8b mais versátil para a simulação do sistema.

O sinal $q(t)$ é depois amostrado com uma período T_s dando origem à sequência digital em banda base

$$q_m = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} a_k p(mT_s - kT) + z(mT_s). \quad (3.15)$$

Convém nesta altura salientar que após a operação de amostragem a relação sinal/ruído dos sinais digitais é igual à relação sinal/ruído dos sinais analógicos correspondentes.

3.1.4 Representação Discreta Equivalente

O sistema banda-base discreto equivalente pode facilmente ser deduzido da equação (3.15) e pode ser visto na figura 3.9.

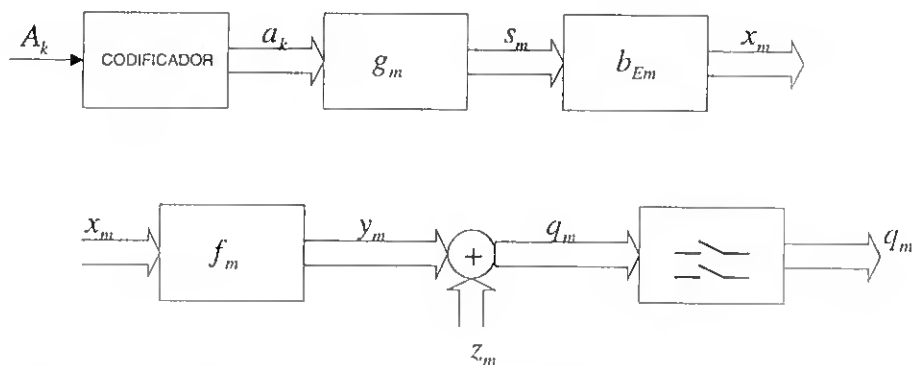


Figura 3.9 - Sistema de comunicação equivalente em banda-base.

3.2 O Detector

Nesta secção vamos considerar um detector, ideal no sentido dos mínimos quadrados, para um dos L sinais possivelmente enviados, em ruído aditivo branco e gaussiano. Iremos primeiro analisar o caso em que a resposta impulsiva do canal é conhecida, e posteriormente iremos fazer a extensão para o caso em que apenas conhecemos uma sua estimada.

3.2.1 O Detector de Sequências de Máxima Verosimilhança

A sequência discreta no tempo recebida, obtida após o amostrador na figura 3.7, tem a forma

$$q_m = y_{i,m} + z_m, \quad (3.16)$$

em que $\{y_{l,m}, 1 \leq l \leq L\}$ ³ é um conjunto de L sinais conhecidos, $y_{l,m}$ é um desses sinais, e z_m é o ruído cujas componentes são gaussianas e estatisticamente independentes (e por isso não correladas) de média nula e com simetria circular. Todas as quantidades em (3.16) são valores-complexos uma vez que se tratam dos equivalentes em banda base.

A probabilidade à posteriori para tomar decisão de qual foi a trama, y_l , transmitida dado que recebemos o sinal, q , é dada pela regra de Bayes

$$P(y_l \text{ foi transmitido} | q) = \frac{p(q|y_l)P(y_l)}{p(q)} \quad (3.17)$$

O denominador em 3.17 é idêntico para todos os sinais, e por isso não afecta a decisão. Além disso, para sinais equiprováveis, $P(y_l) = 1/L$ para todo o l . Assim, a selecção do sinal que produz a maior probabilidade à posteriori é equivalente a determinar o sinal l que satisfaz

$$\max_l p(q|y_l), \quad (3.18)$$

este é chamado o critério de máxima verosimilhança (ML⁴).

Considerando a equação (3.16) como uma equação vectorial de dimensão $m = 1, 2, \dots, M$, com M arbitrariamente grande e por isso, sem perda de generalidade. Podemos calcular a função densidade de probabilidade condicional conjunta das M variáveis-complexas aleatórias

³ O sinal $y_{l,m}$ não tem nada a ver com o sinal $y(t)$ da equação (3.6), está relacionado o sinal y_m da fig. 3.9.

⁴ *Maximum Likelihood*.

$$p(q|y_l) = \prod_{m=1}^M \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} |q_m - y_{l,m}|^2\right\} \quad (3.19a)$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^M \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \sum_{m=1}^M |q_m - y_{l,m}|^2\right\}, \quad (3.19b)$$

e podemos observar que uma vez que a função exponencial é monótona crescente,

maximizar (3.17b) é equivalente a maximizar $\sum_{m=0}^M |q_m - y_{l,m}|^2$.

Nas condições expostas anteriormente podemos considerar que o detector ML calcula a distância euclidiana entre o sinal recebido e cada um dos sinais conhecidos (esperados). Ou seja, calcula L vezes

$$D_l = \sum_{m=0}^{\infty} |q_m - y_{l,m}|^2 = \sum_{m=0}^{\infty} |q_m|^2 + \sum_{m=0}^{\infty} |y_{l,m}|^2 - 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} q_m y_{l,m}^* \right\}, \quad (3.20)$$

para $\{1 \leq l \leq L\}$, e depois escolhemos l para o qual D_l é mínimo. O primeiro termo da equação (3.20) não é uma função de l , por isso não afecta o resultado e pode ser ignorado. Assim, o critério ML é equivalente a maximizar

$$R_l = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} q_m y_{l,m}^* \right\} - \frac{1}{2} E_l, \text{ com } E_l = \sum_{m=0}^{\infty} |y_{l,m}|^2, \quad (3.20)$$

em que E_l é a energia do sinal l . Este detector repete esta operação L vezes, e a decisão é o l para o qual R_l é máximo. O diagrama de blocos deste detector é mostrado na figura 3.7a. Podemos considerar que este detector é um detector de correlação para um conjunto de sinais em que a energia E_l não é constante para todos os l sinais. Este facto é importante, para a nossa aplicação, uma vez que as tramas enviadas em PAM banda estreita têm energias diferentes [27].

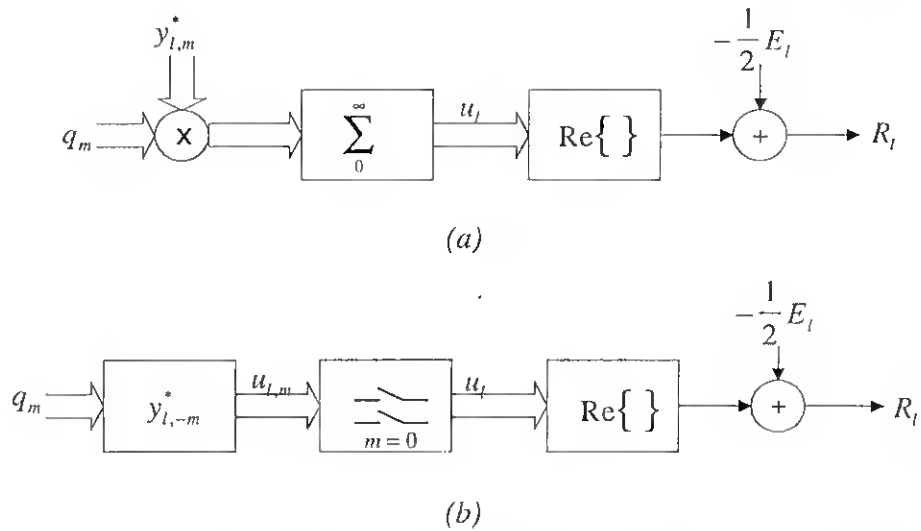


Figura 3.7 - a) Detector de máxima verosimilhança; b) Matched-Filter equivalente.

Considerando $u_{l,m}$ como sendo a saída do filtro com RI $y_{l,-m}^*$

$$u_{l,m} = q_m * y_{l,-m}^* = \sum_{n=0}^{\infty} q_n y_{l,m+n}^* \quad (3.22)$$

com $m = 0$ teremos que

$$u_l = \sum_{n=0}^{\infty} q_n y_{l,n}^* \quad (3.23)$$

e fazendo uma simples mudança de variável

$$u_l = \sum_{m=0}^{\infty} q_m y_{l,m}^* \quad (3.24)$$

Pelo que, uma forma equivalente de gerar R_l , é fazer passar o sinal recebido por um filtro cuja resposta em resposta impulsiva é $y_{l,-m}^*$, e amostrar a sua saída em $m = 0$, esta é a interpretação do detector que podemos ver na figura 3.7b, mais conhecida por *matched-filter* discreto no tempo.

3.2.2 A Influência do Conhecimento do Canal na Detecção

Se conhecermos apenas uma estimativa da resposta impulsiva do canal, \hat{b}_E , então no detector o *matched-filter* será feito com o sinal estimado

$$\hat{y}_{l,-m}^* = \hat{h}_{-m}^* * a_{l,-m}^*, \quad (3.25)$$

em que $a_{l,m}$ representa as L trama de bits possivelmente enviadas e $\hat{h}_m = g_m * \hat{b}_{Em} * f_m$

é a RI total estimada. Logo à saída do *matched-filter* o sinal será

$$u_{l,m} = q_m * \hat{y}_{l,-m}^* \quad (3.26)$$

e por (3.16) e (3.25)

$$\begin{aligned} u_{l,m} &= (y_{l,m} + z_m) * \hat{y}_{l,-m}^* \\ u_{l,m} &= (h_m * a_{l,m}) * (\hat{h}_{-m}^* * a_{l,-m}^*) + (\hat{h}_{-m}^* * a_{l,-m}^*) * z_m \\ u_{l,m} &= (h_m * \hat{h}_{-m}^*) * (a_{l,m} * a_{l,-m}^*) + (\hat{h}_{-m}^* * a_{l,-m}^*) * z_m \end{aligned} \quad (3.27)$$

A equação (3.27) pode dividir-se em dois termos um dependente da trama, $a_{l,m}$, enviada e outro dependente do ruído aditivo do canal. O primeiro termo de (3.27) é composto pela convolução de duas correlações

$$r_{l,m} = (h_m * \hat{h}_{-m}^*) * (a_{l,m} * a_{l,-m}^*) = R_{h,\hat{h}} * R_{a_l,a_l}, \quad (3.28)$$

se conhecermos com exactidão a RI do canal, $h \equiv c^{le} \hat{h}$, e a correlação $R_{h,\hat{h}}$ será máxima em $m = 0$, isto é equivalente a considerar que os sinais $y_{l,m}$ são exactamente conhecidos, ou seja $y_{l,m} \equiv \hat{y}_{l,m}$. Nesta situação $r_{l,m}$ depende apenas da correlação da trama enviada com cada uma das L tramas possíveis e será máxima em $m = 0$ quando

$l = i$. Pelo exposto, nestas condições o detector da figura 3.7, só depende do segundo termo da equação (3.27), e será óptimo no sentido dos mínimos quadrados.

Mas se $h \neq c^{te} \hat{h}$, a correlação $R_{h, \hat{h}}$ poderá ser máxima em $m \neq 0$, e o detector ideal no sentido dos mínimos quadrados será o da figura 3.8, uma vez que o valor máximo da correlação pode encontrar-se deslocado em relação à origem.

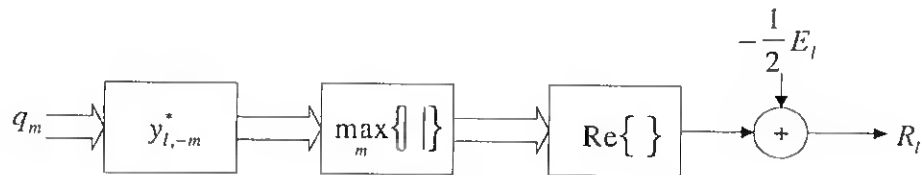


Fig. 3.8 - Detector de máxima verosimilhança quando $h \neq c^{te} \hat{h}$.

3.2.3 Probabilidade de Erro do Detector

A probabilidade de erro de vários detectores é extensivamente analisada nas ref. [6], [7], [8], nesta secção iremos apenas calcular a curva da mínima probabilidade de erro, para o detector da figura 3.8

Vamos por isso, calcular a probabilidade de erro do detector da fig. 3.8 quando as condições de detecção são óptimas, ou seja quando a resposta impulsiva do canal é rigorosamente conhecida no detector e o ruído é aditivo branco e gaussiano. Nestas condições o detector da figura 3.7 é equivalente ao da fig. 3.8.

Vector de ruído gaussiano

Seja $\bar{Z}' = [Z_1, Z_2, \dots, Z_N]$, um vector de valores-complexos de média nula e

Gaussiano, com as seguintes propriedades:

- As componentes de \bar{Z} são não correladas, isto é, $E[Z_i Z_j^*] = 0$ para $i \neq j$.

- As componentes de \bar{Z} têm simetria circular, isto é, $E[Z_i Z_j] = 0$ para $1 \leq i, j \leq N$.

- As componentes de \bar{Z} estão identicamente distribuídas, isto implica que $E[|Z_n|^2] = 2\sigma^2$ para $1 \leq n \leq N$.

As duas primeiras propriedades implicam que as componentes de \bar{Z} são mutuamente independentes, e ainda que as partes real e imaginária de cada componente são independentes e têm a mesma variância σ^2 .

Vector de sinal recebido

Considerando o sinal recebido, análogo ao da equação (3.16), só que finito de dimensão N , consistindo num vector sinal e um vector ruído aditivo Gaussiano,

$$\bar{Y} = \bar{S}_m + \bar{Z}, \quad (3.29)$$

em que $\bar{Y} = [Y_1, Y_2, \dots, Y_N]^5$ é o sinal recebido, e $\bar{S}_m = [S_{m,1}, S_{m,2}, \dots, S_{m,N}]$ é um dos elementos de um conjunto de sinais conhecidos $\{\bar{S}_l, 1 \leq l \leq L\}$.

Probabilidade de erro

Supondo que aplicamos o sinal (3.29) ao detector da fig. 3.7, vamos determinar o sinal que satisfaça

$$\min_l \|\bar{Y} - \bar{S}_l\|, \quad (3.30)$$

e pretendemos deduzir qual a probabilidade de detectar erradamente o sinal que foi

⁵ A plica denota o vector transposto.

emitido.

Para isso vamos determinar qual a probabilidade de que o sinal, da equação (3.22), recebido esteja mais próximo de S_i do que de S_m para $i \neq m$, sendo S_m o sinal enviado. Por outras palavras pretendemos determinar a probabilidade da ocorrência do evento

$$\|\bar{Y} - \bar{S}_i\|^2 < \|\bar{Y} - \bar{S}_m\|^2. \quad (3.31)$$

Substituindo a equação (3.29) em (3.31) obtemos

$$\begin{aligned} \|\bar{Z} - (\bar{S}_i - \bar{S}_m)\|^2 &< \|\bar{Z}\|^2, \\ \|\bar{Z}\|^2 + \|\bar{S}_i - \bar{S}_m\|^2 - 2 \operatorname{Re}\{\langle \bar{Z}, \bar{S}_i - \bar{S}_m \rangle\} &< \|\bar{Z}\|^2, \end{aligned} \quad (3.32)$$

em que $\langle \rangle$ denota o produto interno⁶. Na equação (3.32) podemos cancelar o termo $\|\bar{Z}\|^2$, e dividindo ambos os lados por

$$d_{m,i} = \|\bar{S}_i - \bar{S}_m\|, \quad (3.33)$$

a probabilidade da ocorrência do evento (3.31) fica equivalente a

$$\operatorname{Re}\left\{\left\langle \bar{Z}, \frac{\bar{S}_i - \bar{S}_m}{d_{m,i}} \right\rangle\right\} > \frac{d_{m,i}}{2}. \quad (3.34)$$

A probabilidade do evento (3.34) é facilmente calculada uma vez que o vector $(\bar{S}_i - \bar{S}_m)/d_{m,i}$ é um vector de magnitude unitária e pode demonstrar-se que o lado esquerdo de (3.34) é uma variável aleatória gaussiano de variância σ^2 . Pela ref. [26],

⁶ $\langle X, Y \rangle = \sum x_i y_i^*$.

a probabilidade de (3.34) é dada por

$$\Pr[\bar{Y} \text{ mais perto de } \bar{S}_i \text{ do que de } \bar{S}_m | \bar{Y} = \bar{S}_m + \bar{Z}] = Q\left(\frac{d_{m,i}}{2\sigma}\right), \quad (3.35)$$

em que $Q(\cdot)$ representa o integral complementar da distribuição gaussiana e é dado por

$$Q(x) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{\sqrt{2}}\right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_x^{\infty} e^{-\alpha^2/2} d\alpha, \quad (3.36)$$

em que $\operatorname{erfc}(\cdot)$ é a função de erro complementar. Pelas equações (3.35) e (3.36), quando $x = d_{m,i}/2\sigma$ aumenta, \Pr diminui. O que quer dizer que quando aumenta a distância entre os sinais ou quando diminui o desvio padrão do ruído, \Pr diminui. Isto é aquilo que poderíamos esperar intuitivamente.

Estamos, no entanto, interessados em calcular a probabilidade de erro total, P_e , de que o sinal errado é escolhido pelo critério da distância mínima. Para calcular P_e , devemos saber o conjunto das probabilidades de cada um dos L sinais ser transmitido, no nosso caso $p_i = 1/L$. Assim

$$P_e = \sum_{m=1}^L \Pr[\bar{S}_m \text{ nao ser escolhido} | \bar{Y} = \bar{S}_m + \bar{Z}] p_m. \quad (3.37)$$

Pela ref. [6], P_e pode ser aproximado por

$$P_e \approx \sum_{m=1}^L p_m K_m Q\left(\frac{d_{m,\min}}{2\sigma}\right), \quad (3.32)$$

em que K_m é o número de sinais que se encontra à distância mínima do sinal m e $d_{m,\min}$ representa a distância mínima do sinal m a qualquer um dos outros L sinais.

Pelo que já foi comentado anteriormente em relação à equação (3.35), o somatório da equação (3.38) será dominada pelos termos com menor argumento de $Q(\cdot)$. Assim,

$$P_e \approx K \cdot Q\left(\frac{d_{\min}}{2\sigma}\right), \quad (3.39)$$

em que d_{\min} é a distância mínima entre qualquer par de sinais e K pode ser interpretado como a média do número de sinais à mínima distancia. Uma vez que K tem um impacto muito menor em P_e do que o argumento de $Q(\cdot)$, a probabilidade de erro para grandes valores de SNR é dominada pela distância mínima d_{\min} .

Segundo Van Trees [8], o calculo exacto da performance deste detector mesmo no caso de sinais conhecidos não é realizável, no entanto no sentido de termos uma curva de referência, vamos calcular a curva de probabilidade de erro máxima, calculando o argumento mínimo de $Q(\cdot)$.

Pela equação (3.33) e (3.11)

$$d_{j,i} = \|\bar{S}_i - \bar{S}_j\| = \|(\bar{h} * \bar{a}_i)(\bar{h} * \bar{a}_j)\| = \|\bar{h} * (\bar{a}_i - \bar{a}_j)\|, \quad (3.40)$$

considerando uma modulação PSK, e que apenas um dos símbolos nas tramas i e j é diferente,

$$d_{j,i} = \|\bar{h} * 2a\delta(n - k_1)\| = (2a)^2 \|\bar{h} * \delta(n - k_1)\| = (2a)^2 E_h, \quad (3.41)$$

em que E_h representa a energia de \bar{h} . Se considerarmos que temos 2 símbolos diferentes então

$$\begin{aligned} d_{j,i} &= \|\bar{h} * (2a\delta(n - k_1) + 2a\delta(n - k_2))\| \\ d_{j,i} &= (2a)^2 \|h(n - k_1) + h(n - k_2)\| < (2a)^2 E_h \end{aligned} \quad (3.42)$$

assim,

$$d_{\min} = (2a)^2 E_h = a_{\min} E_h, \quad (3.43)$$

pelo que

$$P_e \approx K \cdot Q\left(\frac{a_{\min} E_h}{2\sigma}\right). \quad (3.44)$$

Por vezes interessa-nos mais que a probabilidade de erro esteja expressa em função de SNR, mas esse calculo é virtualmente impossível, refs. [26] a [28]. Ficamos então com a aproximação da equação (3.34), mais exacta para grandes valores do argumento de $Q(\cdot)$, da qual traça-mos o gráfico da figura 3.9 que nos dá uma ideia do andamento da probabilidade de erro máxima quando no detector de máxima verosimilhança a resposta impulsiva do canal é exactamente conhecida.

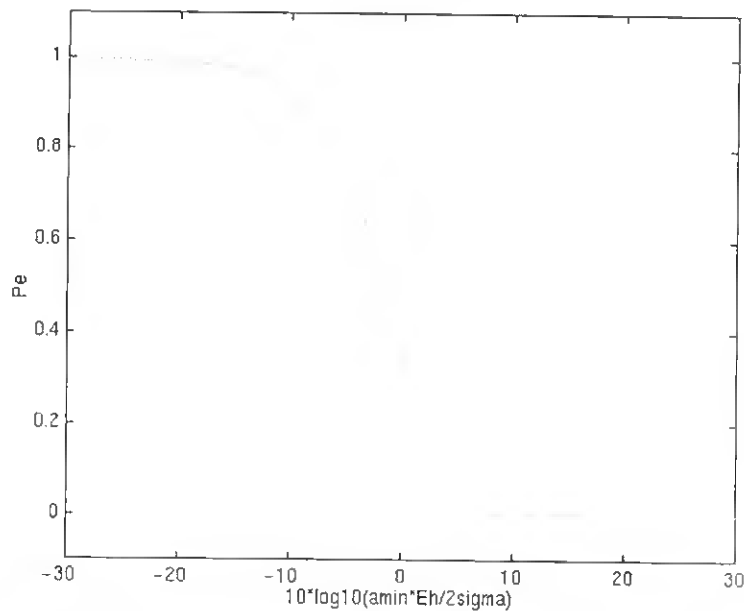


Figura 3.9 - Probabilidade de erro máxima quando a RI do canal é exactamente conhecida pelo detector de máxima verosimilhança da fig. 3.8.

4. TESTES E RESULTADOS

Vamos neste capítulo definir o modelo de testes adoptado, a figura de mérito que pretendemos avaliar e apresentar os resultados obtidos.

A ideia fundamental que guia o nosso trabalho, é a possibilidade de utilizar a informação fornecida à priori pelos modelos de propagação acústica submarina para auxiliar a detecção. Para isso consideramos que:

- é possível simular computacionalmente um canal acústico submarino se conhecermos os parâmetros do meio ambiente.
- o ruído aditivo do canal acústico é gaussiano.

O modelo de propagação acústica utilizado foi o modelo de modos normais C-SNAP [6]. Este modelo permite ter em conta a variação das seguintes propriedades físicas do meio ambiente:

- 1 - a distância entre a fonte e o receptor.
- 2 - o perfil de velocidade ao longo da coluna de água $c(z)$;
- 3 - as propriedades geoacústicas do sedimento, atenuação α_p , densidade ρ_b e perfil de velocidade $c_p(z)$;
- 4 - o declive do fundo;
- 5 - as características geoacústicas do sub-fundo do mar (crosta terrestre);
- 6 - as “micro” rugosidades do fundo e da superfície do mar.

Para as quatro primeiros pontos foram concebidos testes determinísticos e aleatórios. Nos testes determinísticos fizemos variar individualmente cada uma das

características e avaliamos a respectiva influência na detecção. Nos testes aleatórios consideramos uma variação aleatória gaussiana, de cada uma das características de forma independente.

As propriedades do ponto 5 foram consideradas estáticas, pois a sua influência sobre a propagação a uma frequência de aproximadamente 15kHz é desprezível, uma vez que um sinal acústico com esta frequência é quase completamente guiado ou reflectido para a coluna de água pelo sedimento, como foi referido no Cap. 2.

Em relação ao ponto 6, já foi referido no Cap. 2 que a utilização deste parâmetro está condicionada pelo comprimento de onda do sinal acústico, uma vez que a sua utilização é modelada pela teoria das pequenas perturbações. Pelo que para valores de $\lambda = c/f \approx 0.1m$ teremos de considerar valores RMS da rugosidade muito pequenos, daí a considerarmos como “micro” rugosidade. Neste estudo não foi considerada a sua inclusão no modelo.

O canal acústico e a comunicação digital

Na figura 4.1, está representado a estrutura de base do canal acústico adoptado. Nela estão representadas as propriedades do meio ambiente que podem ser modelizadas pelo modelo de modos normais escolhido. Além destas propriedades físicas o canal só fica completamente caracterizado com o conhecimento da posição relativa do emissor e do receptor, e da banda de frequências em que se processa a comunicação.

O cenário usado é composto por uma coluna de água de aproximadamente 100m de profundidade com características dependentes da profundidade e da distância. A coluna de água está localizada sobre um sedimento de 10m de espessura

com propriedades variáveis. A comunicação entre a fonte e o receptor foi simulada para uma distância entre 500 e 600m. A fonte e o receptor estão posicionadas a 90m e 10m de profundidade respectivamente. Os sinais usados na comunicação são PAM de banda estreita (1.5kHz) e a frequência da portadora é de 15kHz. As tramas de bits usadas são de 8 bits, o que permite utilizar 256 tramas de dados diferentes, e a taxa de transmissão é de 750bits/segundo. O sistema de comunicações e o detector usados foram descrito no Cap. 3.

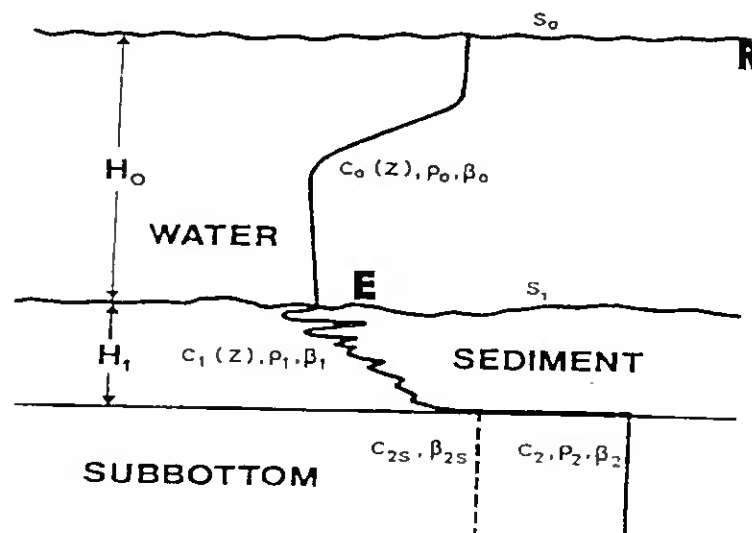


Figura 4.1 - Cenário usado para a comunicação (de [2]).

O modelo de simulação

A figura 4.2, representa um diagrama de blocos do modelo adoptado para simular a sistema de comunicações digitais acústicas submarinas. Do lado esquerdo desta figura o sinal acústico emitido é filtrado por um canal submarino, que durante o teste apresentará características variáveis. Ao resultado desta filtragem, que é a parte útil do sinal que chega ao receptor, é adicionado ruído branco e gaussiano, dando origem ao sinal acústico recebido.

Do lado direito da mesma figura enviamos todas as tramas de bits possíveis, fazendo-as passar pelo canal cuja RI resulta da estimação dos parâmetros físicos do meio ambiente, chamaremos a este canal “canal estimado”. Após a filtragem de todas as tramas obtemos um banco de dados que contém uma estimativa de todos os sinais úteis que podem chegar ao receptor.

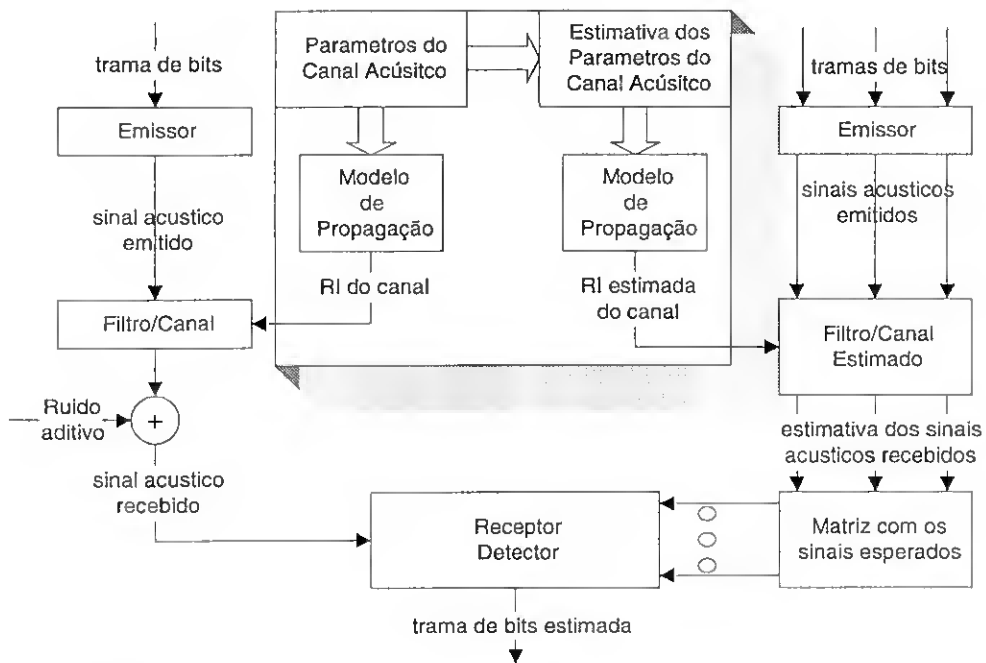


Figura 4.1 - Modelo de simulação.

No receptor, detectamos qual dos sinais guardados no banco de dados, mais se aproxima do sinal acústico recebido usando o critério de máxima verossimilhança.

O canal e o canal estimado

Na região em destaque da figura 4.1 está representada a forma como é gerada a RI do canal “real” e a RI do canal “estimado”. Consideramos como RI do canal “estimado” a RI obtida pelo modelo de propagação quando os respectivos dados de

entrada são uma estimação (ou aproximação) dos dados (parâmetros) usados para o cálculo do canal “real”.

A forma como os parâmetros de entrada no modelo de propagação acústica são obtidos, para calcular a RI dos canais “real” e do “estimada”, é descrita nas Sec. 4.1 e 4.2, para os testes determinísticos e aleatórios respectivamente. Durante os testes consideraremos vários canais obtidos para diferentes parâmetros do meio ambiente. Nos testes determinísticos, fazemos variar linearmente um parâmetro de cada vez, obtendo assim diferentes canais “reais” para esse parâmetro. Este processo vai permitir ter uma ideia da sensibilidade da detecção à incerteza com que esse parâmetro é conhecido pelo canal “estimado”.

Tendo presente que os parâmetros físicos têm um influência não linear na RI obtida, que a sua influência sobre a RI não é independente e que o seu conhecimento não é exacto (depende da precisão das medidas), realizamos os testes aleatórios em que mais do que um parâmetro físico varia simultaneamente, de forma aleatória gaussiana com um determinado desvio padrão.

Em todos os testes um dos canais “reais” coincide com o canal “estimado”, isto permite-nos comparar a performance do detector para os diferentes canais “reais”, com a performance óptima (quando o canal “real” e o “estimado” coincidem), como foi referido no Cap. 3.

A figura de mérito e relação sinal/ruído

A figura de mérito que vamos utilizar é a probabilidade de detectar erradamente uma trama de bits enviada em função da SNR e do grau de conhecimento do canal, ou seja da aproximação do canal “estimado” ao canal “real”.

A partir da equação (3.29) que apresenta o sinal à entrada do detector como a soma do sinal útil, \bar{S} , com ruído gaussiano, \bar{Z} , definimos SNR como a razão entre a potência do sinal útil e a potência do ruído. Como já foi visto no cap. 3 a potência do ruído é dada por $2\sigma^2$. Antes de calcular a potência do sinal útil, vamos tecer algumas considerações.

Quando filtramos um sinal com a RI de um canal acústico submarino, o resultado será virtualmente infinito no tempo e a sua energia será dada por

$$E_x = \sum_{i=0}^{+\infty} |x_i|^2, \quad (4.1)$$

mas esta energia estará quase toda concentrada num número de amostras finito, correspondente a um janela temporal finita. Iremos considerar que o sinal útil existe apenas na janela temporal que concentra 98% da sua energia total. Para isso vamos usar a função distribuição de energia do sinal útil, dada por

$$F_x(k) = \sum_{i=1}^k |x_i|^2, \text{ com } 0 \leq k < +\infty, \quad (4.2)$$

e procuramos a amostra k_{ini} que correspondente a $0.02 * E_x$ e a amostra k_{fin} que corresponde a $0.99 * E_x$. O vector \bar{S} fica então igual a $\bar{X} \in [k_{ini}; k_{fin}]$, o seu numero de amostras é dado por $N = k_{fin} - k_{ini}$, e a sua potência é definida por

$$P_s = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |s_n|^2. \quad (4.3)$$

Do exposto a relação sinal ruído que vamos utilizar é dada por

$$SNR = \frac{1}{N} \frac{\sum_{n=1}^N |s_n|^2}{2\sigma^2}. \quad (4.4)$$

4.1 Testes Determinísticos

O objectivo do nosso trabalho é o de avaliar a performance do MLSD em função da SNR quando não temos o conhecimento exacto da RI do canal através do qual se realiza a propagação do sinal acústico. Para isso, vamos realizar testes em que apenas um dos parâmetros que influenciam a comunicação varia.

4.1.1 Posição Relativa da Fonte e do Receptor

Nos testes relativos à sensibilidade da detecção em relação à posição relativa do emissor e do receptor consideraremos que dois parâmetros podem variar. São eles a distância entre a fonte e o receptor e a profundidade da fonte. A profundidade do receptor será considerada mais à frente numa perspectiva de utilização de antenas verticais.

4.1.1.1 Variação da Distância Entre a Fonte e o Receptor

A forma como este teste foi realizado, está representado na figura 4.3, e nela consideramos que a posição do receptor em cada um dos canais “reais”, varia de 1 em 1 metro entre 500 e 520m.

:

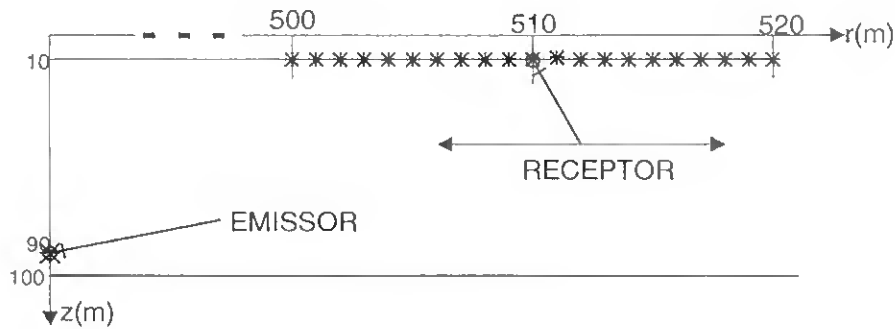


Figura 4.3 - Teste relativo à distância horizontal emissor receptor.

Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.4 onde é considerado canal “estimado” o canal cujo receptor está colocado 510m, neste canal a performance será ótima e a probabilidade de erro (PE) é aproximadamente nula para $SNR > -5dB$. Para os canais próximos (até um metro) do canal “estimado” a imunidade à SNR decresce e com $SNR = 0dB$ a $PE = 0.6$, para valores mais altos de SNR a probabilidade de erro tende para a probabilidade ótima.

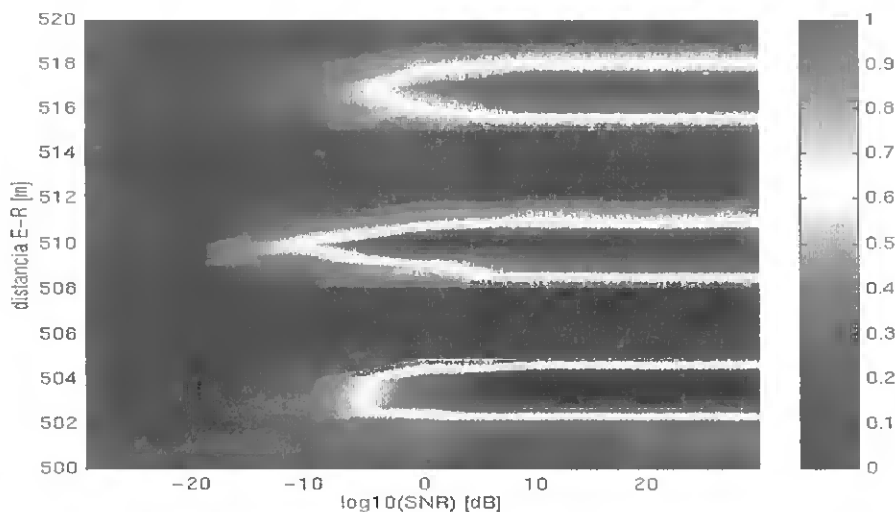


Figura 4.4 - Performance do detector quando varia a distância Emissor Receptor.

Podemos também observar que aproximadamente de 7 em 7m aparecem canais em que a probabilidade de erro poderá ser próxima da conseguida para o canal “estimado”, isto deve-se ao fenómeno do aparecimento de regiões de convergência,

que são análogas à superfície de ambiguidade que se obtém na localização de fontes monocromáticas [29].

Na ref. [29] é definida a “distância de interferência modal”, para uma onda monocromática de frequência ω , como

$$r_n = \frac{n2\pi}{k_1 - k_M}, \text{ para } 2 \leq n \leq \infty, \quad (4.5)$$

em k_m representa os números de onda horizontais (valores próprios da equação 2.10)

do conjunto $\{k_m : m = 1, \dots, M\}$ em que

$$\frac{\omega}{c_{bot}} \leq k_m \leq \max \left[\frac{\omega}{c_{wat}(z)}, \frac{\omega}{c_{sed}(z)} \right]. \quad (4.6)$$

Mas na nossa problema não temos um sinal monocromático mas uma banda de frequências, obtidas por síntese de Fourier na Sec. 2.2.4.2.. Podemos então definir para cada frequência, f_i , um vector “distância de interferência modal”

$$\bar{r}_i = \frac{n2\pi}{k_{1,i} - k_{M,i}}, \text{ para } 2 \leq n \leq \infty, \quad (4.7)$$

e depois procurar em cada vector \bar{r}_i , as distâncias de interferência modal que satisfazem simultaneamente todas as frequências, obtendo assim uma “distância de interferência de banda”, que no nosso caso é aproximadamente de 7 em 7 metros.

As “distância de interferência de banda” aparecem também quando fazemos variar outras características do meio ambiente, mas nessas situações o seu valor é mais difícil de prever teoricamente. No entanto o fenómeno pode ser explicado intuitivamente recorrendo simultaneamente à teoria dos raios e à equação (4.5).

4.1.1.2 Profundidade da Fonte

Em relação à profundidade do emissor consideramos que este se encontra a uma profundidade de 90m para o canal “estimado”, e que os canais “reais” são calculados para as profundidades da fonte mostradas na figura 4.5.

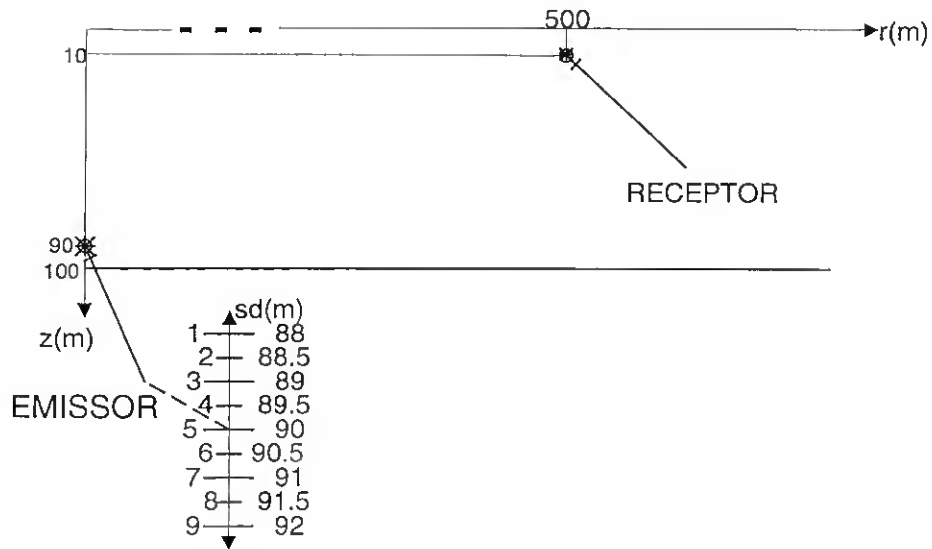


Figura 4.5 - Teste relativo à profundidade do receptor.

Os resultados devidos à imprecisão na estimativa da posição do emissor são mostrados na figura 4.6, e nela podemos observar que a sensibilidade da detecção à variação deste parâmetro cresce rapidamente com o afastamento da posição estimada, a cerca de 0.5m, a PE cresce para 0.8 com $SNR=0dB$ e para 0.6 com $SNR>10dB$.

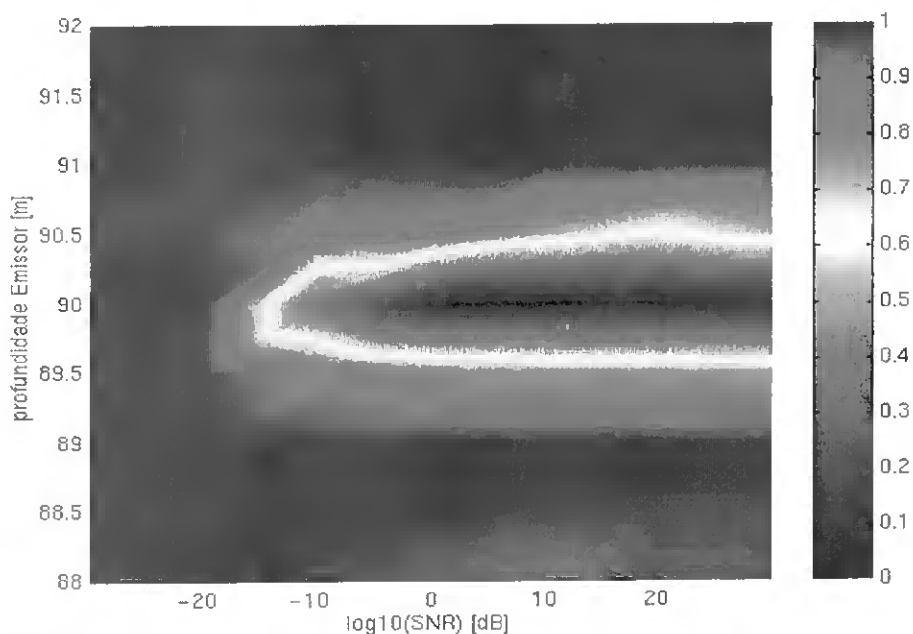


Figura 4.6 - Performance do detector quando varia a profundidade do Emissor.

4.4.2 Perfil de Velocidade do Som na Água

Consideramos neste teste os perfis de velocidade típicos de inverno e de verão que podem ser visto na fig. 4.7 (a) e (b) respectivamente. Para definir estes perfis foram considerados os seus pontos característicos (1) e (2) para o perfil de inverno e (3) a (6) para o de verão, para as restantes profundidades consideramos uma interpolação linear entre os pontos referidos. Em relação a esta característica dos canais acústicos submarinos foi analisada a influência da imprecisão com que são conhecidas as características do ponto (4) no perfil de velocidade típico de verão e do ponto (2) no perfil de velocidade típico de inverno.

No perfil típico de inverno, figura 4.7a, foi analisada a variação do perfil de velocidade do som no ponto (2), ao longo do eixo "i", por ser aquele que mais dificilmente pode ser conhecido com precisão.

No perfil típico de verão, figura 4.7b, foram analisadas a variação em profundidade, eixo “u”, e a variação da velocidade do som, eixo “v”, do ponto (4). Escolhemos este ponto por considerar-mos que é aquele que mais influência a comunicação de um emissor perto do fundo com um receptor perto da superfície. Além disso, as características deste ponto variam ao longo do dia devido à variação da termoclina.

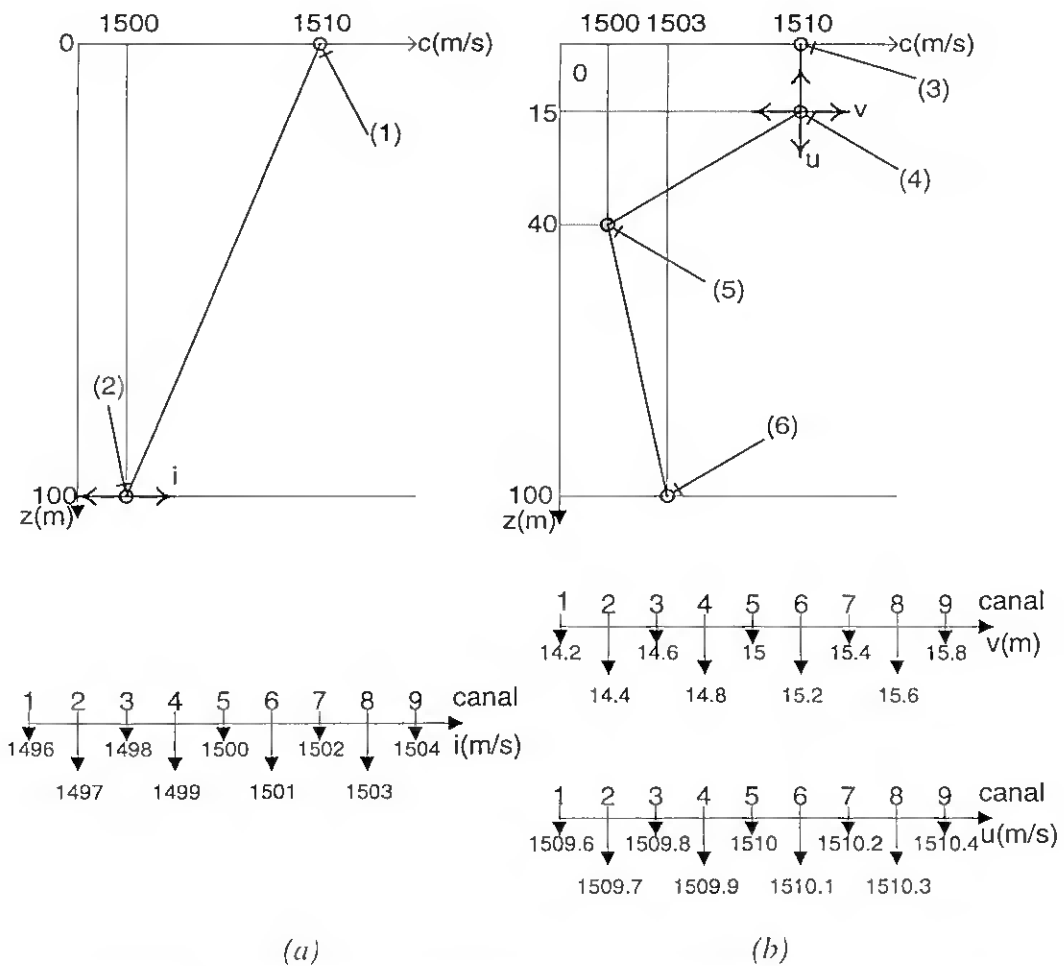


Figura 4.7 - Teste da variação do perfil de velocidade típico de inverno (a) e do perfil típico de verão (b).

Na figura 4.7a, é apresentada a variabilidade das características do perfil de inverno, tendo sido escolhido para canal “estimado” o canal 5 com uma velocidade de propagação do som para o ponto (2) de 1500m/s.

A figura 4.7b, mostra a variabilidade das características do perfil de verão, tendo sido escolhido para canal “estimado” o canal 5, em que são consideradas para o ponto (4) uma velocidade de propagação do som de 1510m/s e uma posição a 15m de profundidade.

Para o perfil de verão, considerando a variação em profundidade do ponto (4), os resultados obtidos são apresentados na figura 4.8. Onde podemos observar que, para SNR=0dB, a probabilidade de erro é praticamente nula, até um afastamento de $\pm 0.6m$, e cresce rapidamente a partir daí.

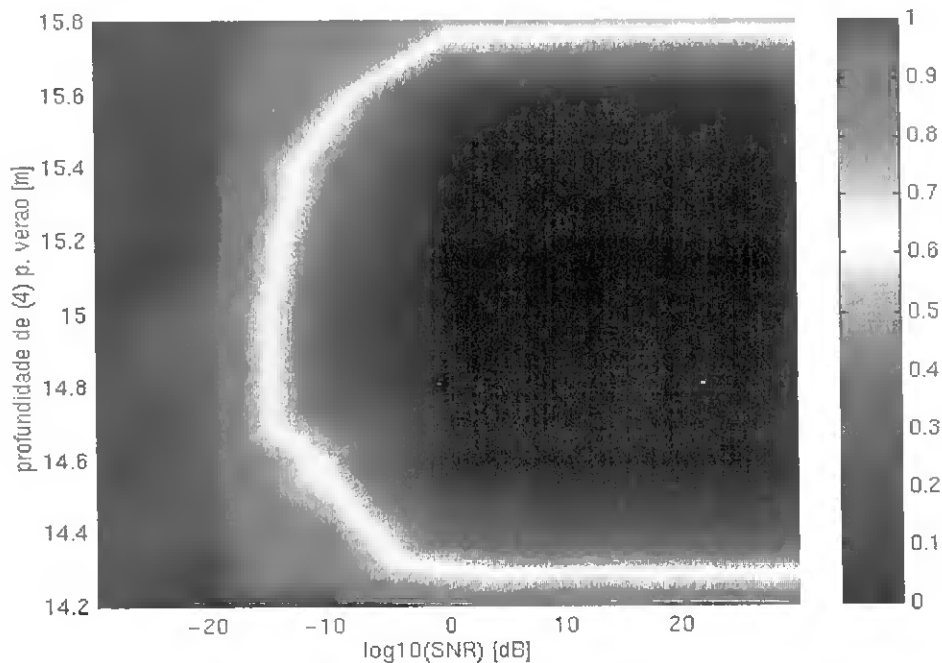


Figura 4.8 - Performance do detector quando varia a profundidade do ponto (4) do perfil de velocidade do som.

Na figura 4.9 temos os resultados da variação da velocidade no ponto (4), onde podemos observar que a 0.2m/s do canal “estimado”, a PE cresce para aproximadamente 0.5 com SNR=0dB, e 0.4 para SNR=10dB.

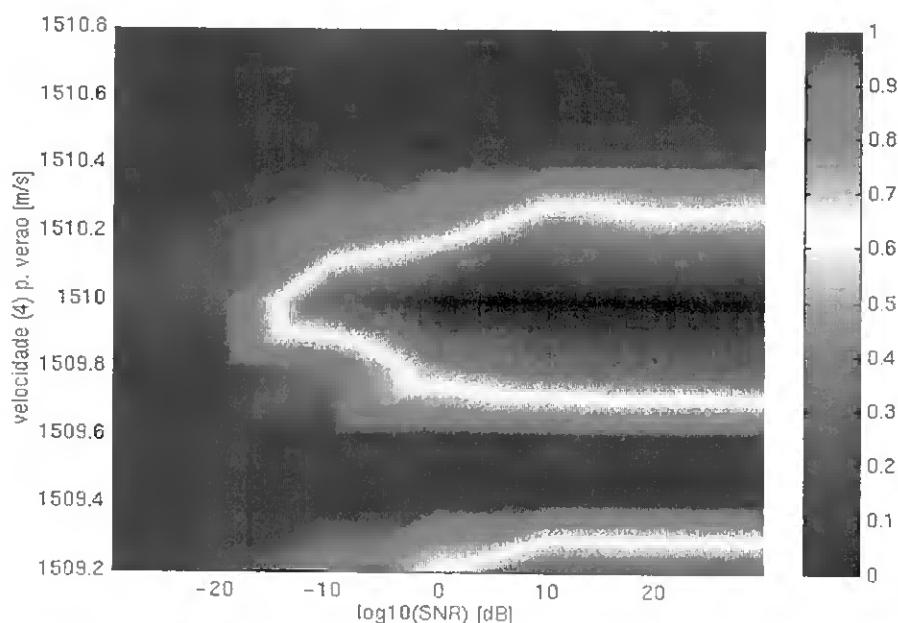


Figura 4.9 - Performance do detector quando varia a velocidade do som no ponto (4) do perfil de velocidade típico de verão.

Na figura 4.10 temos os resultados da variação da velocidade do som no ponto (2) do perfil de velocidade típico de inverno, podemos observar que um desvio de apenas 1m/s dá origem a um aumento da PE de 0 para 0.8, com $\text{SNR} > 0\text{dB}$.

Não podemos deixar de observar o aparecimento de zonas de convergência na figura 4.9 quando varia a velocidade de propagação do som em (4) e na figura 4.10¹ quando varia a velocidade de propagação do som em (2). Este efeito pode ser explicado pela influência da velocidade do som no poço de potencial (visível na fig. 2.3). Quando diminui a velocidade de propagação do som em (2) e em (4) o poço de potencial tende a encaminhar os raios mais rapidamente para o fundo do mar, fazendo com que as reflexões ocorram por antecipação.

¹ O pico da região de convergência em 1497m/s encontra-se de facto em 1497.5m/s, e tem uma PE menor do que o pico em 1503m/s, a figura induz em erro devido à taxa de amostragem utilizada.

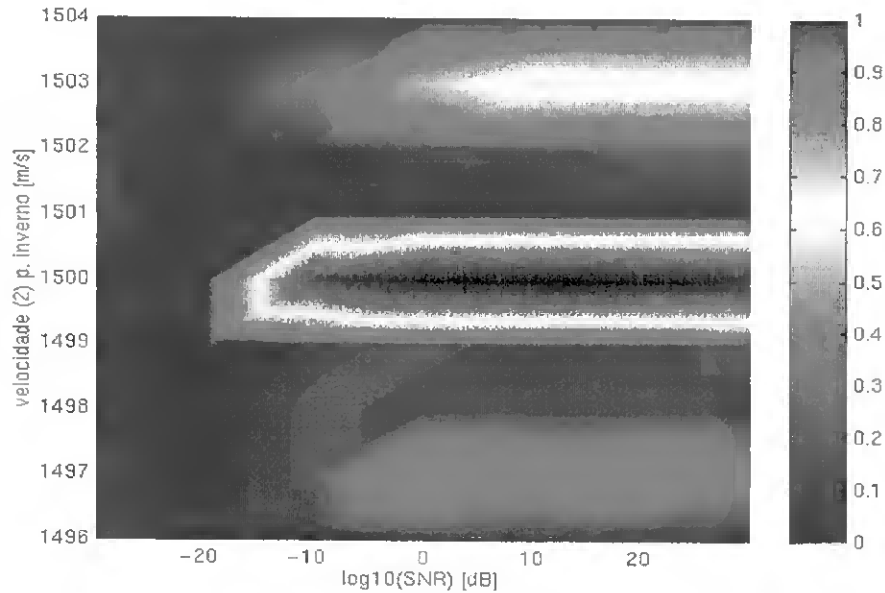


Figura 4.10 - Performance do detector quando varia a velocidade do som no ponto (2) do perfil de velocidade típico de inverno.

4.1.3 Sedimento

Para testar a performance do detector em relação às imprecisões com que são conhecidas as características do sedimento, consideramos a caracterização do fundo do mar da tabela 2.1, da qual extraímos a tabela 4.1, relativa apenas a sedimentos típicos do fundo marinho.

Para aumentar a precisão desta análise consideramos a existência de sedimentos não uniformes que possuem características intermédias relativamente aos sedimentos padrão. Pode verificar-se que as propriedades dos sedimentos são monótonas ao longo da tabela, pelo que podemos afirmar que as propriedades dos sedimentos não são independentes umas das outras, ou seja quando diminui a atenuação aumenta a densidade e a velocidade do som. Também consideramos que a velocidade do som no sedimento aumenta com a profundidade isto deve-se ao facto de a compactação do sedimento aumentar com o peso das camadas superiores. Esta variação, do perfil de velocidade no sedimento em função da espessura, é uma

possibilidade de modelação do canal oferecida pelo modelo de modos normais utilizado.

| Tipo de sedimento | Canal | α_p (dB/ λ_p) | ρ_b (g/cm ³) | c_p (100m) (m/s) | c_p (110m) (m/s) |
|-------------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| lodo | a | 1.0 | 1.7 | 1575 | 1580 |
| | b | 0.9 | 1.8 | 1612 | 1617 |
| areia | c | 0.8 | 1.9 | 1650 | 1655 |
| | d | 0.7 | 1.95 | 1725 | 1730 |
| calhau | e | 0.6 | 2.0 | 1800 | 1805 |
| | f | 0.5 | 2.05 | 1875 | 1880 |
| moraina | g | 0.4 | 2.1 | 1950 | 1955 |

Tabela 4.1 - Propriedades físicas de alguns sedimentos do fundo do mar.

Na fig. 4.11 são apresentados os resultados desta análise, e neles podemos observar que o detector aceita com relativa imunidade a alteração do tipo de sedimento para um sedimento com características próximas. Sendo a imunidade maior quando o sedimento é mais duro (com menor atenuação) do que o estimado, provavelmente porque estes mantêm mais energia na coluna de água.

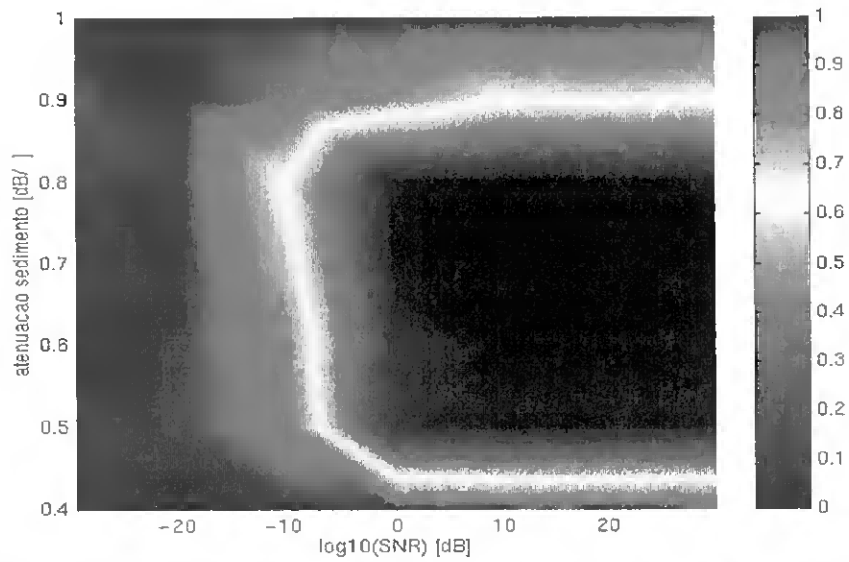


Figura 4.11 - Performance do detector quando variam as propriedades do fundo marinho.

4.1.4 Declive do Fundo

Para analisar a influencia do declive do fundo consideramos para este parâmetro a variação (imprecisão) da figura 4.12. A análise deste factor é importante em aguas costeiras que tipicamente são também pouco profundas.

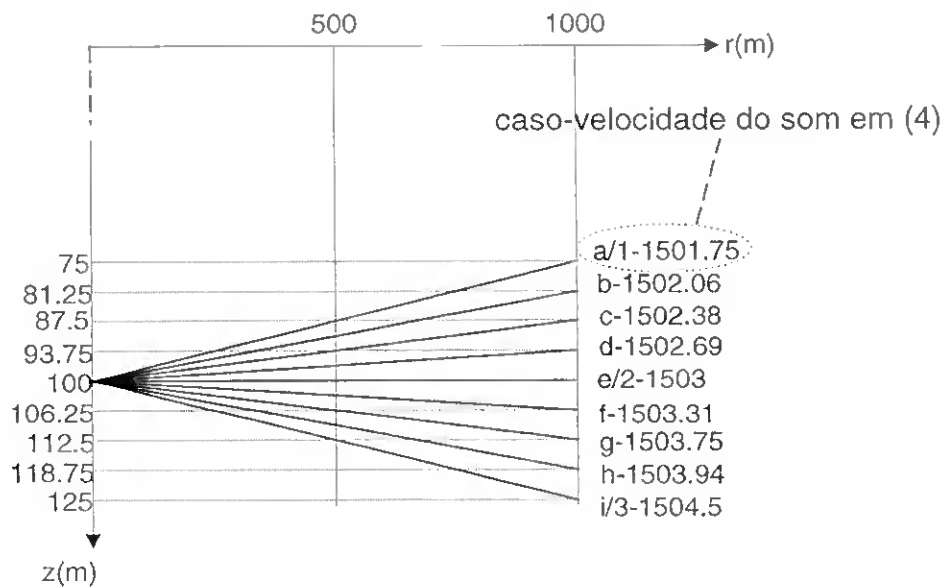


Figura 4.12 - Teste da variação do declive do fundo do mar.

A variação do declive do fundo ao longo da distância implica uma variação do ponto (2) e (6) dos perfis de velocidade da figura 4.6, ou seja estamos perante uma caso em que a característica de velocidade do som varia com a distância.

Os resultados deste teste são apresentados na fig. 4.13, e podemos verificar que uma variação do declive de 0.005 provoca um aumento da PE para aproximadamente 0.7, com $SNR > 0dB$. É também de salientar o aparecimento de várias zonas de convergência, mais próximas quando o declive è positivo, pois nesta situação há uma aproximação dos pontos de convergência da energia acústica. Isto leva-nos a pensar que a performance da comunicação será melhor no caso *up-slope*².

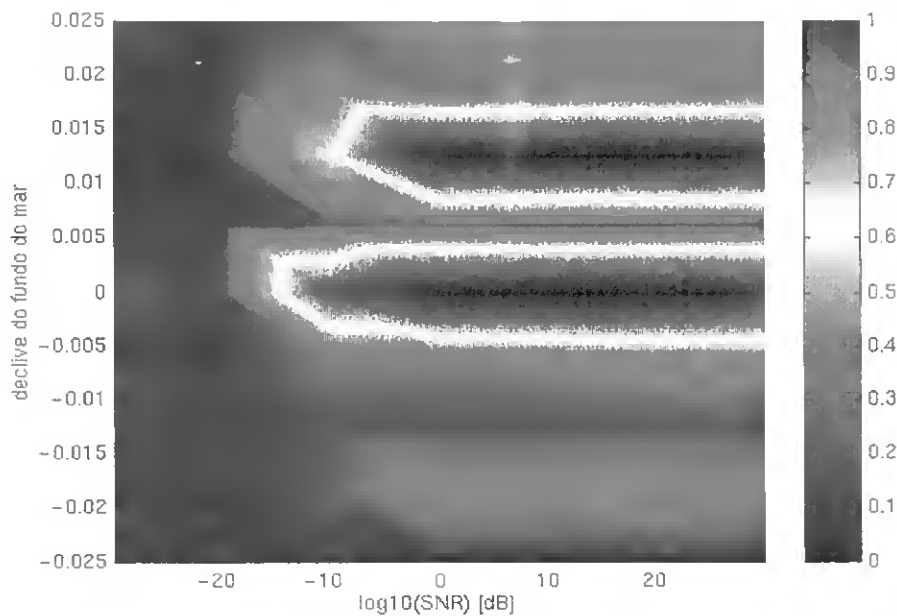


Figura 4.13 - Performance do detector quando varia a declive do fundo do mar.

² Designação técnica para o caso em que a fonte se encontra numa posição em que a coluna de água é mais profunda do que na posição do receptor.

4.2 Testes Aleatórios

Ao contrário do que acontecia nos testes determinísticos em que podíamos considerar que a probabilidade de erro variava de forma contínua ao longo dos vários canais adjacentes considerados, nos testes aleatórios não existe nenhuma relação entre os canais adjacentes, pelo que são identificados por um número. O canal 5 é o canal em que a RI “real” coincide com a RI “estimada” e por isso apresenta a performance óptima do detector. Estes testes reflectem a imprecisão associada às medições dos parâmetros físicos do meio ambiente do canal acústico submarino.

Neste teste consideramos que as características físicas do canal têm uma variação aleatória gaussiana com a média e o desvio padrão da tabela 4.2.

| Parâmetro | media | desvio padrão |
|--|---------------------|---------------------|
| (atenuação no) sedimento | 0.7 dB/ λ_p | 0.1 dB/ λ_p |
| perfil de velocidade de verão profundidade do ponto (4) | 15 m | 0.6 m |
| perfil de velocidade de verão velocidade no ponto (4) | 1510m/s | 0.2m/s |
| posição do emissor | 90m | 0.5m |
| distância horizontal emissor receptor | 500 m | 0.5 m |

Tabela 4.2 - Variação aleatória das características do canal.

A média dos restantes parâmetros do sedimento foram obtidos por interpolação de Lagrange, considerando os dados da tabela 4.1, e um desvio padrão de 5% da média.

Nas figuras 4.14 (a), (b) e (c), são apresentados os resultados para os captores colocados em 10, 15 e 20 metros de profundidade em que os canais de 1 a 9 têm as

mesmas propriedades físicas. Na globalidade os resultados apresentados, mostram a existência de canais em que a detecção é muito próxima da do canal “estimado”, e outros em que o desempenho do detector é nulo. Isto é revelador da imprevisibilidade dos canais acústicos submarinos e deve-se ao efeito não linear que os diferentes parâmetros do canal têm sobre a RI.

Verificamos também que os resultados apresentam uma grande diversidade espacial e que apesar de existirem canais em que a performance do detector é nula e canais com uma boa probabilidade de detecção para todos os sensores, os canais em que isso se verifica não coincidem de sensor para sensor. Por exemplo, para $SNR=0dB$ o canal 9 no captor colocado a 20m tem uma $PE \approx 0$, enquanto que no captor colocado a 15m a $PE \approx 0.9$, e no captor colocado a 10m a $PE \approx 0.8$.

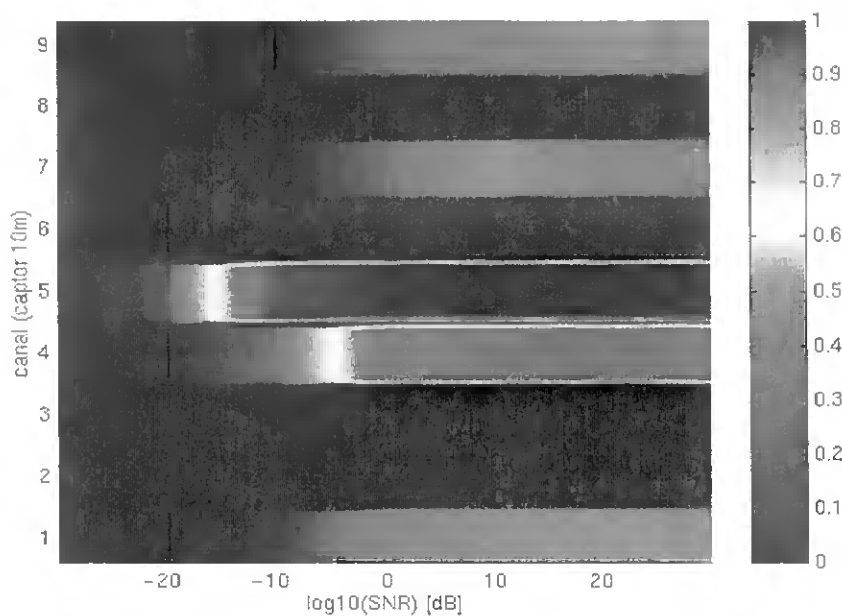


Figura 4.14 a - Resultados quando as características dos canais são aleatórias e o captor está colocado a 10m de profundidade.

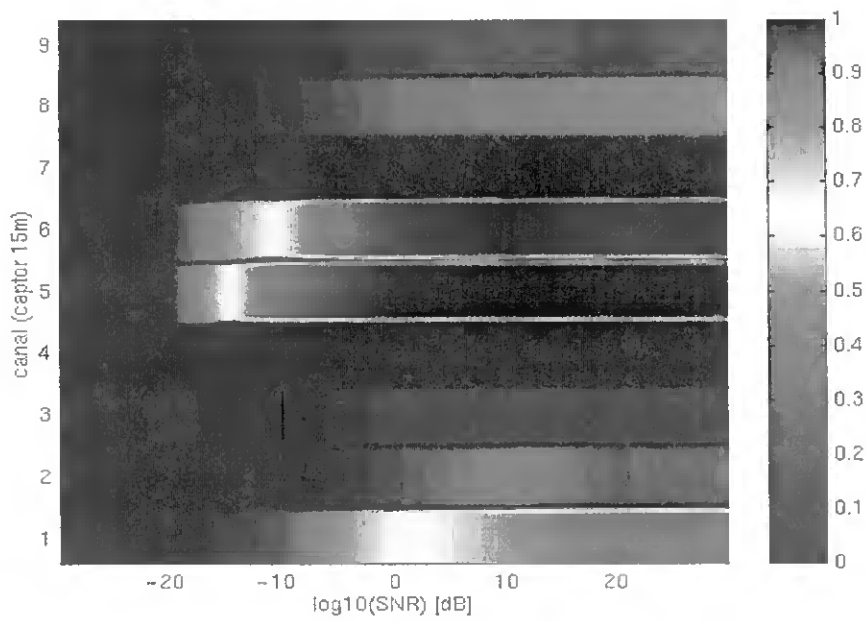


Figura 4.14 b - Resultados quando as características dos canais são aleatórias e o captor está colocado a 15m de profundidade.

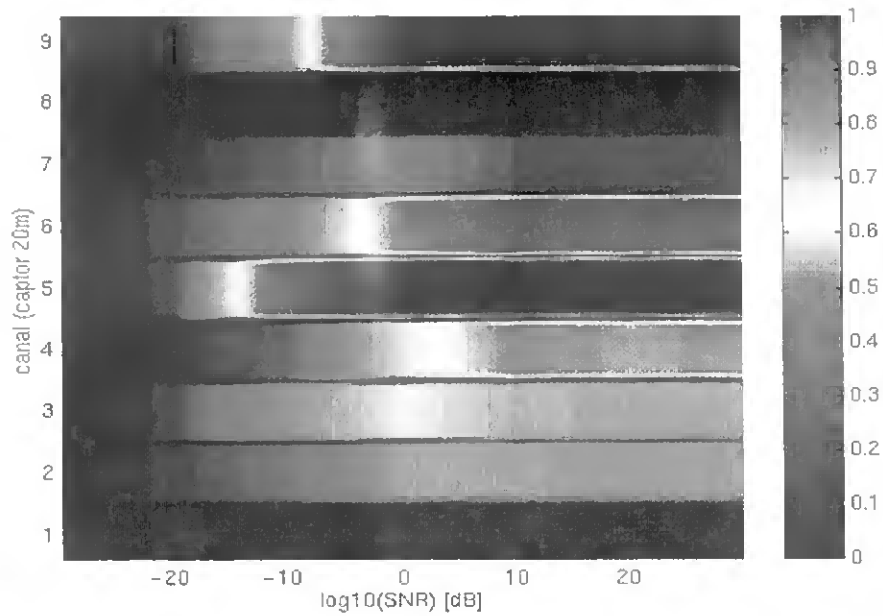


Figura 4.14 c - Resultados quando as características dos canais são aleatórias e o captor está colocado a 20m de profundidade.

A diversidade espacial verificada no teste aleatório, leva-nos a pensar que a podemos aproveitar para melhorar a probabilidade de erro do detector. Para isso fizemos a adição coerente dos sinais recebidos nos 3 dos sensores. Considerando que o sinal recebido no captor l se escreve

$$y_l(t) = s_l(t + \Delta_l) + n(t), \quad (4.8)$$

em que $n(t)$ representa o ruído aditivo não correlado no espaço e no tempo e Δ_l representa o atraso na chegada do sinal útil, $s_l(t)$, aos diferentes sensores. Podemos pensar em somar coerentemente os sinais recebidos nos captores. Se à distância emissor/receptor usada, os sinais chegarem todos aproximadamente ao mesmo tempo, ou seja se Δ_l for igual para todos os captores. Temos que o resultado da soma coerente dos sinais será dada por

$$b_0(t) = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L y_l(t) = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L s_l(t) + \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L n_l(t). \quad (4.9)$$

Considerando que enviamos o sinal foi $x(t)$ e que até chegar a cada um dos captores é filtrado pelos filtros $h_l(t)$, podemos rescrever a equação (4.9) na forma

$$b_0(t) = x(t) * \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L h_l(t) + \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L n_l(t). \quad (4.10)$$

Na figura 4.15 apresentamos os resultados da antena, quando aproveitamos a grande diversidade espacial dos sensores colocados a 10, 15 e 20m de profundidade.

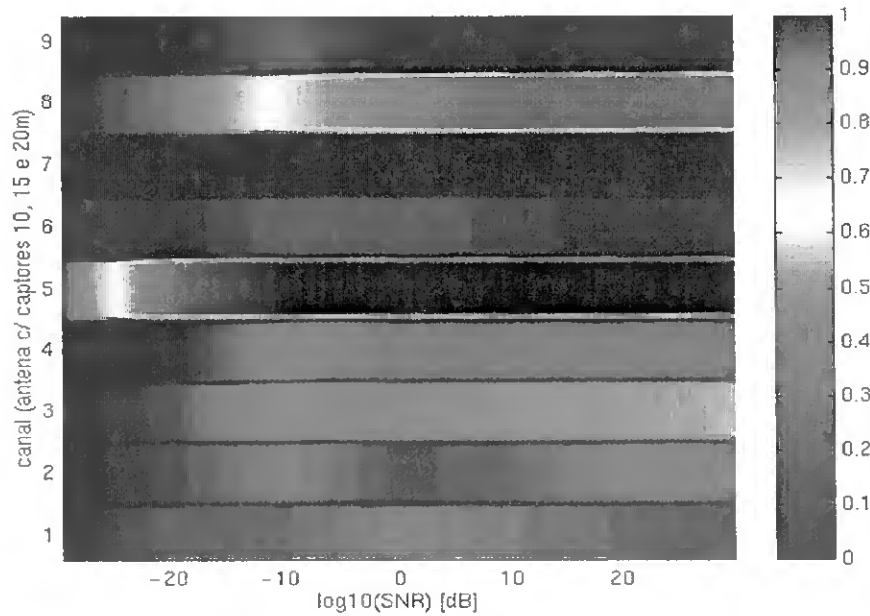


Figura 4.15 - Resultados obtidos com uma antena que usa os sensores colocados em 10, 15, e 20m de profundidade.

Os resultados mostram que a performance do detector piora em relação aos da figura 4.14, relativos a cada um dos sensores individualmente. Isto deve-se ao facto de que a distância de 500m é demasiado pequena para validar as aproximações tidas em conta. Verificamos também que a esperada diminuição da ISI por eliminação dos múltiplos caminhos incoerentes não se verifica, como pode ser visto na figura 4.16, onde mostramos a RI do canal “estimado” para os captor 10, 15 e 20m e o resultado da soma coerente destas RI’s.

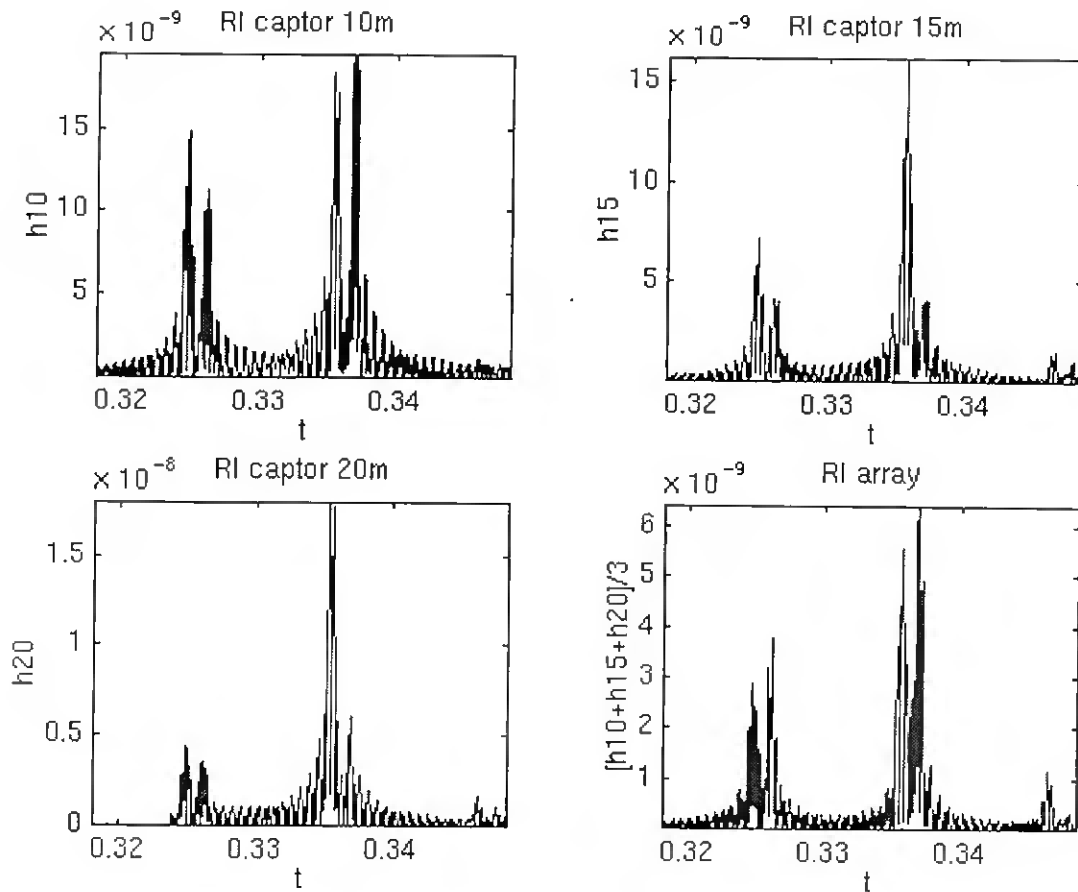


Figura 4.16 - Comparação da RI dos captores colocados a 10, 15 e 20m de profundidade, com o resultados obtido pela sua soma coerente.

Verificamos na figura 4.16, que com a soma coerente das RI's dos vários captores, a amplitude dos múltiplos caminhos em relação ao caminho com maior energia não diminui e inclusivamente a amplitude do caminho principal diminui em relação à dos captores individualmente.

Não podemos, no entanto, deixar de salientar que quando o canal coincide com o canal "estimado", os resultados do processamento coerente da figura 4.15, apresentam uma melhoria de aproximadamente 10dB de SNR. Mas esta melhoria não compensa, de forma alguma, as perdas de performance do sistema quando o canal não coincide com o canal "estimado".

O processamento coerente de antenas, usando a informação obtida à priori pelos modelos de propagação acústica, não deve ser implementado de uma forma tão simplista como nós o fizemos. Sugerimos, para uma análise posterior, a possibilidade de usar os modelos para estimar o instante de chegada do “caminho” com maior energia, ou seja para estimar Δ_t , e tendo em consideração o seu valor realizar um processamento coerente no tempo.

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo fazemos uma breve síntese do trabalho desenvolvido e dos resultados obtidos, apontando-se as limitações mais importantes. Por fim, fazemos uma breve apreciação das perspectivas de aproveitamento futuro da informação obtida à priori pelos modelos de propagação acústica submarina, para melhorar o desempenho das comunicações digitais submarinas.

Este estudo revelou-se particularmente complexo devido à falta de referências que nos permitissem perspectivar os resultados obtidos. Isto obrigou-nos a realizar muitos mais testes para além dos apresentados nesta dissertação. Estes testes permitiram otimizar aqueles que aqui apresentamos de forma a que estes sejam exemplificativos do que se passa na generalidade dos casos. Para dar uma ideia da complexidade do problema, referimos que foram gerados durante a realização desta dissertação aproximadamente 160 ficheiros de dados, com informação sobre as perdas de transmissão, a resposta impulsiva e a probabilidade de detecção para diversas condições de propagação.

O trabalho desenvolvido consistiu em estudar a utilização da RI “estimada” de um canal acústico para auxiliar a detecção de tramas de bits que foram filtradas pela RI desse canal. As RI do canal e do canal estimado foram calculadas pelo modelo de modos normais C-SNAP. O filtro/canal introduz ISI e ruído aditivo não correlado no espaço e no tempo na trama de bits original e consideramos que o filtro/canal “estimado” introduz uma ISI que de alguma forma se assemelhará à introduzida pelo filtro/canal. Para a detecção consideramos um detector de máxima verosimilhança

que, com este tipo de ruído, é equivalente a um detector de diferença quadrática mínima.

No Cap. 2 descrevemos o processo de propagação do som num canal acústico submarino, em águas pouco profundas, nomeadamente os múltiplos caminhos seguidos pelo som que estão na origem da ISI e as múltiplas fontes de ruído que nos levam à hipótese de que o ruído é branco e gaussiano. A descrição detalhada do sistema de comunicação foi feita no Cap. 3, nomeadamente o funcionamento do detector para o caso em que conhecemos à priori uma estimativa dos sinais úteis esperados no receptor. Os resultados experimentais foram apresentados no Cap. 4, e demonstraram a potencialidade do conhecimento à priori de uma estimativa da RI do canal quando conhecemos uma estimativa dos parâmetros do respectivo meio ambiente.

Como primeira aproximação a esta solução, este trabalho apresenta um estudo exaustivo sobre a sensibilidade da detecção de sinais, aos erros de estimação determinísticos e aleatórios dos parâmetros físicos do canal acústico submarino em águas pouco profundas.

Quando os erros de estimação dos parâmetros são nulos, estamos perante a situação teórica de que conhecemos exactamente os sinais esperados, e a probabilidade de erro (PE) do detector é praticamente nula para $SNR > 0\text{dB}$, como seria de esperar teoricamente para o detector de máxima verosimilhança. Quando temos apenas uma estimativa dos parâmetros físicos, e a SNR, é baixa a performance do detector decresce continuamente com o aumento do erro de estimação dos parâmetros, mas para grandes valores de SNR a performance do detector mantém-se próxima da

performance óptima durante alguns graus de variação do erro e depois cresce rapidamente para valores de PE próximos de 1. Ou seja, para grandes valores de SNR o efeito dominante na detecção é o grau de conhecimento do canal.

Verificamos também, que para grandes erros de estimação de alguns parâmetros, aparecem zonas de convergência onde a performance do detector se aproxima da performance óptima (obtida quando o canal estimado coincide com o canal). Este efeito é mais evidente quando consideramos os erros de estimação da distância entre a fonte e o receptor, em que de 7 em 7m a performance é praticamente idêntica à performance óptima, mesmo para valores de relação sinal ruído de 0dB.

Em relação à variação da densidade do sedimento verificamos que a PE diminui relativamente pouco quando o tipo de sedimento muda para um de características próximas (ver Tab. 4.2), no entanto esta imunidade tende a diminuir com o aumento da distância emissor/receptor. É de salientar que a PE aumenta mais rapidamente, quando consideramos que o sedimento estimado é menos denso que o do canal.

Fizemos também uma análise para quando o erro de estimação das propriedades físicas do canal é aleatório, esta situação pode ser considerada uma aproximação à realidade prática em que todas as medições apresentam uma margem de erro. Os resultados mostraram o aparecimento de canais estimados com uma PE que atinge valores próximos da PE óptima, sendo que em alguns deles a PE mínima só é atingida para valores médios e grandes de SNR. Mas em maior número aparecem canais em que a PE é aproximadamente 1.

O aproveitamento da diversidade espacial do canais acústicos submarinos, fazendo o processamento coerente dos sinais que chegam a uma antena, pareceu-nos ser uma boa solução quando analisamos os resultados para vários sensores colocados na vertical. No entanto, as nossas expectativas saíram goradas pois por um lado, a diversidade espacial não é suficientemente grande para a estrutura do canal em causa, e por outro, os tempos de atraso na chegada dos sinais aos sensores é significativo para a distância horizontal emissor/receptor considerada (aproximadamente 500m).

Desenvolvimentos futuros

Consideramos no Cap. 4, que era possível simular com um modelo de propagação acústica, a propagação do som em ambiente submarino. Para confirmar a validade prática deste estudo é necessário aplicá-lo a dados reais obtidos num meio ambiente cujos parâmetros físicos do canal acústico sejam bem conhecidos e depois usar o modelo de propagação acústico para calcular uma estimativa da RI do canal. Deverá nesse estudo ser possível equalizar com o modelo a verdadeira RI do canal, por manipulação dos parâmetros físicos dos quais depende o resultado do modelo. A confirmar-se esta possibilidade, poderíamos pensar, que no futuro será possível construir equalizadores adaptativos cujos coeficientes sejam uma estimativa dos parâmetros físicos do canal. Esta possibilidade está presentemente posta de parte para sistemas que operem em tempo real, pois o cálculo da RI por um modelo de modos normais, para um canal de banda estreita em altas frequências, pode demorar de aproximadamente um dia a algumas semanas. No entanto, se o meio ambiente for conhecido à priori, existe sempre a hipótese de pré-calcular a RI esperada do canal ou até realizar o cálculo iterativo da RI em tempo real a partir de uma RI esperada.

Uma outra possibilidade de aplicação mais realística deste estudo, é a utilização da RI obtida pelos modelos de propagação acústica para fazer um pré-equalização dos coeficientes de um equalizador adaptativo, antes do envio da trama de treino. Desta forma poderíamos aproximar os coeficientes dos coeficientes óptimos, antes de se iniciar a comunicação. Permitindo assim reduzir o número de iterações para atingir os coeficientes óptimos, como é exemplificado na figura 5.1.

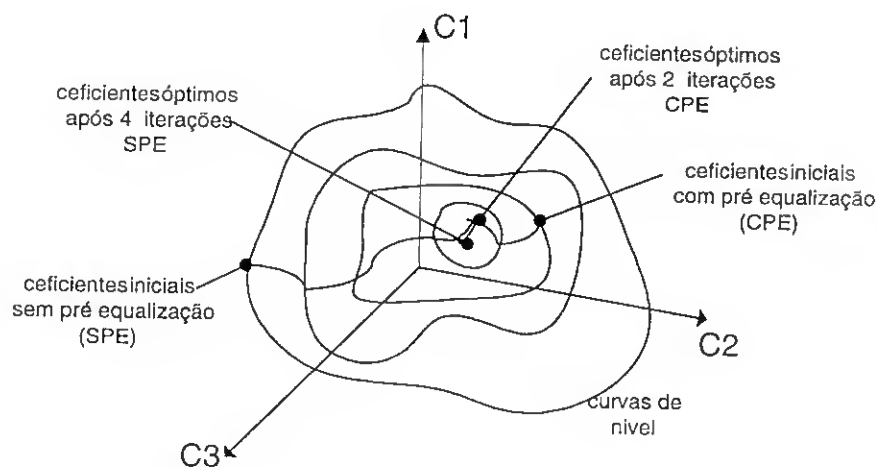


Figura 5.1 - Evolução dos coeficientes de um equalizador adaptativo sem e com pré-equalização.

Apesar dos resultados menos bons obtidos no Cap. 4 com o processamento de antenas, não podemos deixar de colocar a possibilidade de utilizar a informação obtida pelos modelos de propagação acústica submarina, para prever os tempos de atraso entre a chegada do sinal aos diferentes sensores da antena, e assim realizar um processamento coerente ponderado com os atrasos temporais estimados.

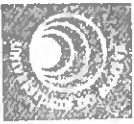
BIBLIOGRAFIA

- [1] Finn B. Jensen and Melchiorre C. Ferla, "The saclantcen normal-mode acoustic propagation model", Saclant ASW Research Centre, 1979.
- [2] Finn B. Jensen, William A. Kuperman, Michael B. Porter and Henrik Schmidt, "Computational Ocean Acoustics", American Institute of Physics, 1993.
- [3] Ivan Tolstoy and C. S. Clay, "Ocean Acoustics", American Institute of Physics, 1966,1987.
- [4] Clarence S. Clay and Herman Medwin, "Acoustical Oceanography", John Wiley & Sons, 1977.
- [5] M. Porter, "The KRAKEN normal mode program", Saclant Undersea Research Centre, 1991.
- [6] C. M. Ferla, M. B. Porter and J. B. Jensen, "Coupled SACALNTCEN normal mode propagation loss model", Saclant Undersea Research Centre, 1993.
- [7] M. Stojanovic, J. A. Catipovic and J. G. Proakis, "Phase coherent digital communications for underwater acoustic channels", IEEE Journal Oceanic Eng., vol. 19, 1994.
- [8] Adam Zielinski, Young-Hoon Yoon and Lixue Wu, "Performance analysis of acoustic communication in a shallow water channel", IEEE Journal of Oceanic Eng., Vol. 20, No. 4, 1995.
- [9] R. Gavin and R. F. W. Coates, "Analysis of the performance of an underwater acoustic communication system and comparison with a stochastic model", in Proc. OCEANS'94, 1994.
- [10] R. H. Owen, B. V. Smith, and R. F. W. Coates, "An experimental study of rough surface scattering and its effects on communication coherence", in Proc. OCEANS'94, 1994.
- [11] C. Bjerrum-Niese, Leif Bjorno, Marc Andre Pinto and Bruno Quellec, "A simulation tool for data-rate acoustic communication in a shallow-water, time-varying channel", IEEE Journal of Oceanic Eng., Vol. 21, No. 2, 1996.
- [12] J. Capitovic, M. Deffenbaugh, L. Freitag and D. Frye, "An acoustic telemetry system for deep ocean mooring data acquisition and control", in Proc. OCEANS'89, Seattle, WA, 1989.

- [13] Anthony G. Bessios, "Compound compensation strategies for wireless data communication over multimodal acoustic Ocean waveguide", IEEE Journal of Oceanic Eng., Vol. 21, No. 2, 1996.
- [14] S. Merrian and D. Porta, "DSP-based acoustic telemetry modems", Sea Techol., 1993.
- [15] Víctor Barroso, João Gomes, Gérard Ayela e Michel Nicot, "Shallow water communication system for AUV".
- [16] Victor Barroso, Pedro Geada e João P. Gomes, "Real time DSP based underwater communications", In Proc. of the Int. Conf. On Signal Proc. Applications and Technology (ICSPAT'93), Santa Clara, California - USA, 1993.
- [17] A. Kaya and S. Yauchi, "An acoustic communication system for subsea robot", in Proc. OCEANS'89, Seattle, WA, 1989.
- [18] R. Coates, "Underwater acoustic communication", in Proc. OCEANS'93, Victoria, BC, Canada, 1993.
- [19] G. S. Howe, P. Tarbit, O. Hinton, B. Sharif and A. Adams, "Sub-sea acoustic remote communication utilising an adaptive receiving beamformer for multipath suppression", in Proc. OCEANS'94, Brest, France, 1994.
- [20] P. S. D. Tarbit, G. Howe, O. Hinton, A. Adams and B. Sharif, "Development of a real-time adaptive equalizer for high-rate underwater acoustic data communication link", in Proc. OCEANS'94, Brest, France, 1994.
- [21] G. B. Henderson *et al.*, "Investigation of adaptive beamformer performance and experimental verification of applications in high data rate digital underwater communications", in Proc. OCEANS'94, Brest, France, 1994.
- [22] Milica Stojanovic, "Recent advances in high-speed underwater acoustic communications", IEEE Journal of Oceanic Eng., Vol. 21, No. 2, 1996.
- [23] M. Stojanovic, J. A. Catipovic and J. G. Proakis, "Reduced-complexity spatial and temporal processing of underwater acoustic communication signals", J. Acoust. Soc. Am. 98 [2], Pt. 1, 1995.
- [24] D. Thompson, J. Neasham, B. S. Sharif, O.R. Hilton, and A. E. Adams, "Performance of coherent PSK receivers using adaptive combining and beamforming for long range acoustic telemetry", 3th European Conference on Underwater Acoustics, Greece, 1996.
- [25] C. B. Papadias and A. J. Paulraj, "A constant modulus algorithm for multiuser signal separation in presence of delay spread using antenna arrays", IEEE Signal Processing Letters, Vol. 4, No. 6, 1997.

- [26] Edward A. Lee, "Digital Communication", Kluwer Academic Publishers, second edition, 1994.
- [27] John G. Proakis, "Digital Communications", McGraw-Hill Book Company, second edition, 1989.
- [28] H. L. Van Trees, "Detection, Estimation and Modulation Theory", Krieger Publishing Company, 1992.
- [29] S. Jesus, "Source localisation in shallow water by normal-mode matching: synthetic and real data analysis", Saclant Undersea Research Centre, 1989.





ANEXOS

| | |
|------------|----------|
| 17 105 139 | 26309/2 |
| 6. 1. 15 | 5. 1. 15 |

2 5 11

1

Índice

Anexo 1 - Publicações com “Referee”

Anexo 2 - Publicações em Actas de Reuniões Científicas

Anexo 3 - Outras Publicações

ANEXO 1

Publicações com “Referee”

VARIATIONS OF MN, FE AND S CONCENTRATIONS IN SEDIMENT PORE WATERS OF RIA FORMOSA AT DIFFERENT TIME SCALES

M. CAETANO¹, M.J. MADUREIRA¹, C. VALE¹, M.J. BEBIANNO² AND M.L. GONÇALVES³

KEYWORDS: short-time scales; iron; manganese; sulphur; pore water; intertidal sediments.

ABSTRACT

Intertidal sediments of Ria Formosa have been surveyed at different time scales. Pore water of short sediment cores was collected bimonthly at five stations, from May 1993 to June 1994, around low-tide. One location was studied intensively every 1.5 hour, during a 6-hour air-exposure period, and during 20 minutes (1, 5, 10 and 20 minutes) immediately after tidal water had inundated the sampling site. Determinations of vertical profiles of pH, Eh, water content, O₂, total dissolved Mn (Mn_{diss}), total dissolved Fe (Fe_{diss}) and inorganic sulphur [(HS⁻)_t] were carried out in all samples. The results obtained indicate that daily variations of Mn_{diss}, Fe_{diss} and (HS⁻)_t concentrations appear to be superimposed to the seasonal ones. Probably, the renewal of the pore water at periods of tidal inundation causes advective transport of manganese and exchange of iron, between the pore water and the solid fraction of the sediment that masks seasonal fluctuations induced by temperature and organic matter input variations.

INTRODUCTION

Many estuaries in Europe are macro- and mesotidal, with extensive intertidal areas daily alternating between atmospheric exposure and tidal inundation. Sediments in coastal ecosystems are effective sites of organic matter transformation that has been deposited on the sediment or produced inside the sediment. Biological productivity varies seasonally and may influence early diagenetic reactions in superficial sediments by altering the overlying water O₂ concentration, O₂ penetration depth and the supply of organic carbon. Changes in the reducing and oxidising conditions of the sediment that may be produced this way, determine the direction of the biogeochemical reactions (HALLBERG, 1992). Consequently, because the thickness of the oxic layer varies, in general, in the millimetre scale in estuarine sediments (BAILLIE, 1986), dissolved Mn and dissolved Fe in pore waters may vary on a sea-

sonal scale (ALLER, 1994). However, the intertidal sediment pore water chemistry is more complex due to the frequent disturbance caused by tides and wind storms. In particular, alternating air-exposure and inundation of the sediment associated with the tidal rhythms, induce pulses of irrigation that may produce alternating aerobic and anaerobic conditions in the upper sediment layer on shorter time scales (KEENER and WALLMANN, 1992).

Ria Formosa, a shallow mesotidal coastal lagoon located in the South of Portugal, is an example of these environments where the intertidal area is a third of the total lagoon area. Profiles of total dissolved Mn, total dissolved Fe and inorganic sulphur concentrations in the pore water of intertidal sediments were measured at different time intervals (minutes, hours and season) and the way how these tidal-induced effects may mask the seasonal variations was examined.

ROLE OF MICROORGANISMS IN MINERALIZATION PROCESSES IN INTERTIDAL SURFACE SEDIMENTS SUBJECT TO HIGH TEMPERATURES: AN INCUBATION EXPERIMENT

C. ROCHA., M.J. MADUREIRA and M. CAETANO

Keywords: Benthic microorganisms; temperature, nutrients, diagenesis, intertidal sediments

ABSTRACT

In order to study how N, P, Fe, Mn and S concentrations in pore waters change with time at different temperatures, an incubation experiment was carried out with surficial intertidal sediment. To evaluate the importance of benthic microorganisms, an abiotic control was established by poisoning sediment. The live and poisoned sediments were incubated for ten hours at 10, 21, 30 and 40°C. Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN), Dissolved Reactive Phosphorus (DRP), NH_4^+ , total dissolved manganese (Mn_{diss}), total dissolved iron (Fe_{diss}) and soluble inorganic sulphide (HS^-), were followed in the pore water samples. Results indicated that high temperature influenced nitrification, allowing accumulation of ammonia and that microorganism activity did not seem important for Mn reduction. Anaerobic nitrification by Mn reduction was advanced as an explanation of the behaviour of DIN during the experiment.

INTRODUCTION

The surface layer of sediments is a region of intense diagenic activity, due, among other things, to a high organic matter content and the presence of large populations of benthic microorganisms (FROELICH *et al.*, 1979; NIXON, 1981). This is even more pronounced in intertidal flats, on account of higher average temperatures, and a higher degree of sediment reworking by tidal oscillation. Hydrodynamic stress and large fluctuations in sediment temperature are important physical stimuli to chemical exchange across the sediment-water interface and to activity of the benthic microbial population (HELLER and DE VRIES, 1983). On the other hand, temperature is also rate-regulating in heterogeneous reactions with the sediment solid phase (CROSBY *et al.*, 1984) including reactions involved in the degradation of organic matter, that cause changes in the concentration of redox pairs like Mn(IV)/Mn(II) , Fe(III)/Fe(II) , $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ (BERNER, 1980).

In short, the transformation of organic and

inorganic materials within the sediment is influenced by temperature and will produce important changes in the concentration of chemical species present in the pore-waters. Large variations of temperature, reaching maxima of 45°C during summer emersion, have been recorded in intertidal sediments of the Sado estuary, Southwest Portugal. The purpose of this work was to evaluate the role of temperature on the remineralization of organic matter. This was achieved by studying the evolution of reduced species of N, P, Mn, Fe and S in pore water of whole sediment at a wide range of temperatures, such as found in the field. To investigate the influence of microorganisms, an abiotic control was established by using poisoned sediment.

MATERIALS AND METHODS

An incubation experiment was run using intertidal sediment sampled in April 1994. Sediment was collected during the night at the beginning of tidal



Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters

M. Caetano ^{a,*}, M. Falcão ^a, C. Vale ^a, M.J. Bebianno ^b

^a Instituto Português de Investigação Marítima (IPIMAR), Av. Brasília, 1400 Lisbon, Portugal

^b Universidade do Algarve, U.C.T.R.A. Campus Gambelas, 8000 Faro, Portugal

Received 11 September 1995; revised 5 March 1996; accepted 7 April 1997

Abstract

Concentrations of ammonium, manganese and iron were examined in sediment pore water and near-bottom water of inter-tidal sediments of Ria Formosa, a coastal lagoon in the South of Portugal, during the short period of time that water flooded the area. Short-sediment cores and overlying water retained during the ebb tide were sampled at air-exposed area. Immediately after the inundation sediment cores and flooding water were repeatedly collected over short periods of time: 20 min for ammonium and 60 min for iron and manganese. The pore water composition of the upper 2-cm sediment changed dramatically in NH_4^+ , Mn and Fe during the first minutes of the flood. This decrease was recorded together with an increase of ammonium and manganese in the flooding water. The inundation causes a mixing of freshly tidal water in the interstices of sediment surface, pore water being mixed with sea water and oxygen supplied to anoxic layers of the sediment. Consequently NH_4^+ in pore water and weakly bound to sediment is exported to the water column, Mn(II) also escapes from the sediment, but Fe(II) is oxidised rapidly and iron is recycled inside the sediment. These processes occur on a semi-diurnal time scale that implies a continuously re-adjustment of the chemical of inter-tidal sediment surface of Ria Formosa. © 1997 Elsevier Science B.V.

Keywords: tidal flushing; pore waters; ammonium; iron; manganese

1. Introduction

Extensive inter-tidal areas are a major feature of macro- and meso-tidal estuaries. In these areas the tide alternatively inundates and exposes the sediment surface to the atmosphere. These periodic covering and uncovering situations of the sediment induce a non-equilibrium condition. During the uncovered period, the inter-tidal sediment, in contrast to subtidal sediments, is submitted to different conditions of light, temperature and pressure. In addition to this,

the flowing water during both flood and ebb tides can interact with the sediment pore water. The way water floods the inter-tidal area is rather complex, and in the first minutes sediment may be re-suspended and sea water mixed with pore water of surface sediment layers. The result is the change of pore water composition achieved during the air-exposed situation.

Inter-tidal areas are dynamic ecosystems where large amounts of organic matter undergo rapid decomposition producing ammonium, among other compounds (Boulegue et al., 1982). Manganese(IV) and Fe(III) reductions are assumed to be important

* Corresponding author. E-mail: mcaetano@ipimar.pt

METAL-RICH CONCRETIONS ON THE ROOTS OF SALT-MARSH PLANTS: MECHANISM AND RATE OF FORMATION

Bjørn Sundby¹, Carlos Vale², Isabel Caçador³, Fernando Catarino³, Maria-João Madureira², and Miguel Caetano²

¹INRS-Océanologie, Université du Québec, Rimouski, QC, Canada G5L 3A1

²IPIMAR, Avenida Brasília, 1400 Lisboa, Portugal

³Departamento de Biologia Vegetal, Universidade de Lisboa, Campo Grande C2, Lisboa, Portugal

ABSTRACT

The roots of the vascular plant *Spartina maritima*, growing in the salt marshes of the Tagus Estuary, Portugal, are surrounded by tubular concretions whose diameter can reach more than 0.2 cm. Concretions are also found scattered within the sediment matrix in and below the root zone. The concretions comprise 4% (d.w.) of the sediment and contain $11.7 \pm 1.6\%$ iron compared to $4.9 \pm 0.3\%$ iron in the sediment in which they are found. They are formed by the precipitation of iron oxides in the pores between the sediment grains; this has filled about 1/6 of the originally available pore space. To produce the concretions, the plants have extracted 0.25% Fe from the anoxic bulk sediment and concentrated it into the oxidized micro-environment surrounding each root. A mass balance model using cylindrical geometry shows that the observed concretion density can be produced by a network of roots with 1 cm spacing. The space between the roots limits the amount of iron that is available to a given root and thus determines the size of the individual concretion. Field observations and mathematical modeling show that plants can produce concretions on their roots in the space of a few weeks.

The rhizoconcretions are 5 -10 times enriched in Cd, Cu, Pb, and Zn with respect to the sediment surrounding them, and the smaller diameter concretions are more enriched than the larger ones. The preferential enrichment of the smaller diameter concretions, which was not observed for Fe and Mn, is independent of depth in the sediment for Cd and Cu; but for Zn and Pb the preferential enrichment is most pronounced within the upper trace metal contaminated sediment layer. The rhizoconcretions have acquired their load of metals via diffusion from the surrounding sediment. In the case of Fe and Mn, the concentration gradient that drives the diffusion is maintained by the precipitation of insoluble oxides. In the case of Cd, Cu, Zn and Pb, the mechanism that maintains a concentration gradient towards the surface of the root is not known, but our data show that *S. maritima* is capable of mobilizing trace metals dispersed in reducing anoxic estuarine sediment and concentrate them into the distinct oxidized microenvironments that surround the roots.

INTRODUCTION

Iron oxide coatings have been found on the roots of many flood tolerant plants growing in a large variety of aquatic environments, both fresh and saline (Bartlett, 1961; Crowder and St-Cyr, 1991; Otte et al., 1989; Taylor et al., 1984). It has been suggested that their formation is a mechanism for increasing waterlogging tolerance (Green and Etherington, 1977) and for reducing the uptake of excessive amounts of potentially toxic reduced species of iron, manganese, and sulfur (Armstrong, 1967; Bartlett, 1961; Green and Etherington, 1977). The coatings, which are generally known as iron plaque, are formed on the outer cell layer of the root by the oxidation and precipitation of Fe(II), abundant in the pore water of sediments (Mendelsohn and Postek, 1982). The coating is usually quite thin and appears as a reddish brown discoloration on the otherwise white root (Mendelsohn and Postek, 1982; Otte et al., 1989). Several possible mechanisms for the

oxidation of Fe(II) have been proposed, but among these the oxidation by the oxygen diffusing into the sediment from the root itself is the one most commonly accepted (Mendelsohn et al., 1995). The roots of marsh plants are efficient conduits of oxygen to the interior of the sediment because of their well developed aerenchyma system (Anderson, 1974) which allows oxygen to diffuse from the leaves to the roots (Teal and Kanwisher, 1966). The diffusion takes place in the gas phase which is 10^3 times faster than in the aqueous phase. The oxygen not consumed by root respiration is available for diffusion into the surrounding sediment (Armstrong, 1970).

In the salt marshes of the Tagus Estuary, Portugal, iron oxide plaque has been observed on the roots of the vascular plants *Spartina maritima* and *Aster Tripolium* (Caçador et al., 1996a; Caçador et al., 1996b). In addition, however, many roots are surrounded by tubular concretions 0.5 to 2 mm in diameter, up to 2 cm long (Fig. 1a) (Caçador, 1994; Vale et al., 1990). Tubular concretions are also found scattered within the sediment matrix, both within and below the root zone. The core of the concretions often contains vestiges of root material (Fig. 1b). The concretions are physically robust and can be separated from the sediment by sieving. Chemical analysis shows them to be enriched in iron relative to the sediment in which they are found.

The existence of these iron rich concretions (hereafter called rhizoconcretions after Vale et al., 1990) in salt marsh sediments raises a number of interesting questions about how they are formed and how fast they grow, and about their significance in protecting plants against toxic elements. Here we present data on the major and trace elemental composition of rhizoconcretions and the sediment in which they are found. Using geochemical mass balances and flux calculations we discuss the mechanism whereby the concretions are formed, the rate at which they grow, and the processes whereby they acquire their chemical composition.

MATERIALS AND METHODS

Sediment cores were collected from non-vegetated and *Spartina maritima* colonized sites in the Pancas salt marsh, located in the south-eastern part of the Tagus Estuary. The core from the non-vegetated site was sectioned into 3 cm depth intervals and samples were packed into leak proof polycarbonate centrifuge tubes and centrifuged to separate the pore water from the solid phase. Samples were set aside for solid-phase analysis. The core from the vegetated site was also sectioned and each section was then wet sieved using sieves of 2, 1, 0.5, and 0.25 mm mesh size. Concretions were separated by hand from organic debris using tweezers and a binocular microscope and grouped into the following size classes: 0.25-0.5 mm, 0.5-1 mm, 1-2 mm, and >2 mm. The dried samples were ground in a mortar in preparation for analysis.

The filtered pore water samples were analyzed for dissolved Fe with atomic absorption spectroscopy, using aqueous standards for accuracy and precision. Acid volatile sulfide (AVS) was determined polarographically after acidification with 3N HCl and trapping of the released sulfide in 1 M NaOH (Henneke et al., 1991; Luther et al., 1991). The solid-phase sediment and the rhizoconcretions were digested in a mixture of hydrofluoric acid and aqua regia and analyzed for total Al, Si, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Cd, Zn, and Pb with atomic absorption spectroscopy (Rantala and Loring, 1977). International sediment reference standards were used to ensure accuracy, and the precision was determined by analyzing replicate samples. The precision, expressed as the relative standard deviation, was 2.3% (Al), 1.6% (Si), 4.7% (Ca), 3.6% (Mg), 2.3% (Fe), 8.6% (Mn), 3.9% (Zn), 2.0% (Cu), 4.0% (Pb), and 7% (Cd).

RESULTS AND DISCUSSION

The abundance and major element composition of rhizoconcretions.

There are few concretions in the upper 3 cm of the sediment column, which coincides with low abundance of roots. However, concretions are abundant within the root zone (3-20 cm) and in the anoxic sediment below the root zone, and they comprise on the average 4% (d.w.) of the total sediment mass. The concentration of the major rock forming elements Al, Si, Ca, and Mg in the concretions is similar to that in the sediment within which they occur (table 1). In contrast, the iron content of the concretions, $11.7 \pm 1.6\%$ (d.w.), is much higher than in the surrounding sediment, which only contains $4.9 \pm 0.3\%$ iron (table 1). The concretions are also enriched in Mn, but the low abundance of Mn in these sediments makes this element less important than iron for concretion formation. X-ray analysis of concretions has confirmed that the iron is present mostly as iron oxides and hydroxides (Caçador, 1994; Vale et al., 1990), in agreement with previous studies of the mineralogy of iron plaque (Chen et al., 1980). This allows us to conclude that the rhizoconcretions were formed by the oxidation and precipitation of dissolved iron, diffusing towards the root from the surrounding sediment. The precipitated iron oxide partly fills the original pore space and cements the sediment particles together.

The mechanism of forming rhizoconcretions.

The iron content of the rhizoconcretions in the Tagus Estuary salt marshes varies within only narrow limits (relative standard deviation is 15%) and there is no relationship between the iron content and the diameter of the concretion (fig. 2). This implies that, as iron oxide is being precipitated, the redox boundary moves radially outward from the root surface such that iron oxide precipitation takes place progressively further away from the

root surface. A concretion therefore grows via the precipitation of iron oxide at its outer boundary (Fig. 3). This is consistent with the rapid kinetics of the oxidation of Fe(II) by oxygen in sediment pore water (Stumm and Morgan, 1981). We do not know which factors control the iron content of the concretions, and in principle there is no reason why they could not contain more iron than what we observe, for there is abundant unfilled pore space available for iron oxide precipitation. This can be seen by considering how much iron oxide cement would be required to fill the entire available pore space. Adopting a value of 0.80 for the initial porosity of the sediment and 2.6 for the density of the sediment particles, a 1 cm³ volume of sediment consists of 0.8 cm³ pore space and 0.2 cm³ solids. The latter has a mass of $0.20 \times 2.6 \text{ g} = 0.52 \text{ g}$. If we assume that the cement consists of Fe(OH)₃, which has a molar volume of 20 cm³ mol⁻¹ and a molecular weight of 107, the mass of cement that would fill the pore space is $(0.8/20) \times 107 \text{ g} = 4.28 \text{ g}$. Since the total mass contained in 1 cm³ of concretion is $4.28 \text{ g} + 0.52 \text{ g} = 4.80 \text{ g}$, the proportion of iron oxide cement in a rhizoconcretion with all the pore space filled would be 89% as Fe(OH)₃ or 47% as Fe, expressed on a dry weight basis. Thus only about 1/6 of the originally available pore space has been filled by the 7.7% Fe precipitated in the Tagus Estuary rhizoconcretions.

The mass balance of iron between concretions and the surrounding sediment.

Since there is on the average 60 mg g⁻¹ more iron in the rhizoconcretions than there is in the sediment, iron must have been extracted from the original sediment and transported into the micro environment surrounding each root. Assuming that all the iron was originally dispersed homogeneously throughout the sediment, a simple mass balance calculation shows that the original iron content of the sediment before the concretions were formed was the sum of the fractions now in concretions and sediment, i.e. $0.04 \times 11\% +$

$0.96 \times 5 \% = 5.25 \%$. The plants have thus extracted 0.25 % iron from the bulk sediment (equivalent to about 5.0% of the total Fe) in order to produce the concretions. Non-vegetated marsh sediments are anoxic and reducing within a few mm of the sediment-water interface, and therefore the dispersed iron must have been in the form of Fe(II), probably as FeS and FeS₂. The pore waters of non-vegetated Tagus Estuary salt marsh sediments do indeed contain abundant soluble Fe(II), free to migrate towards an oxic-anoxic interface and precipitate as iron oxide.

Sediments collected from non-vegetated areas close to the marshes contain abundant acid volatile sulfide (AVS) (50 - 200 $\mu\text{mol g}^{-1}$) (Madureira et al. 1996), which we assume to be mostly FeS. This corresponds to 0.25-1.0% iron available for the formation of rhizoconcretions. Assuming that this sediment is representative of the sediment before the plants colonized it and produced rhizoconcretions, we conclude that the roots of the marsh plants are remarkably efficient in extracting, transporting, and concentrating iron, operating with an efficiency of 30-100%. In fact, there is little or no AVS detectable within in the root zone (5-20 cm depth interval) of the vegetated marsh sediments (Madureira et al. 1996), testifying to the efficiency of the plants in oxidizing reduced components of the sediments.

Mass balance of iron with respect to individual rhizoconcretions.

Given the cylindrical geometry of rhizoconcretions, we can assume that the iron oxide cement in a concretion was supplied from the cylindrical volume of sediment surrounding it. Simple mass balance calculations can then provide the dimensions of the depleted sediment volume according to:

$$r_s^2 = r_p^2 \times (\text{Fe}_p / \text{Fe}_s) \quad (1)$$

where r_s is the radius of the sediment cylinder, r_p is the radius of the concretion, Fe_p is the %Fe in the concretion and Fe_s is the %Fe extracted from the sediment. For example, to supply the iron necessary to produce a concretion of 1 mm radius containing 7% Fe as cement requires a sediment cylinder of 5.3 mm radius if the amount extracted corresponds to 0.25 %. The extraction of 0.25 % dispersed iron in a given sediment into concretions of this dimension containing 7 % Fe cement could thus be accomplished by a network of roots with a 10.6 mm spacing. Because a concretion will only grow as long as there is a flux of dissolved iron to its surface, the concentration of dissolved iron in the pore water (and not the amount of extractable iron) limits the size of a concretion. Since iron is virtually insoluble in its oxidized form, the concentration of dissolved iron in the sediment located between two adjacent roots will decrease and the flux will stop the moment the oxidized zones surrounding adjacent roots coalesce. In other words, concretions will keep growing until the sediment between the roots becomes oxidized. Since the time for this to happen is dependent on the root spacing, irregular root spacing, as found in nature, leads to a wide range of concretion dimensions, which is what we observe.

The growth rate of rhizoconcretions.

By observing individual *A. tripolium* plants in Tagus Estuary salt marshes, it has been found that young growing plants can produce rhizoconcretions of measurable size on their roots within a period as short as two weeks. (Caçador, I., unpublished results). To examine the growth rate theoretically, we will use cylindrical geometry to model the growth of rhizoconcretions. To obtain an expression for the time it takes to grow a concretion we will assume that the concretion grows by precipitating the flux of dissolved iron from the surrounding sediment on its surface. It can be shown (Berner, 1980) that the time t to grow a concretion of radius r_p at steady state is:

$$t = r_p^2 / [2H^2D_s (C_L - C_S)] \quad (2)$$

where D_s is the whole sediment diffusion coefficient; C_L is the concentration of Fe(II) in the sediment pore water; C_S is the concentration of Fe(II) at the surface of the concretion; and H is given by the expression

$$H = (\Phi v_p / F_p) [(\Phi v_d / F_d) - (\Phi v_p / F_p)]^{-1/2} \quad (3)$$

where Φ is the sediment porosity; v_p is the molar volume of the precipitating material; v_d is the molar volume of the dissolving material; F_p is the volume fraction of the precipitating material in the concretion; and F_d is the volume fraction of the dissolving material in the bulk sediment.

As an example, we will use the model to calculate the time necessary to grow a 0.25 mm concretion ($r_p = 0.125$ mm) in a sediment of the composition we find in the Tagus Estuary. We assume that the precipitating material is $\text{Fe}(\text{OH})_3$, that the dissolving material is FeS , and that their molar volume is identical and equals $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. We assume further that the concentration of Fe(II) at the surface of the concretion is zero and that Fe(II) in the bulk pore water is 1 mM, which corresponds to measured values. We also assume that Fe(II) is transported by molecular diffusion. In this case,

$$r_p = 0.0125 \text{ cm}$$

$$F_p = 0.12 \text{ (calculated as 1/6 of original pore volume)}$$

$$F_d = 0.005 \text{ (} F_d = F_p \times (\text{Fe in sediment/Fe in concretion}) \text{)}$$

$$v_p = v_d = 20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$D_L = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$C_L = 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$C_S = 0$$

$$\Phi = 0.80$$

Inserting these values into equations 2 and 3 gives the result that, at steady state, it will take about two weeks to grow a 0.25 mm concretion. Under the same conditions it would take 8 months to grow a concretion of 1 mm diameter (fig. 4).

The steady state assumption in the model probably leads us to overestimate the growth rate since the oxygen supply to the sediment is likely to vary with the photosynthetic activity of the plants. During periods when respiration dominates, it is likely that concretion growth decreases, or even stops, such that precipitation is discontinuous. The assumption of molecular diffusion, on the other hand, probably leads us to underestimate the growth rate. Because of strong evapotranspiration from salt marsh plants during the summer, it can be assumed that the pressure gradient between the water in the sediment and the water in the plant will induce pore water to flow towards the root, thereby increasing the flux of solutes, including Fe(II), towards the root. A further complication is the alternating inundation and drainage of the marshes which causes advective exchange of the pore water with the overlying water (Caetano et al., 1997). Since we are not able to establish the relative importance of these phenomena, the model calculations must be taken as first order estimates only. However, it seems reasonable to conclude that rhizoconcretions of the sizes observed can be produced during the active growing season of the plants, in agreement with the field observations.

Preservation of rhizoconcretions upon burial.

Rhizoconcretions survive burial in anoxic sediments. We have found rhizoconcretions in anaerobic salt marsh sediments in the Tagus Estuary, 50 cm below the root zone. The age of these sediments is pre-industrial because of their low level of lead and other trace metals of industrial origin. Rhizoconcretions are also found in areas of the salt marshes that were once vegetated but are now non-vegetated because of the way the marsh morphology has evolved. The major element composition of these concretions is similar to the composition of those being formed today, but the iron content is significantly lower. The lower iron content might be the result of a loss of some iron during the time that has passed since they were buried. However, since we do not understand the factors that control the iron content of rhizoconcretions, the lower iron content could equally well be due to other factors.

It is not likely that the iron concentrated into the rhizoconcretions would be dispersed under anoxic, reducing conditions. For dispersion to take place, the local concentration of dissolved iron would have to increase above the ambient Fe(II) concentration in order to create the concentration gradient that would transport iron away from the concretion surface. This does not seem very likely to happen. It is more likely that the excess iron contained in the concretion would be precipitated locally as a sulfide, and perhaps eventually be converted to pyrite, neither of which would lower the iron content. Instead it would convert the cement from iron oxide to iron sulfide. Indeed, cycling between Fe(II) and Fe(III) minerals on a seasonal basis has been observed in other salt marshes (Kostka and Luther, 1995; Luther and Church, 1988).

The trace metal content of rhizoconcretions.

Most of the rhizoconcretions we have analyzed contain more Cd, Cu, Pb, and Zn than the sediment (fig. 4, table 2). If we compare the concretions with the composition of the sediment before it became contaminated by man's activities ($30 \mu\text{g g}^{-1}$ Zn, $50 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb, $8 \mu\text{g g}^{-1}$ Cu, and $0.12 \mu\text{g g}^{-1}$ Cd) then the concretions are enriched by factors as high as 40x (Zn), 50x (Pb), 8x (Cu), and 30x (Cd). However, the highest concentrations of Zn and Pb are in concretions from the top 25 cm of the sediment column, which is strongly contaminated in trace metals, so if we compare the concretions with the sediment in which they occur instead of with pre-industrial sediment, then the enrichment is only on the order of 5-10. This is quite similar to the degree of enrichment we observe for iron, which is about 13x when a background concentration of 4.5% non-reactive iron is subtracted from both concretions and sediment.

However, there is a major difference between the distributions of trace metals in the rhizoconcretions and the distribution of iron and manganese: the smaller concretions are clearly more enriched than the larger ones in Cd, Cu, Pb, and Zn. This difference between small and large concretions is very pronounced for Cd and Cu, and for these two elements the difference seems to be independent of the depth at which the concretions are found. For Pb and Zn the preferential enrichment of small concretions seems to be more pronounced within the upper 25 cm of the sediment layer. For Zn it appears furthermore that the depth relationship is more pronounced than the size relationship.

The mechanism of trace metal enrichment

The rhizoconcretions must have acquired their load of trace metals by immobilizing metals diffusing from the surrounding sediment. Diffusion towards the root requires that a

concentration gradient of dissolved trace metals directed towards the root be established in the pore water. In direct contrast to iron, which is more soluble in reducing sulfidic sediments than in the oxidizing environment surrounding the root, trace metals are more soluble in the presence of oxygen than in the presence of sulfide (Gobeil et al., 1987). We have also confirmed experimentally that the oxidation of anoxic AVS rich sediments leads to increased concentrations of dissolved Cd, Cu, Pb, and Zn (Caetano, unpublished results). One would therefore expect that the oxidation of metal sulfides by the oxygen diffusing from the root would increase the concentration of dissolved metals in the sediment layer surrounding the root, creating a concentration gradient directed away from the root into the surrounding sulfidic sediment. This would lead to trace metal depletion rather than to the observed enrichment; conditions must therefore exist near the root surface that lower the concentration of dissolved trace metals and thereby create a flux of dissolved metals towards the root. This is illustrated schematically in fig. 6.

We do not know the mechanism whereby the concentrations of dissolved trace metals are kept lower near the root surface than further out in the oxidizing micro environment surrounding the root. One possibility is that organic complexing agents, released from the root, lower the concentration of the free metals near the root surface (Morel et al., 1986). This would alter the speciation and create a gradient in the free ion concentration towards the root surface, even in the absence of a gradient in the total metal concentration. It is also conceivable that diurnal production and consumption patterns of organic ligands and oxygen may result in trace metal accumulation in the interior regions of the concretions. It is difficult to see how the mechanism could be related directly to the presence of iron oxide, which appears to be present uniformly throughout the rhizoconcretion. However, the sorption equilibrium between metals and iron oxide is a function of the pH (Tessier, 1992), and the low pH in the sulfide oxidation zone would inhibit the adsorption of trace metals in the outer regions of the concretions, favoring

sorption or precipitation in the interior regions. Finally, it is possible that the metals are taken up into the root itself and immobilized within the root tissue. Many of the roots in Tagus Estuary salt marshes do indeed show very much higher trace metal concentrations than the sediment (Caçador et al., 1996a), and since the rhizoconcretions invariably contain root remains in their center, this could explain why the smaller diameter concretions contain the highest trace metal concentrations: the larger the diameter, the more the root material is diluted by sediment.

Whatever the mechanism is that creates a flux of the trace metals Cd, Cu, Zn, and Pb towards the root surface, our data show that these metals, as well as Fe and Mn, are mobilized from the bulk sediment by the presence of *S. maritima* and that they are transported and concentrated into distinct microenvironments surrounding the roots. Furthermore, the mechanisms that act upon iron and manganese are different from the mechanisms that act upon Cd, Cu, Zn, and Pb.

Concluding remarks

The marsh grass *Spartina maritima* exercises a profound influence on the sediment it colonizes. By conducting oxygen into the sediment, it alters the chemical properties of the sediment that surrounds each root and creates strong concentration gradients that drive fluxes of dissolved Fe, Mn, Cd, Cu, Zn, and Pb towards the surface of the root. Fe and Mn are immobilized within the sediment surrounding each root; the reactions that immobilize Cd, Cu, Zn, and Pb are not known, but the possibility exists that they are immobilized within the tissue of the root itself. The net result of the colonization by *S. maritima* is that the rhizosphere becomes oxidized and that metals toxic to plants are immobilized within discrete micro environments.

It would thus seem that supplying oxygen to the sediment surrounding the root is indeed an effective mechanism for reducing the uptake of excessive amounts of potentially toxic reduced species of iron, manganese, and sulfur (Armstrong, 1967; Bartlett, 1961; Green and Etherington, 1977). However, supplying oxygen to the sediment may not be an effective mechanism for preventing the entry of trace metals into the plant tissue. In fact, high concentrations of trace metals in the roots of aquatic plants have been reported for other environments (e.g. (Otte et al., 1989; Otte, 1991; St-Cyr and Campbell, 1996; St-Cyr and Crowder, 1990)). Could it be that pioneer plants such as *S. maritima* not only have developed mechanisms for oxidizing anoxic sediments, and thereby reduce the uptake of the reduced species of iron, manganese, and sulfur, but that they also have developed mechanisms for immobilizing and rendering harmless other toxic metals within their root tissue? Could it be that by extracting these metals, which occur highly dispersed in anoxic sediments, into microenvironments that constitute a minor fraction of the sediment, these pioneer plants render marsh sediments accessible for colonization by other species, less tolerant to toxic trace metals? The persistence of the concretions upon burial into the anoxic subsurface sediment certainly suggests that trace metals will remain immobilized once the concretions have been formed.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported financially by the Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (Portugal) and the Natural Science and Engineering Research Council (Canada). We thank Dr. John Hedges and two anonymous reviewers for their interesting and helpful comments.

REFERENCES

- Anderson C. E. (1974) A review of structure in several North Carolina salt marsh plants. In Ecology of halophytes (ed. R. J. Reimold and W. H. Queen), pp. 307-344. Academic Press.
- Armstrong W. (1967) The oxidising activity of roots in waterlogged soils. *Physiol. Plant.* **20**: 920-926.
- Armstrong W. (1970) Rhizosphere oxidation in rice and other species: a mathematical model based on the oxygen flux component. *Physiol. Plant.* **23**: 623-630.
- Bartlett R. J. (1961) Iron oxidation proximate to plant roots. *Soil Sci.* **92**: 372-379.
- Berner R. A. (1980) Early diagenesis. A theoretical approach. Princeton University Press.
- Caetano, M., Falcão, M., Vale, C. and Bebianno, M.J. (1997) Tidal fluxing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters. *Marine Chem.* In press.
- Caçador I. (1994) *Accumulação e retenção de metais pesados no sapais do estuário do Tejo.* Ph.D. thesis, University of Lisbon.
- Caçador I., Vale C., and Catarino F. (1996a) Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine, Coast. Shelf Sci.* **42**: 393-403.
- Caçador I., Vale C., and Catarino F. (1996b) The influence of plants on concentration and fractionation of Zn, Pb, and Cu in salt marsh sediments (Tagus estuary, Portugal). *J. Ecosyst. Health* **5**: 193-198.
- Chen C. C., Dixon J. B., and Turner F. T. (1980) Iron coatings on rice roots: mineralogy and quantity influencing factors. *J. Am. Soil Sci. Soc.* **44**: 635-639.
- Crowder A. and St-Cyr L. (1991) Iron oxide plaques on wetland roots. *Trends Soil Sci.* **1**: 315-329.
- Gobeil C., Silverberg N., Sundby B., and Cossa D. (1987) Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**: 589-596.

- Green M. S. and Etherington J. R. (1977) Oxidation of ferrous iron by rice (*Oryza sativa* L.) roots: a mechanism for waterlogging tolerance? *J. Exp. Bot.* **104**: 678-690.
- Henneke E., Luther G. W., III, and De Lange G. J. (1991) Determination of inorganic sulphur speciation with polarographic techniques: some preliminary results for recent hypersaline anoxic sediments. *Mar. Geol.* **100**: 115-123.
- Kostka J. E. and Luther G. W., III. (1995) Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. *Biogeochem.* **29**: 159-181.
- Luther G. W., III. and Church T. M. (1988) Seasonal cycling of sulfur and iron in pore waters of a Delaware salt marsh. *Mar. Chem.* **23**: 295-309.
- Luther G. W., III., Ferdelman T. G., Kostka J. E., Tsamakis E. J., and Church T. M. (1991) Temporal and spatial variability of reduced sulfur species (FeS_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) and porewater parameters in salt marsh sediments. *Biogeochem.* **14**: 57-88.
- Madureira M. J., Vale C., and Gonçalves M. L. (1996) Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Mar. Chem.*, in press.
- Mendelsohn I. A., Kleiss B. A., and Wakeley J. S. (1995) Factors controlling the formation of oxidized root channels: a review. *Wetlands* **15**: 37-46.
- Mendelsohn I. A. and Postek M. T. (1982) Elemental analysis of deposits on the roots of *Spartina alterniflora* Loisel. *Amer. J. Bot.* **69**: 904-912.
- Morel J. L., Mench M., and Guckert A. (1986) Measurement of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} binding with mucilage exudates from maize (*Zea mays* L.) roots. *Biol. Fertil. Soils* **2**: 29-34.
- Otte M. L., Rozema J., Koster L., Haarsma M. S., and Broekman R. A. (1989) Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L.: interaction with zinc uptake. *New Phytol.* **111**: 309-317.
- Otte R. (1991) Heavy metals and arsenic in vegetation of salt marshes and flood plains. Ph.D. thesis, Free University of Amsterdam.

- Rantala R. T. T. and Loring D. H. (1977) A rapid determination of 10 elements in marine suspended particulate matter by atomic absorption. *Atom. Absorpt. Newslet.* **16**: 51-52.
- St-Cyr L. and Campbell P. G. C. (1996) Metals (Fe, Mn, Zn) in the root plaque of submerged aquatic plant collected in situ: Relations with metal concentrations in the adjacent sediments and in the root tissue. *Biogeochem.* **33**: 45-76.
- St-Cyr L. and Crowder A. A. (1990) Manganese and copper in the root plaque of *Phragmites australis*. *Soil Sci.* **149**: 191-198.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1981) *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons.
- Taylor G. J., Crowder A. A., and Rodden R. (1984) Formation and morphology of an iron plaque on the roots of *Typha latifolia* L. grown in solution culture. *Amer. J. Bot.* **71**: 666-675.
- Teal J. M. and Kanwisher J. W. (1966) Gas transport in the marsh grass, *Spartina alterniflora*. *J. Exp. Bot.* **17**: 355-361.
- Tessier A. (1992) Sorption of trace elements on natural particles in oxic environments. In *Environmental Particles* (ed. J. Buffle and H. P. Van Leeusen), pp. 425-443. Lewis Publishers.
- Vale C., Catarino F., Cortesão C., and Caçador I. (1990) Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the salt marshes of the Tagus estuary, Portugal. *Sci. Tot. Environ.* **97/98**: 617-626.

Table 1. The composition of non-vegetated sediment and rhizoconcretions in Tagus estuary salt marshes

| | 0-20 cm (n=6) | | 30-50 cm (n=7) | | Rhizoconcretions (n=40) | |
|-------------------------|---------------|-----------|----------------|-----------|-------------------------|-----------|
| | average | ±st. dev. | average | ±st. dev. | average | ±st. dev. |
| Al(%) | 11.4 | 0.4 | - | - | 6.7 | 1.2 |
| Si (%) | 22.7 | 0.7 | - | - | 15.6 | 1.6 |
| Ca (%) | 0.70 | 0.20 | - | - | 0.92 | 0.61 |
| Mg (%) | 1.30 | 0.10 | - | - | 1.10 | 0.14 |
| Fe% | 4.90 | 0.30 | - | - | 11.7 | 1.6 |
| Mn $\mu\text{g g}^{-1}$ | 560 | 120 | 435 | 80 | - | - |
| Zn $\mu\text{g g}^{-1}$ | 490 | 50 | 90 | 6 | - | - |
| Cu $\mu\text{g g}^{-1}$ | 60 | 7 | 29 | 2 | - | - |
| Pb $\mu\text{g g}^{-1}$ | 185 | 35 | 50 | 4 | - | - |
| Cd $\mu\text{g g}^{-1}$ | 0.80 | 0.30 | 0.12 | 0.04 | - | - |

LEGEND TO FIGURES

Fig. 1. Top: Rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* in the Tagus Estuary. Bottom: Enlarged view of a concretion, showing root remains in its interior.

Fig. 2. The iron and manganese content of rhizoconcretions as function of size and depth in the sediment. For the sake of clarity we have combined the four size classes of rhizoconcretions into two classes which we refer to as small concretions (<1.0 mm), shown as filled circles, and large concretions (>1.0 mm), shown as open circles.

Fig. 3. Schematic distributions of dissolved and precipitated iron (or manganese) in the sediment surrounding a root from which oxygen diffuses radially. r_R corresponds to the surface of the root and r_p to the surface of the concretion. The concentration and radial distance axes have arbitrary dimensions and the concentration gradients are idealized. Left panel: Fe(II) is precipitated as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ on the surface of the concretion, which corresponds to the outer limit of the oxidized sediment cylinder surrounding the root. Right panel: The same after the concretion has grown. Note that the Fe(II) concentration gradient and flux to the surface of the concretion remain constant during growth. The iron (or manganese) content of the concretions is therefore independent of its diameter.

Fig. 4. Growth rate of rhizoconcretions as function of size, calculated from a cylindrical growth model (eq. 2). The three curves correspond to 1.0 μM , 0.1 μM , and 0.01 μM Fe(II) in the pore water. The concentration of Fe(II) in the porewater of Tagus Estuary salt marshes is typically on the order of 1.0 μM .

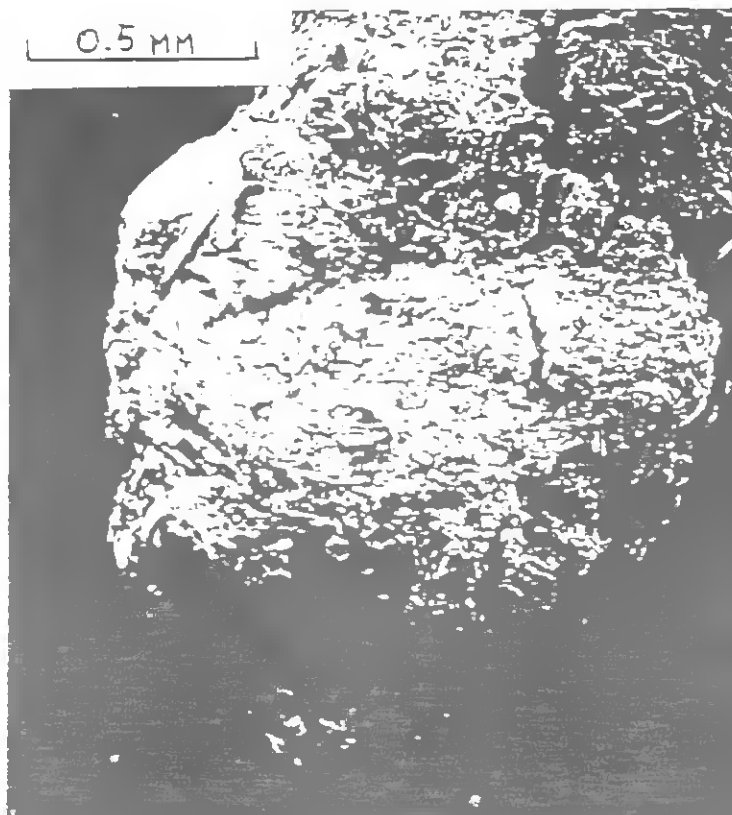
Fig. 5. Concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in rhizoconcretions as function of size and depth in the sediment. For the sake of clarity we have combined the four size classes of

rhizoconcretions into two classes which we refer to as small concretions (<1.0 mm), shown as filled circles, and large concretions (>1.0 mm), shown as open circles.

Fig. 6. Schematic distributions of dissolved and precipitated trace metals in the sediment surrounding a root from which oxygen diffuses radially. r_R corresponds to the surface of the root and r_p to the surface of the concretion. The concentration and radial distance axes have arbitrary dimensions and the concentration gradients are idealized. Left panel: The distribution of a divalent trace metal Me(II) (Cd, Cu, Pb, or Zn). The elevated concentration of Me(II) at the surface of the concretion is produced by the oxidation of MeS, and the concentration gradient across the concretion is maintained by immobilizing the metal as a complex (MeLi) on the root surface or within the root itself (see text). Note that MeLi is not precipitated throughout the concretion but only near the root surface or within the root. Right panel: The same after the concretion has grown. Note that the concentration gradient across the concretion and the flux to the root diminish as the concretion grows. This trace metal concentration therefore diminishes with the size of the concretion.



FIGURE 1. SUNDGUY 2 a



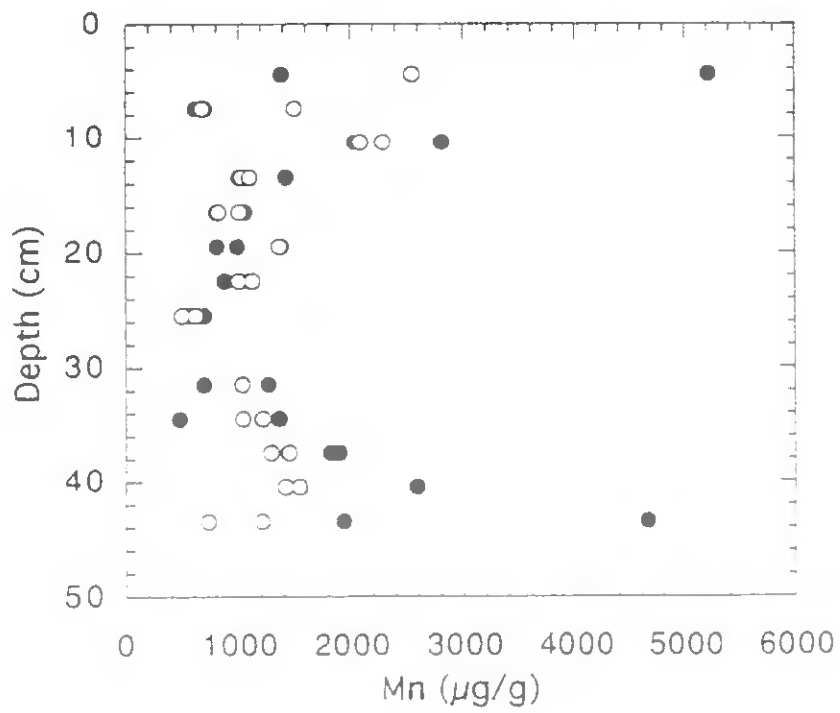
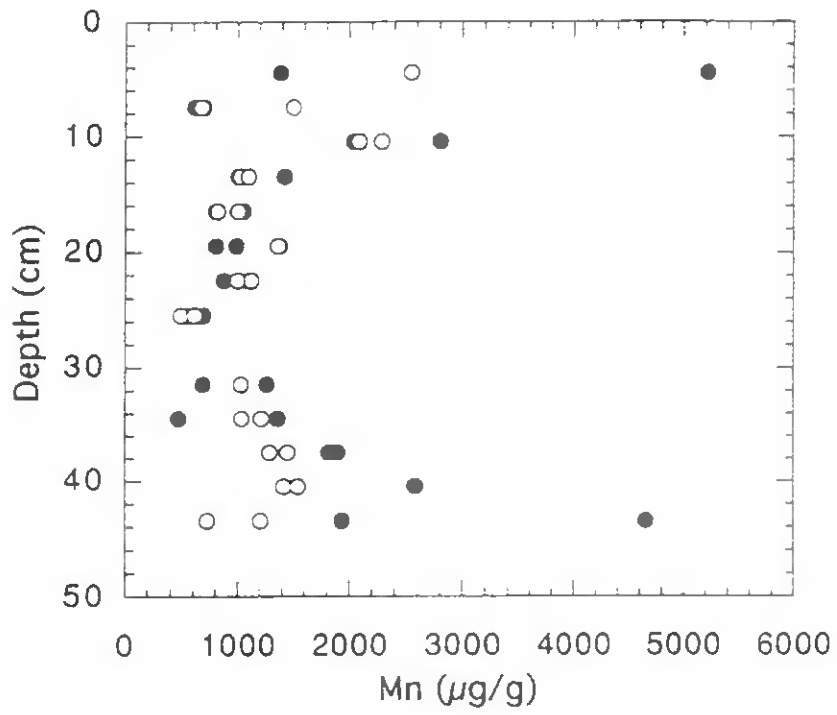
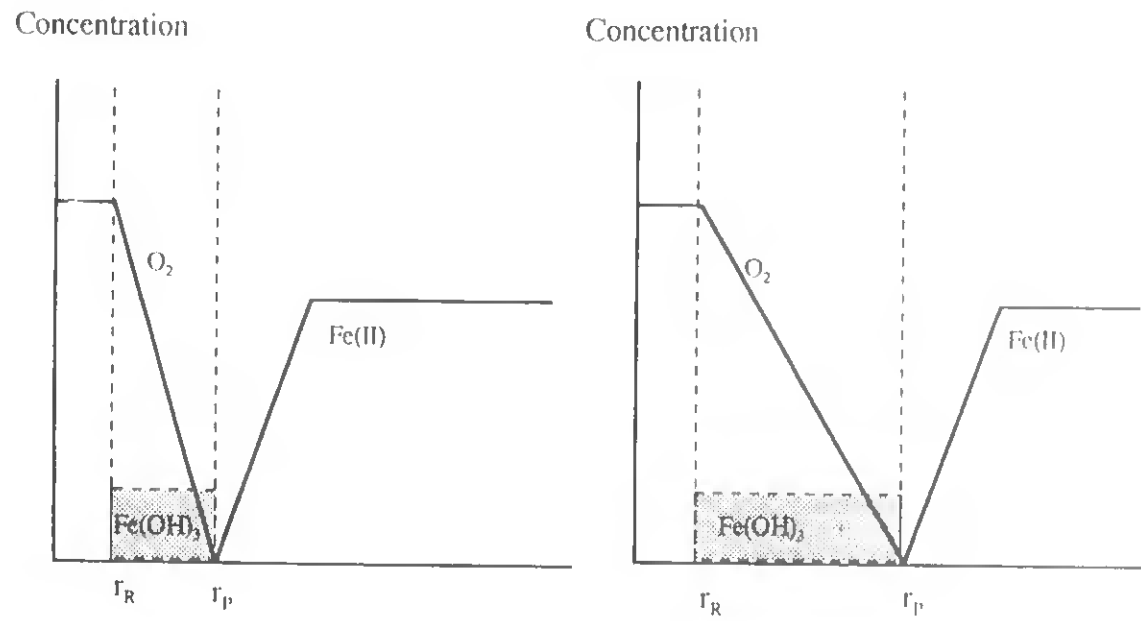
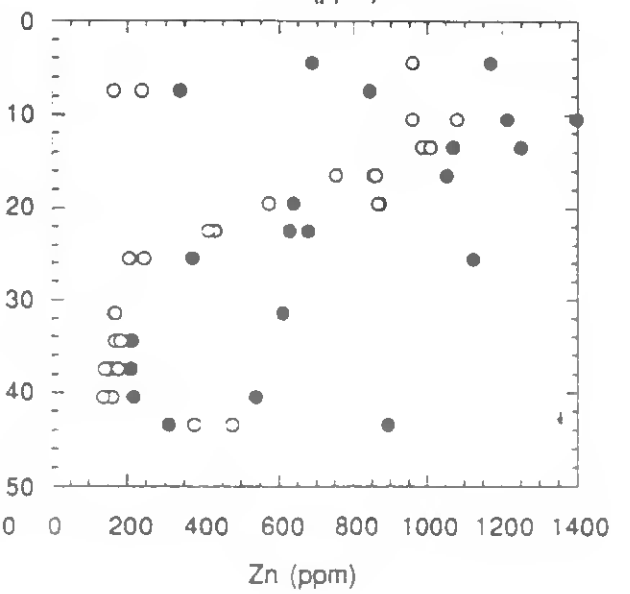
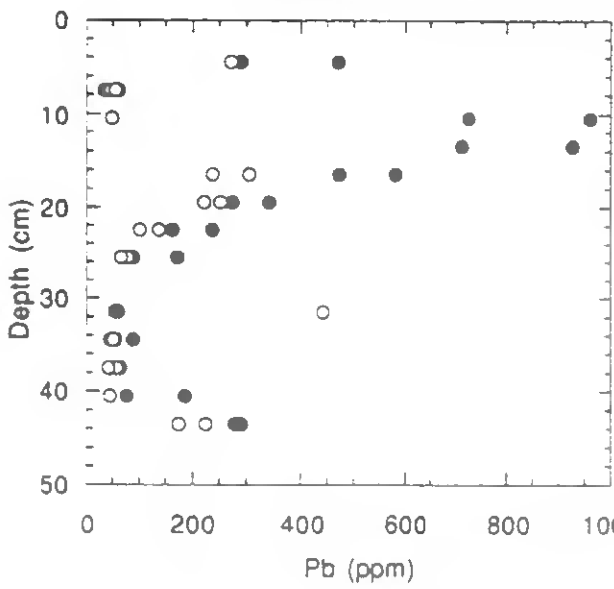
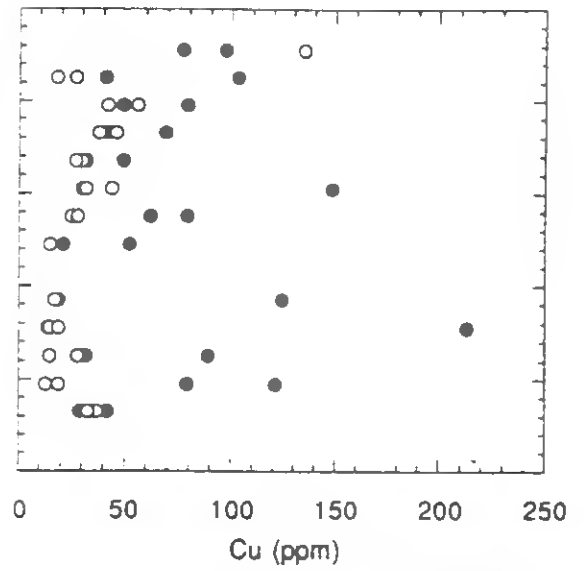
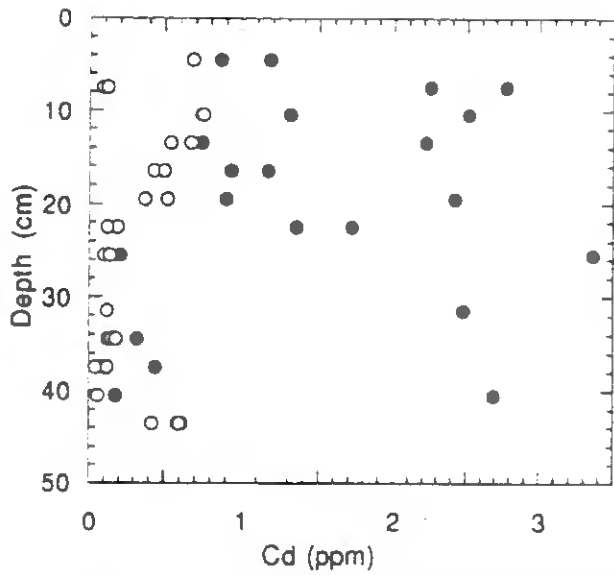


Fig. 3. Sundby et al.





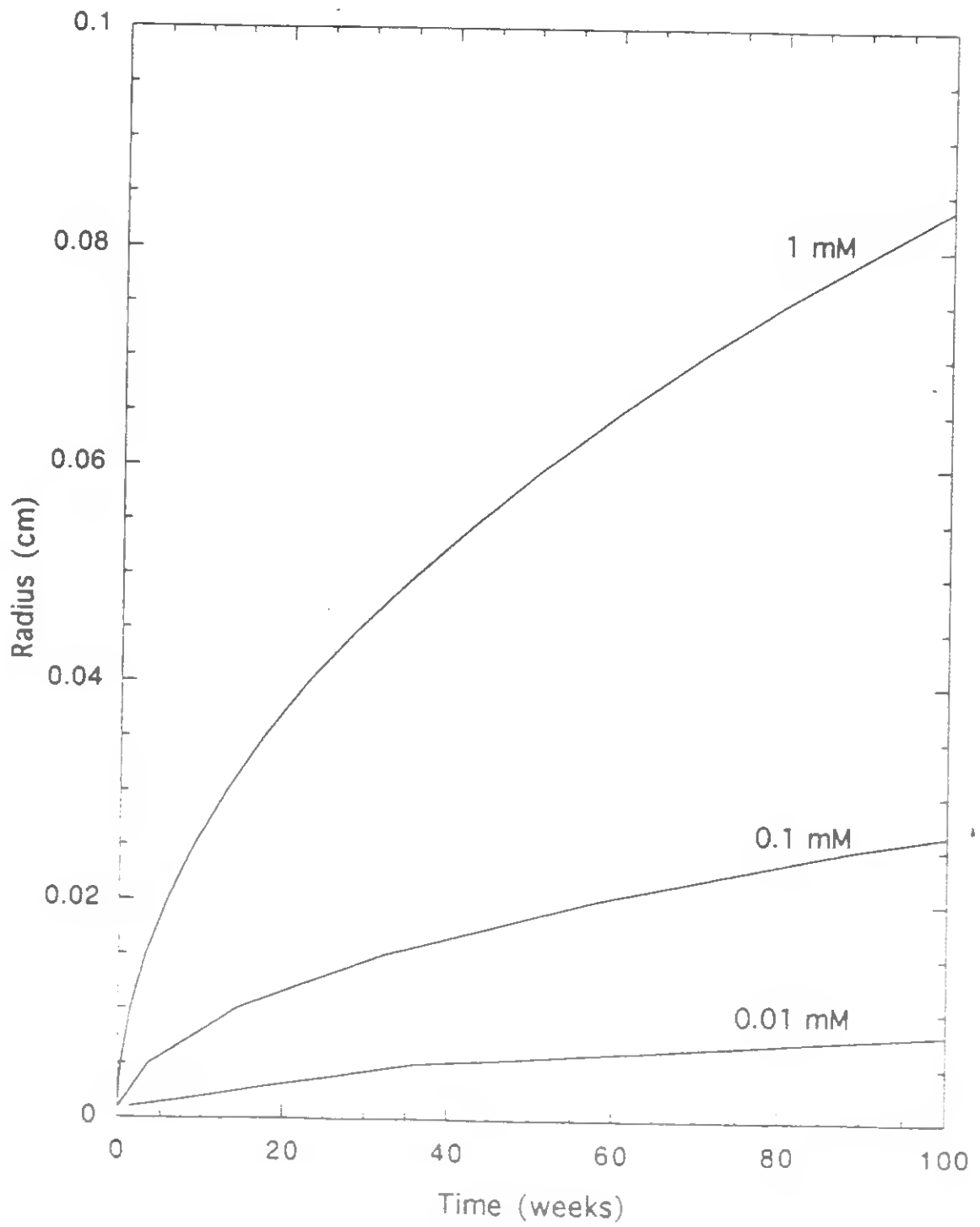
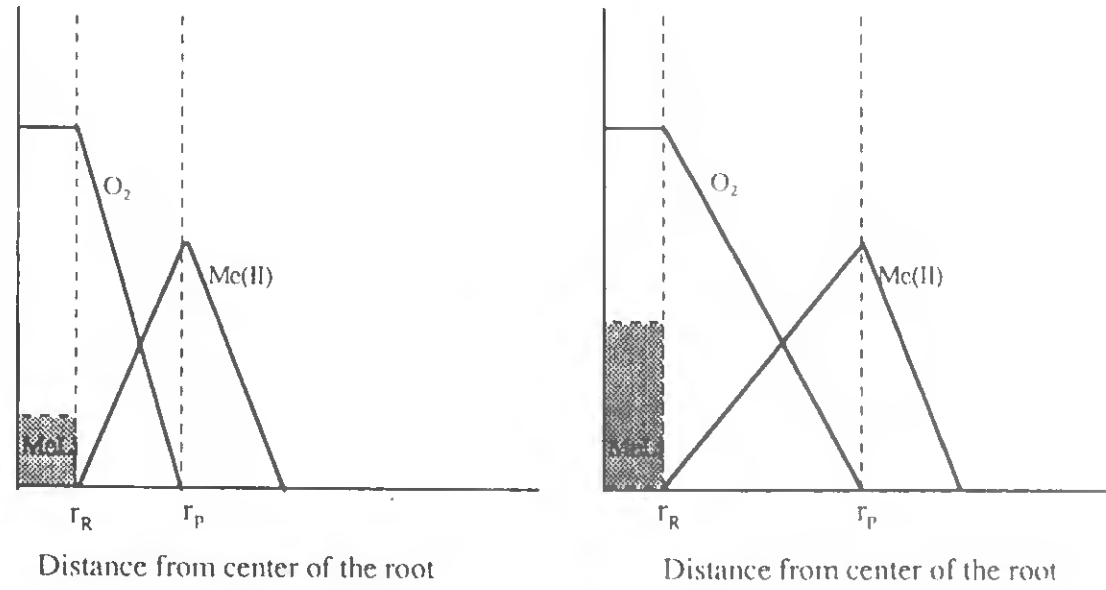


Fig. 6. Sundby et al.



MOBILITY OF CONTAMINANTS IN RELATION TO DREDGING OPERATIONS IN A MESOTIDAL ESTUARY (TAGUS ESTUARY, PORTUGAL)

Carlos Vale, Ana M. Ferreira, Cristina Micaelo, Miguel Caetano, Eduarda Pereira*, Maria J. Madureira, Elsa Ramalhosa*

Institute for Fisheries and Sea Research, IPIMAR, Av. Brasília, 1400 Lisbon, Portugal

* Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810, Aveiro, Portugal

ABSTRACT

During the construction of a New Bridge over the Tagus estuary 2.5 million tons of sediments were dredged, some corresponding to contaminated material. The extension and intensity of the water turbidity associated with dredging operating varied with the tidal conditions. The resuspended material collected near the bucket dredger did not present an increment of metal and PCB concentrations, when compared to the estuarine suspended sediments. The calculated distribution coefficient suggests that some contaminants in solids near the dredger were not in equilibrium with the water. The complexity and quickness of anoxic sediments oxidation were demonstrated in a 24-hour laboratory experiment. In such a short period of time metals in the solids change their fractionation. A second laboratory simulation showed that mussels accumulate metals and PCB congeners when placed in turbid aerated water.

KEYWORDS

Dredging operations, mesotidal estuary, metals, PCB congeners, suspended sediments, turbidity.

INTRODUCTION

Dredging has been an increasing activity in estuarine and lagoon environments. Although being a crucial operation for the maintenance of navigational channels and for some engineering works, the dredging of soft mud may create environmental problems (Donze, 1990). Resuspension of bottom sediments leads to an increase of water turbidity (Collins, 1990) and contaminants may be remobilised during the oxidation of anoxic sediments (Wollast, 1990). The environmental alterations may be specific for each ecosystem due to the degree of sediment contamination, historical evolution of contamination, physical aspects of the system and biological characteristics of the area. The methodology to study the environmental impacts should thus be adapted to the ecosystem conditions.

The Tagus estuary is one of the largest estuaries in Europe (320 km²). It is a mesotidal environment with several channels and islands, a commercial harbour, and multiple industries in its margins. Several contaminants are rejected into the estuary, incorporated in the sediments and dispersed in the water column (Vale, 1990). The areas in the vicinity of the harbour has been dredged frequently by the Port Authority (Vale *et al*, 1990), but the amounts increased up to 2.5 million of tons with the construction of a New Bridge over the Tagus estuary. A transversal channel has been dredged for the transportation of material and workers, which involves the dredging of contaminated areas.

In this paper we report (i) the alterations of water turbidity during a dredging operation, (ii) the metal and PCB concentrations in the suspended estuarine sediments and material resuspended by the bucket dredger, and (iii) the results of two laboratory experiments that simulated the oxidation of contaminated anoxic sediment and the bioaccumulation of contaminants in the mussel *Mytilus galloprovincialis*.

METHODS

Water has been sampled at station CN located in one main channel of the Tagus estuary crossed by the New Bridge Vasco da Gama and at station D around a bucket dredger working. Samples were taken at low- and high-tide during a spring tide, at surface and bottom. Water was filtered through 0.45 μm Nuclepore membranes and the suspended sediment concentration was determined gravimetrically. The water turbidity was measured *in situ* with YSI probe at the station D over several periods of a neap and a spring tide. Measurements were done at six sites within a distance of approximately 100m from the dredger.

The concentration of Zn, Pb, Cd and Hg was determined in suspended sediments after a total acid digestion of the samples. The analytical procedures is described in Vale (1990) and Pereira *et al.* (1995). The PCB congeners (IUPAC n° 26, 138 and 180) were analysed in the same material after Soxhlet extraction and Florisil clean-up, by gas chromatography, as described elsewhere (Ferreira and Vale, 1995).

An aeration experiment was carried out in the laboratory with anoxic sediment from a contaminated zone nearby the station D. Sediment was mixed with sea water (1:10) and aerated for 24 hours. Water and sediments were taken from the slurry at the following periods: 0, 20, 40, 60 minutes, 2, 4, 7 and 24 hours. Total dissolved Fe, the reactive insoluble sulphides (AVS) and the simultaneously extracted Cd and Pb (SEM), and total concentrations of Cd and Pb were analysed following the procedures described in Madureira *et al.* (1994) and Caetano *et al.* (1995). In addition, a bioaccumulation experiment with *Mytilus galloprovincialis* was performed. The mussels were placed in two aerated tanks, one with the dredged contaminated sediment (contaminated tank) and another containing only water (control tank). The experiment run for 40 days and the mussels were daily fed with an algae cocktail. At days 0, 1, 3, 5, 10, 14, 21, 30 and 40, ten individuals from each tank were collected and composite samples of the soft parts were analysed for metals (Fe and Cd) and PCB congeners (IUPAC n° 138 and 180). Metal and PCB congeners in mussels were determined as described in Ferreira *et al.* (1990).

RESULTS AND DISCUSSION

Water Turbidity

In a previous work it has been shown that turbidity in the Tagus estuary varies with the tidal amplitudes: at springest tide, currents near the bottom are sufficient strong to erode the sediment topmost layer and considerable amounts of sediments are expanded in the water column; at the neap tide the currents are weaker, the slack water periods are longer, and there is time to settle the larger particles resuspended during the antecedent spring tide (Vale and Sundby, 1987). The turbidity caused by the dredging of a transversal channel along the New Bridge is also highly influenced by the tidal conditions (Figure 1). At neap tide, the turbidity values reached 320 NTU, 5 meters around the vessei, but at 100 meters distance values were similar to other undisturbed estuarine areas (11-20 NTU). The turbidity distribution changed when the tidal currents were stronger, particularly at flood and ebb periods of spring tide. The range of turbidity values was narrower (from 41 to 160 NTU) and differences between the dredging area and other parts of the estuary were almost undetected. These observations indicate that dredging resuspends material that remained in vicinity at neap tide, but they are disseminated in larger areas when currents are stronger. However, dissemination is masked by the naturally turbidity increment existing at spring tide.

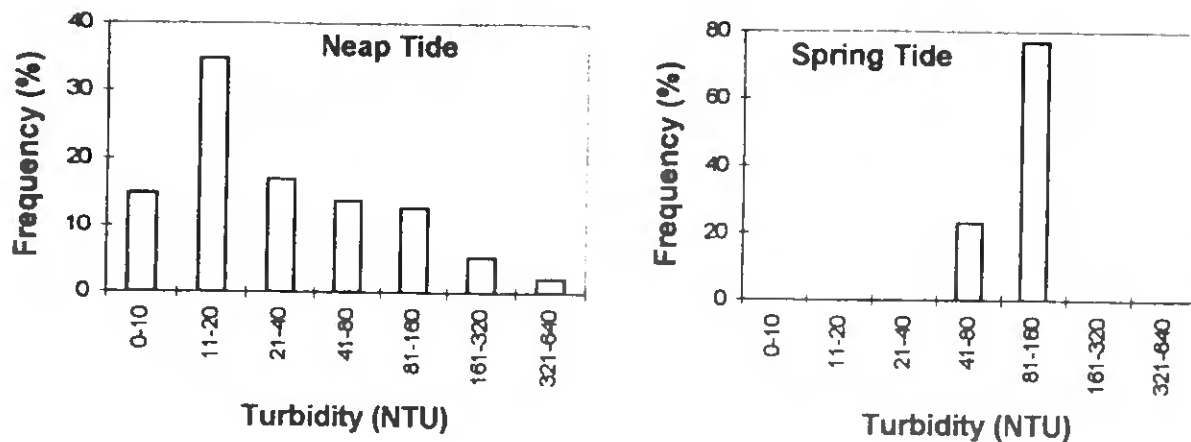


Figure 1 - Frequency of turbidity classes (NTU) in water column of the Tagus estuary around a bucket dredger; values are depth-integrated turbidity measurements taken at neap and spring tide.

Contaminants in Suspended Sediments

Since dredging causes resuspension of anoxic sediments, chemical composition of the suspended load was investigated. The mean concentrations of Zn, Cd, Pb, Hg, CB26, CB138 and CB180 and standard deviation in suspended sediments around the dredging vessel (D) and a nearby estuarine area (CN) are presented in Figure 2. The values correspond to depth-integrated low- and high-tide concentrations. In general, levels were lower near the dredger (D) than at the station CN, which is not directly influenced by the dredging operations. The biggest differences were recorded for the CBs. Concentrations in the dredged resuspended material (D) were, on the average, only 50% of the values recorded in the suspended sediments at station CN. For metals the differences were less striking, but the pattern was maintained. These results may be considered unexpected and, in certain aspects, are illusory of no environmental impacts during dredging operations.

The chemical analysis of suspended particulate matter collected along the Tagus estuary, at neap and spring tide, has shown that metal concentrations vary with the tidal amplitude (Vale, 1990). Particles that remain in suspension at neap tide are enriched in metals in comparison with the suspended load at spring tide. This means that particles eroded from the bottom (presumably larger particles that settle during the calmer neap tide conditions) contain less amounts of metals. A similar pattern was found for PCB congeners in the Sado estuary (Ferreira and Vale, 1996). The settling material collected in sediment traps placed 50 cm above the bottom have higher PCB concentrations than upper sediment layer. The situation in the Tagus would be different if higher contamination inputs would be recorded in sediments, as found in other environments (Pereira *et al.*, in press). In the Tagus, as in other physically-dominated estuaries, there is a continuously exchange of particles between the water column and the topmost surface sediments (Vale and Sundby, 1987). Apparently the metal and PCB distributions are done in according to the nature and size of suspended sediments (Duursma *et al.*, 1986). Resuspension does not affect this partition since accumulation in the sediment layers is not comparatively higher. As a consequence, at spring tide or during the dredging operations, the contaminant concentrations in the suspended load tend to be lower than at less energetic situations (at neap tide and absence of dredging, suspended load being constituted mainly by small particles).

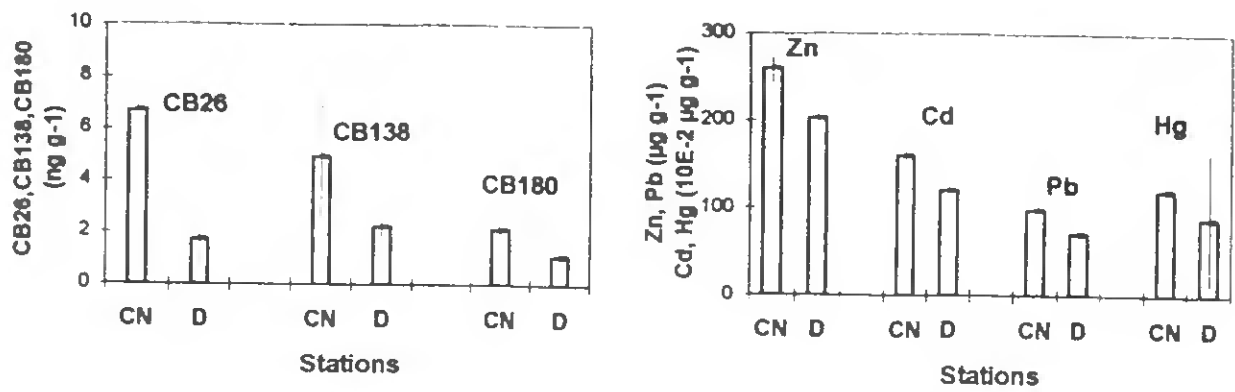


Figure 2 - Comparison of mean suspended sediment composition and standard deviation for Zn, Cd, Pb, Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$), CB26, CB138 and CB180 (ng g^{-1}) in a turbidity zone near the bucket dredger (D) and in a nearby estuarine area not directly influenced (CN).

The particle-water partition of contaminants may be expressed through a distribution coefficient, K_d , defined as the ratio of concentrations in particles and water. When equilibrium conditions are achieved, the relationship between K_d and suspended sediment concentration (SPM) define hyperbolic curves (Honeyman and Santschi, 1988). This variation is interpreted as contaminants in the water being efficiently removed into smaller particles, whose predominance in water column increases the specific area of the suspended load. In order to study the behaviour of several contaminants around the bucket dredger, distribution coefficients were calculated. The different K_d - SPM relationships are illustrated by the CB138, CB180 and Hg plots (Figure 3). While for CB138 the relationship approaches a hyperbolic curve, a less clear picture was found for CB180 and Hg. The differences are probably indicative that equilibrium between the dissolved and suspended fractions was not reached at the same time for the three contaminants. Presumably, K_d - SPM relationships of CB180 and Hg tend to hyperboles, as particles remain in suspension and participate in the erosion-resuspension tidal cycles.

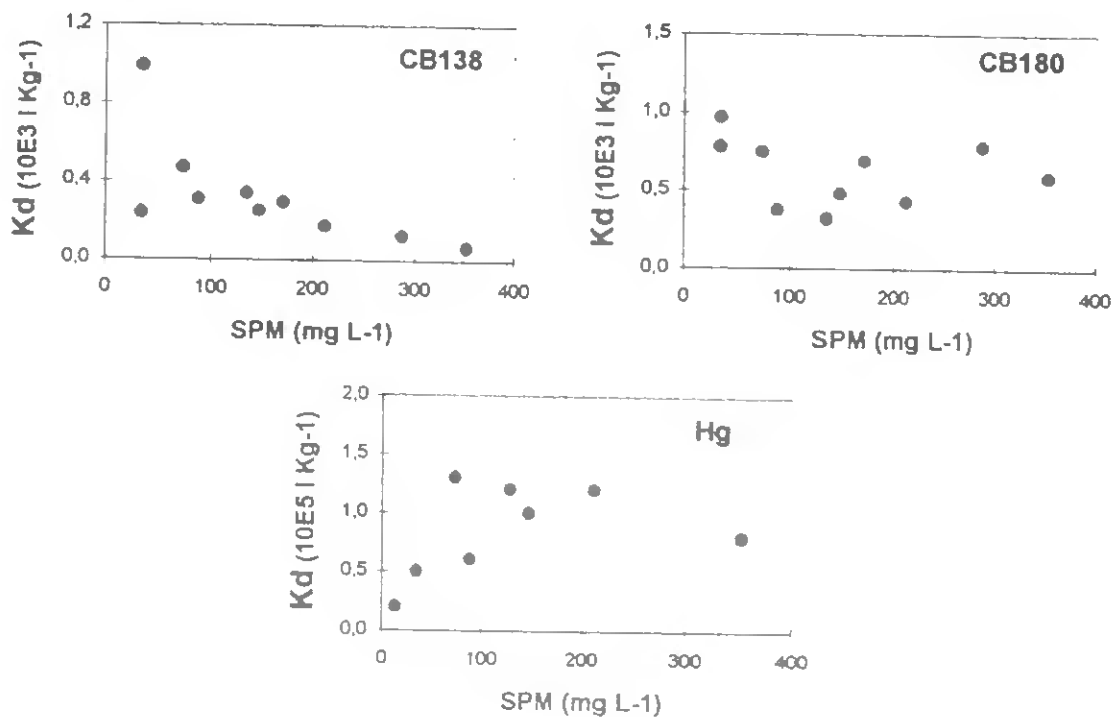


Figure 3 - Relationships between distribution coefficients (K_d) of CB138, CB180 and Hg and suspended sediment concentration (SPM) in samples collected in a turbidity zone near the bucket dredger.

Laboratory experiment of sediment aeration

The interactions of contaminants between the dissolved and suspended fractions are not always in equilibrium conditions near the dredger. The exchanges of anoxic particles with oxygenated water are, thus, an interesting ecological issue. However, observations in the field may not be sufficiently comprehensible due to mixing processes. In order to clarify these aspects, a sediment aeration experiment was performed in the laboratory. The oxygenation of anoxic sediments indicates that chemical transformations are fast (Figure 4). In time scales of minutes, insoluble sulphides (AVS) decreased dramatically its concentration in the sediment solids, and Fe concentrations in the dissolved fraction displayed two peaks. The oxidation of sulphides resulted in the increase of dissolved Fe, and its rapid removal to the solid fraction as insoluble oxides are formed (Madureira, 1997). Cadmium and Pb, which should also be in sulphide forms in the anoxic sediments, showed a similar trend. As a consequence of the oxidation, the simultaneously extracted Cd and Pb divided by the total concentrations displayed a sharp minimum. Approximately 60% of Cd and 30 % of Pb in the solids changed their fractionation (presumably from sulphide to oxide forms) in a period of one hour (Figure 4). Although these results should not be automatically representative of all field conditions, it emphasises the complexity and quickness of anoxic sediments oxidation and the difficulties in recording the transformations during dredging operations.

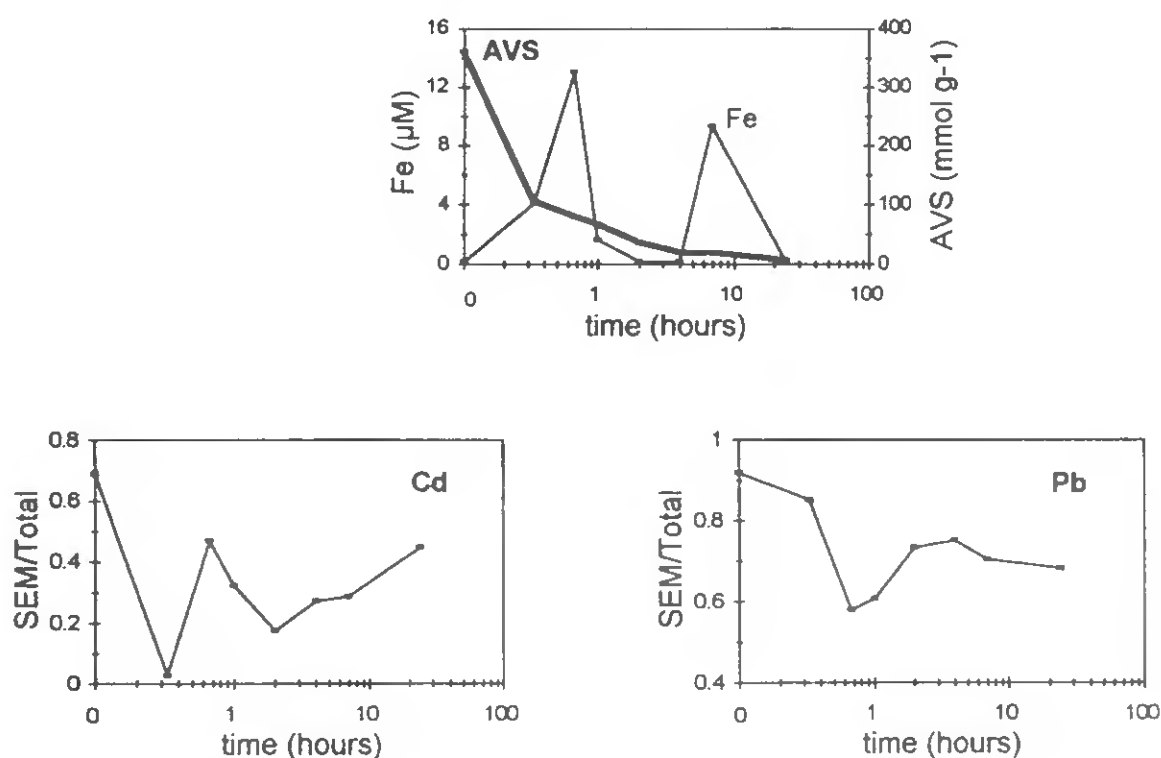


Figure 4 - Time evolution of Fe (μM) in the dissolved fraction, Acid Volatile Sulphide (AVS, mmol g^{-1}), and % of simultaneously extracted Cd and Pb (SEM/total $\mu\text{mol g}^{-1}$), in the solids during the aeration experiment of anoxic contaminated sediments from the Tagus estuary.

Laboratory experiment of bioaccumulation

In order to assess whether changes on turbidity and remobilization of contaminants associated with dredging operations cause an additional transfer of contaminants to living organisms, a laboratory experiment was run with mussels. The time evolution of Fe, Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$), CB138 and CB180 in *Mytilus galloprovincialis* from the control and contaminated tanks are shown in Figure 5. Concentrations in mussels from the two tanks

were different, indicating an increase of contaminant availability to the bivalves. Levels of Fe increased very rapid in the first days, while evolution of the others was more gradual or less uniform (CB180). This experiment indicates that mussels responded rapidly to alterations in the water associated with the dredging, and indicate a plausible transfer of contaminants to organisms.

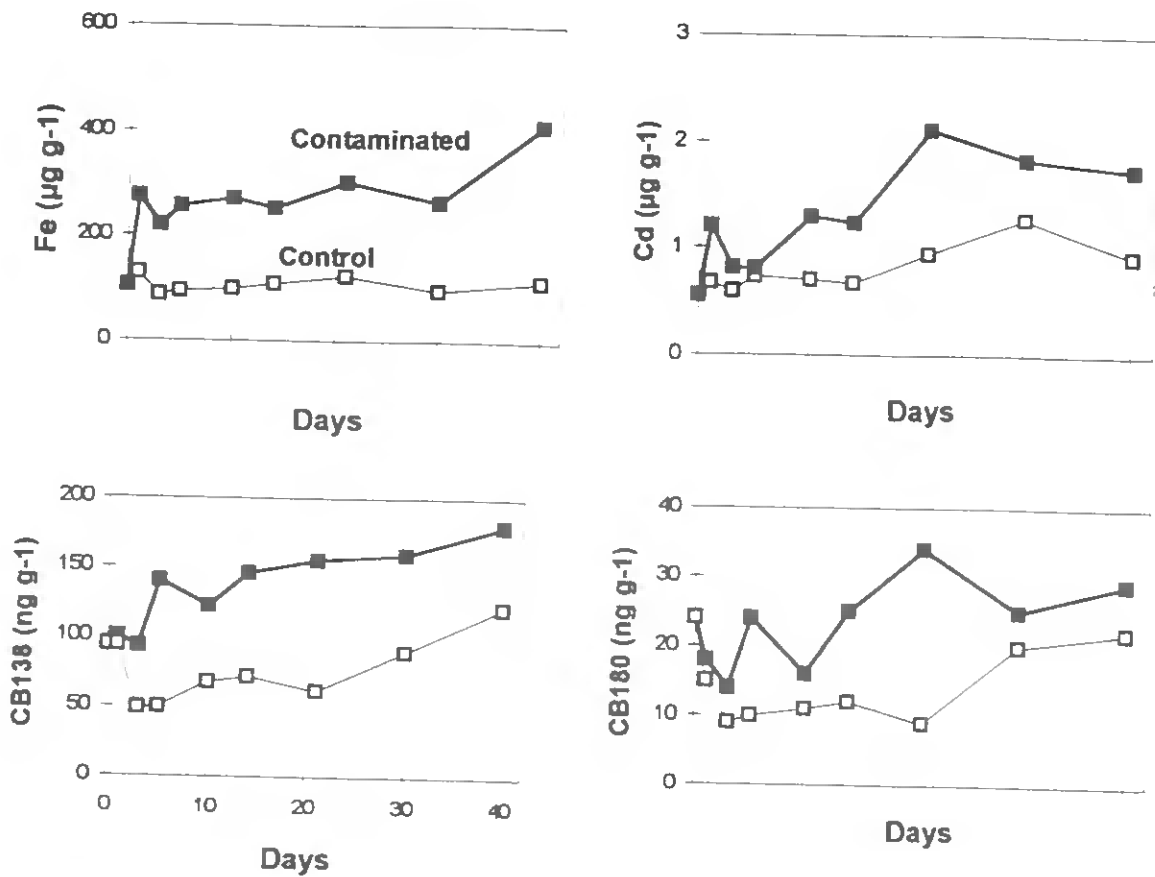


Figure 5 - Concentrations of Fe, Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$, dry weight), CB138, CB180 (ng g^{-1} , lipid weight) in *Mytilus galloprovincialis* of control (\square) and contaminated (\blacksquare) tanks during a 40-day experiment.

CONCLUSIONS

The extension and intensity of the water turbidity associated with dredging operating in the Tagus estuary varied with the tidal conditions. The resuspended material near the bucket dredger did not present higher metal and CB concentrations, than the suspended particles that travel in the estuary. Distribution coefficient suggests that some contaminants in the resuspended solids near the dredger were not yet in equilibrium with the water. The oxidation of anoxic sediments in a laboratory experiment demonstrated that metals in the solids change their fractionation within a 24-hour period. Although the quickness of this processes, a second laboratory simulation showed that metals and CBs were accumulated in mussels. Thus, a dredging operation may cause contaminant transfer to living organisms.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was done under a monitoring programme designed to the environmental impacts of the New Bridge construction over the Tagus estuary. Studies were financed by NOVAPONTE.

REFERENCES

- Caetano, M., Madureira, M.J., Vale, C., Bebianno, M.J. and Gonçalves, M.L. (1995). Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, **29** (3/4), 275-281.
- Collins, M. (1990). The behaviour of cohesive and non-cohesive sediments. Proc. of Environmental Aspects of Dredging Activities, Nantes, France, Alzieu and Gallene (eds), , pp 15-32.
- Donze, M. (1990). Aquatic pollution and dredging in the European Community. The Hague: Delwel Publishers, 184p.
- Duursma, E.K., Nieuwenhuize, J.M., Vanliere, J.M. and Hillebrand, M.T.J. (1986). Partitioning of organochlorines between water, particulate matter and some organisms in estuarine and marine systems of the Netherlands. *Neth. J. of Sea Res.*, **20**, 239-251.
- Ferreira, A.M., Cortesão, C., Castro, O.G. and Vale, C. (1990). Accumulation of metals and organochlorines in tissues of the oyster *Crassostrea angulata* from the Sado estuary, Portugal. *The Science of the Total Environment*, **97/98**, 627-639.
- Ferreira, A.M. and Vale, C. (1995). The importance of runoff to DDT and PCB inputs to the sado estuary and Ria Formosa. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, **29** (3/4), 211-216.
- Ferreira, A.M. and Vale, C. (1996). The differences of PCB and lipid levels between settling/resuspended materials and surface sediments of the Sado estuary. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.*, **47**, 547-552.
- Honeyman, B.D. and Santschi, P.H. (1988). Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 862-871.
- Madureira, M.J. (1997). Biogeoquímica do enxofre em sedimentos de sapais. Efeitos na química do ferro e do manganês. Ph. D. Thesis, IST, Lisbon.
- Madureira, M.J., Vale, C. and Gonçalves, M.L. (1994). Sulphur cycling in a Tagus estuary salt-marsh, Portugal. Proc. of the 6th International Conference on Environmental Contamination, Delphi, Greece, Varnavas, S.P. (ed), pp 278-280.
- Pereira, M.E., Duarte, A.C. and Millward, G.E. (1995). Seasonal variability in mercury concentration and fluxes to the Ria de Aveiro (Portugal). *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, **29** (3/4), 291-296.
- Pereira, E., Duarte, A.C., Milward, G.E., Vale C. and Abreu, S.N.. Tidal export of particulate mercury from the most contaminated area of Aveiro's Lagoon, Portugal. *The Science of Total Environment* (in press).
- Vale, C. (1990). Temporal variations of particulate metals in the Tagus River Estuary. *Science of Total Environment*, **97/98**, 137-154.
- Vale C., Gaudêncio M.J. and Guerra M.T. (1990). Evaluation of ecological impact. Proc. of Environmental Aspects of dredging Activities, Nantes, France, Alzieu and Gallene (eds), pp 119-128.
- Vale, C. and Sundby, B. (1987). Suspended sediment fluctuations in the Tagus estuary on semi-diurnal and fortnightly time scales. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **25**, 495-508.
- Wollast, R. (1990). Physico-chemical models of marine sediments. Proc. of Environmental Aspects of dredging Activities, Nantes, France, Alzieu and Gallene (eds), pp 191-204.

FLUXOS BIOGEOQUÍMICOS EM ZONAS INTERTIDAIS: EXEMPLOS DE ECOSISTEMAS EM PORTUGAL

Carlos Vale, Isabel Caçador*, Maria João Madureira, Manuela Falcão, Miguel Caetano, Teresa Cabrita* e Carlos Rocha

IPIMAR, Avenida Brasília 1400 Lisboa, Portugal

* IO-FC, Universidade de Lisboa, R. Ernesto Vasconcelos, 1700 Lisboa, Portugal

BIOGEOCHEMICAL FLUXES IN INTERTIDAL ZONES: EXAMPLES FROM PORTUGUESE ECOSYSTEMS

1. ABSTRACT

The intertidal sediments are complex geochemical systems, due to several factors, namely the daily tidal inundation and the presence of salt marsh plants. Studies carried out in Ria Formosa and in Tagus and Sado estuaries have shown that, over each tidal cycle, sediment drainage and temperature rising during the air-exposure period induce an increase of ammonium production, that is exported to water when the tidal water arrives. The renewal of pore water by well oxygenated water causes the oxidation of Fe (II) to Fe (III) and the precipitation of oxides and hydroxides. Studies in the Tagus salt marshes demonstrated that plants modify strikingly the sediment chemistry nearby the roots. Changes are better observed at sediment layers of higher root density: lower pH, higher redox potential, higher retention of Zn, Cd, Pb, Cu and Cd in the solids, higher concentration of sulphate and lower levels of inorganic sulphides and acid volatile sulphides (AVS).

2. RESUMO

Os sedimentos intertidais são sistemas de grande complexidade geoquímica, consequência de vários factores, designadamente a inundação diária pela maré e a presença de plantas em áreas de sapal. Estudos efectuados na Ria Formosa e nos estuários do Tejo e Sado, mostraram que em cada ciclo de maré, a drenagem e aumento de temperatura do sedimento durante a exposição induzem uma maior produção de amónia (NH_4^+) que é depois exportada para a coluna de água. A renovação da água intersticial do sedimento com a chegada da maré origina, por outro lado, a oxidação de Fe(II) a Fe(III) pela reacção com o oxigénio, precipitando na forma de óxidos e hidróxidos. Estudos realizados no estuário do Tejo mostraram que a presença das plantas modifica acentuadamente a química do sedimento junto à interface com a raiz e nas camadas onde a densidade das raízes é maior. O sedimento apresenta um pH mais baixo, um E_H mais elevado, uma maior retenção de Zn, Cd, Pb, Cu e

Cd. um maior teor em sulfatos e uma menor concentração de sulfuretos inorgânicos dissolvidos e AVS.

3. INTRODUÇÃO

Muitos estuários, rias e lagunas costeiras da Península Ibérica são mesotidais e contêm extensas zonas intertidais, que são alternadamente expostas à atmosfera e inundadas pela maré. As zonas intertidais de baixo hidrodinamismo são frequentemente colonizadas por vegetação de sapal (Caçador, 1994). Os sedimentos são compartimentos onde têm lugar reacções químicas complexas (Berner, 1980). A matéria orgânica que atinge a superfície do sedimento é decomposta através de reacções que, envolvem directa ou indirectamente, a mobilização de vários elementos químicos (Aller, 1977). Na ausência de perturbação física ou biológica o sedimento apresenta geralmente uma zonação química vertical resultante da sequência em que os pares redox O_2/H_2O , NO_3^-/N_2 , $MnO_2/Mn(II)$, $FeOOH/Fe(II)$, SO_4^{2-}/HS^- são utilizados na oxidação da matéria orgânica (Froelich *et al.*, 1979; Stumm e Morgan, 1981). Nos sedimentos intertidais a decomposição de matéria orgânica é feita através destes pares redox, mas a zonação química é mais difícil de ser observada, devido à grande complexidade que estas zonas apresentam. As zonas intertidais são inundadas diariamente pela maré e expostas a temperaturas mais elevadas quando ficam a descoberto. A parte superior destas zonas, os sapais são, ainda, colonizados por plantas cujo sistema radicular interaccua com o sedimento em redor e origina alterações na química sedimentar (Howes *et al.*, 1981; Hines, 1991). Neste trabalho, ilustraremos a repercussão destes factores na química dos sedimentos em alguns sistemas costeiros portugueses.

4. INUNDAÇÃO DOS SEDIMENTOS INTERTIDAIIS PELA MARÉ

Os sedimentos intertidais de muitos estuários e lagunas costeiras portuguesas são inundados pela maré duas vezes por dia. Na Ria Formosa, no estuário do Sado e no estuário do Tejo foram realizados estudos sobre o efeito desta perturbação física nas trocas de amónia entre o sedimento e água sobrenadante (Falcão & Vale, 1995; Rocha, 1995; Cabrita *et al.*, 1995) e das reacções do manganês e do ferro que têm lugar no interior do sedimento (Caetano *et al.*, 1995; Caetano *et al.*, in press). Observou-se que, num período de 20 minutos, correspondente ao início da inundação, ocorre uma exportação considerável de amónia do sedimento. Isto é, a amónia produzida no sedimento é transportada em cada maré (por impulsos) para a coluna de água. Na Ria Formosa este transporte é extremamente importante para a produção primária, dado que se estima ser duas ordens de grandeza superior ao fluxo por difusão molecular existente nas zonas subtidais (Falcão & Vale, 1995). No estuário do Sado, Rocha *et al.*, (1995) mostram a utilização rápida deste recurso pelos fitoplancótontes residentes na coluna de água durante o período inicial de enchente. Nas zonas intertidais do estuário do Tejo, as trocas mais significativas de amónia com a coluna de água ocorrem também nestes períodos (Cabrita *et al.*, 1995). Em trabalho realizado no estuário do Sado, Rocha (dados não publicados) mostrou que o período de exposição incentiva a produção de amónia, principalmente na camada superficial do sedimento. A semelhança dos resultados encontrados nos três sistemas

estudados aponta para um importante mecanismo de reciclagem rápida deste nutriente: a amônia é produzida intensivamente nos sedimentos intertidais expostos e exportada em impulsos curtos para a coluna de água, durante a inundação.

A inundação das zonas intertidais pode corresponder a uma renovação substancial da água intersticial dos sedimentos por percolação (Kerner & Wallmann, 1992) e advecção por gradientes de densidade (Rocha, dados não publicados). Estes mecanismos introduzem água com elevados teores de oxigênio dissolvido nas camadas do sedimento normalmente anóxicas. Este input deve alterar significativamente os equilíbrios de ferro e manganês entre a água intersticial dos sedimentos e a sua parte sólida (Stumm & Morgan, 1981). O estudo realizado na Ria Formosa confirma que estas modificações ocorrem em escalas de tempo pequenas e mostra que o Fe e o Mn têm um comportamento distinto nos primeiros 20 minutos de inundação da zona intertidal (Caetano *et al.*, in press). A maior parte do Mn (II) do sedimento é exportado para a coluna de água, enquanto o restante reage com o O₂ originando MnO₂. A renovação da água intersticial do sedimento origina uma oxidação de Fe (II) a Fe (III) que fica maioritariamente associado à parte sólida do sedimento. Estas diferenças na mobilidade dos elementos podem ser atribuídas às suas diferentes cinéticas (Benjamin & Honeyman, 1992). No trabalho realizado nesta Ria foram observadas variações irregulares das concentrações de sulfuretos inorgânicos solúveis ao longo dos primeiros 4 cm de profundidade, o que parece reflectir os impulsos de oxigenação do sedimento associados à inundação.

5. EFEITO DA TEMPERATURA

Os sedimentos intertidais podem apresentar um aumento da temperatura, ao fim de um período de exposição à atmosfera. É de esperar que este incremento seja restringido à camada superficial. Medições nos primeiros centímetros do sedimento intertidal do estuário do Sado evidenciaram um acentuado incremento da temperatura nos primeiros milímetros, como é mostrado na figura 1 (Rocha, 1995). Esta flutuação da temperatura do sedimento com o ritmo da maré deve ter repercussões em algumas reacções químicas. Observações feitas na Ria Formosa indicaram que a temperatura da camada superficial dos sedimentos intertidais (2 cm) aumentou 6 °C, relativamente aos sedimentos subtidais, quando a exposição é feita no período mais quente do dia, enquanto que se mantém uniforme no trajecto intertidal-subtidal quando a exposição ocorre durante a noite (Vale *et al.*, 1990). Em paralelo, observou-se um incremento de amônia extraível do sedimento no período de aquecimento (Figura 2), nos dois sistemas, o que sugere que o aumento da temperatura aumenta a velocidade de decomposição da matéria orgânica sedimentada, e consequentemente origina uma maior produção de amônia (Falcão & Vale, 1995; Rocha, 1997). Este composto não fica, no entanto, retido nos sedimentos. A inundação da zona intertidal pela maré conduz à inversão do gradiente de temperatura nos sedimentos, que provoca a exportação de NH₄⁺ dissolvida na água intersticial para a coluna de água, por troca com água mais densa (mais fria), pobre neste nutriente. Este mecanismo de convecção térmica induz, por sua vez, uma desadsorção rápida da amônia fracamente associada às partículas e à sua exportação para a coluna de água (Rocha, 1997).

6. EFEITO DAS PLANTAS DE SAPAL NA QUÍMICA DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos dos sapais apresentam características muito particulares uma vez que a actividade das plantas promove interacções complexas entre o seu sistema radicular e o sedimento (Howes *et al.*, 1981; Ernst, 1990). Trabalhos realizados nos sapais do estuário do Tejo têm evidenciado alterações acentuadas na química do sedimento nas zonas onde as raízes das plantas são mais abundantes. Nas camadas entre os 5 e os 20 cm, onde a densidade das raízes é maior, o sedimento é mais ácido e mais oxidante (Caçador *et al.*, 1996; Madureira *et al.*, in press). Estas alterações devem-se ao facto das plantas libertarem oxidantes, como sejam o O_2 e o CO_2 , através das raízes, a fim de facilitar a tomada de nutrientes pela própria planta. Estas modificações no ambiente sedimentar levam a alterações nas concentrações e no fraccionamento dos metais na zona mais próxima da raiz (rizosfera). Vale *et al.* (1990) observaram a precipitação de óxidos de ferro, aos quais se encontram associados outros elementos minoritários, em redor de algumas partes da raiz. Estas formações diferem, no entanto, das observadas por outros autores em sapais do norte da Europa (Otte, 1991) e caracterizam-se por serem mais espessas e permanecerem ao longo do ano, encontrando-se mesmo em áreas actualmente não colonizadas. A maior dimensão e a estabilidade destas formações devem-se, provavelmente, ao facto de a planta se manter activa durante quase todo o ano nesta região da Europa (Catarino & Caçador, 1981). Nas camadas onde as raízes são mais abundantes observou-se, também, um incremento de Zn, Pb, Cu e Cd no sedimento, aparentemente associado a formas pouco lábeis destes metais, como seja matéria orgânica de decomposição mais difícil (Caçador *et al.*, 1993; Caçador *et al.*, in press). Em estudos realizados no estuário do Delaware (Orson *et al.*, 1992) este tipo de enriquecimento foi também observado e considerado como resultado da acumulação dos metais nas raízes. As observações feitas no estuário do Tejo apontam para processos mais complexos.

A presença e a actividade das raízes têm, também, uma repercussão muito acentuada no ciclo do enxofre (Lord & Church, 1983; Luther *et al.*, 1986; Luther & Church, 1988). Estudos realizados em dois sapais do estuário do Tejo (Madureira *et al.*, 1994; Madureira *et al.*, in press) mostraram que nas camadas com maior densidade de raízes os sedimentos são mais ricos em sulfatos e apresentam menores concentrações de sulfuretos inorgânicos dissolvidos (H_2S , HS^- , S^{2-}) e AVS (Acid Volatile Sulphides). O padrão vertical registado nas zonas com vegetação está em claro contraste com o observado nos sedimentos sem vegetação, onde a decomposição da matéria orgânica é feita principalmente através da reacção de redução do sulfato e onde se encontram maiores concentrações das formas reduzidas de enxofre. Trabalhos em curso mostram, ainda, que o ciclo do enxofre é extremamente complexo nestes ambientes, dado o elevado número dos estados de oxidação que o enxofre pode apresentar.

7. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Os estudos realizados nas zonas intertidais portuguesas apontam para o seguinte:

- (i) a zónção química, resultante da sequência das reacções termodinamicamente previstas para a degradação da matéria orgânica, dificilmente é observada nos sedimentos intertidais devido às várias perturbações aí existentes;
- (ii) o aumento de temperatura durante a exposição acelera a produção de NH_4^+ e os mecanismos de troca de água intersticial durante a inundação originam a sua exportação para a água, provocando simultaneamente a oxidação de Fe(II) a Fe(III) no interior do sedimento; o Mn (II) apresenta uma situação intermédia presumivelmente devido à cinética mais lenta na formação de óxidos (figura 3).
- (iii) a presença de plantas modifica a química junto à interface raiz-sedimento, provocando a retenção de metais nos sapais e alterando profundamente a química do enxofre.

8. REFERÊNCIAS

- Aller, R.C. 1977. The influence of macrobenthos on chemical diagenesis of marine sediments. Tese de Doutoramento. Universidade de Yale, USA.
- Benjamin, M.M. & B.D. Honeyman 1992. Trace metals. In S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians & G.V. Wolfe Edts., *Global Biogeochemical Cycles*, Academic Press, 317-352.
- Berner, R.A. 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, 241pp.
- Cabrita MT.; Vale, C.; Catarino F., 1995. Evidence for advective transport of ammonium in intertidal sediments of the Tagus estuary. In: *Proceedings do 6^o Rencontres de l'A.R.P.E.*, 16-18 November, 18-21p.
- Caçador, I., Vale, C. & Catarino, C., 1994. Effects of plants on the accumulation of Zn, Pb, Cu, and Cd in sediments of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. In: *Studies in Environment Sciences 55 - Environment Contamination*, J-P Vernet (Ed), Elsevier Science Publisher B.V., 335-364.
- Caçador, M.I. 1994. *Acumulação e retenção de metais pesados nos sapais do estuário do Tejo*. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa.
- Caçador I.; C. Vale & F. Catarino 1996. Accumulation of Zn, Pb, CuCr and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt-marshes, Portugal. *Estuar., Coast., and Shelf Sci.* 42: 393-403
- Caçador I., Vale C., Catarino F. The influence of plants on concentration and fractionation of Zn, Pb and Cu in salt marsh sediments (Tagus estuary, Portugal). *J. Aquat. Ecosyst. Health* (in press).
- Caetano M.; M.J. Madureira, C. Vale, M.J. Bebianno & M.L. Gonçalves 1995. Variations of Mn, Fe and S concentrations in sediments pore waters of Ria Formosa at different time scales. *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 29: 275-281.
- Caetano M., M. Falcão, C. Vale & M.J. Bebianno. Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters. *Mar. Chem.* (in press).
- Catarino F.M. & Caçador M.I. 1981. Produção de biomassa e estratégia de desenvolvimento em *Spartina maritima* e outros elementos da vegetação dos sapais do estuário do Tejo. *Bol. Soc. Broteriana*, 54: 384 - 403.
- Falcão M. & C. Vale 1995. Tidal flushing of ammonium from intertidal sediments of Ria Formosa, Portugal. *Neth. J. of Aquat. Ecol.*, 29: 239-244.
- Froelich, P.N.; G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman & V. Maynard 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 43, 1075-1091.
- Hines, M.E. 1991. The role of certain infauna and vascular plants in the mediation of redox reactions in marine sediments. In: J. Berthelin (Editor), *Diversity of Environmental Biogeochemistry*, Elsevier, pp. 275-286.
- Howes, B.L.; R.W. Howarth, J.M. Teal & I. Valiela 1981. Oxidation-reduction potentials in a salt-marsh: Spatial patterns and interactions with primary production. *Limnol. Oceanogr.*, 26: 350-360.
- Kerner, M. & K. Wallmann 1992. Remobilization events involving Cd and Zn from intertidal flat sediments in the Elbe estuary during the tidal cycle. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 35, 371-393

- Luther, G.W.; T.M. Church, J.R. Scudlark & M. Cosman 1986. Inorganic and organic sulfur cycling in salt-marsh porewaters. *Science*, 232: 746-749.
- Luther, G.W. & T.M. Church 1988. Seasonal cycling of sulfur and iron in porewaters of a Delaware salt marsh. *Mar. Chem.*, 23: 295-309.
- Lord, C.J. & T.M. Church 1983. The geochemistry of salt marshes: sedimentary ion diffusion, sulfate reduction and pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1381-1391.
- Madureira, M.J.; Vale, C. & M.L. Gonçalves 1994. Sulphur cycling in a Tagus estuary salt-marsh, Portugal. *Proceedings of the 6th International Conference on Environmental Contamination*, CEP Consultants Ltd, 278-280.
- Madureira, M.J.; C Vale. & M.L Simões Gonçalves. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Mar. Chem.* (in press)
- Otte, M.L. 1991. Heavy metals and arsenic in vegetation of salt marshes and foodplains. Tese de Doutoramento, Universidade de Vrije, Amesterdão
- Orson, R.A., R.L. Simpson, e R.E. Good, 1992. A mechanism for the accumulation and retention of heavy metals in tidal freshwater marshes of the upper Delaware river estuary. *Estuarine coastal and Shelf Sci.* 34: 171 - 186.
- Rocha C. 1995 Pore water nutrient dynamics in intertidal flats of the Sado estuary. *Proceedings of the Sixth International Workshop on the Measurement of Microbial Activities in the Cycling of Matter in Aquatic Environments - Abstract*.
- Rocha, C. 1997. Rhythmic ammonium regeneration and flushing in intertidal sediments of the Sado estuary. *Limnol. Oceanogr.* (in press).
- Rocha, C.; G. Cabeçadas e M.J. Brogueira 1995. On the importance of sediment-water exchange processes of ammonia to primary production in shallow areas of the Sado estuary (Portugal). *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 29: 265-273.
- Stumm, W. & J.J Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons, New York, 780 pp.
- Vale, C., F. Catarino, C. Cortesão e M.L. Caçador, 1990. Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the marshes of the Tagus estuary, Portugal. *Sci. Total Environ.* 97/98, 617 - 626.

LEGENDA DAS FIGURAS

Figura 1 - Perfis de temperatura em sedimentos intertidais do estuário do Sado, medidos em dois períodos de um ciclo de maré; Tmax - período de exposição à atmosfera; Tmin - período submerso.

Figure 1 - Temperature profiles in intertidal sediments of the Sado estuary, measured at two periods of the tidal cycle; Tmax was recorder at air-exposed period and Tmin during the submersion.

Figura 2 - Variação dos níveis de amónia (nmol g^{-1} , sedimento seco) extraível do sedimento superficial ao longo de um transecto intertidal-subtidal na Ria Formosa; amostragens realizadas em baixa-mar às 8H00 e às 20H00; com a exposição da zona intertidal à atmosfera a temperatura do sedimento aumentou de 23 para 29°C.

Figure 2 - Intertidal-subtidal transect of extractable ammonium concentrations (nmol g^{-1} , d.w.) at Ria Formosa; sediment samples were taken at low tide (8.00 am and 8.00 pm); sediment temperature increased from 23 to 29°C during air-exposure.

Figura 3 - Esquema ilustrativo do efeito da inundação do sedimento intertidal pela maré na reciclagem da amónia, manganês e ferro.

Figure 3 - Schematic representation of tidal flushing of ammonium, iron and manganese from intertidal sediments.

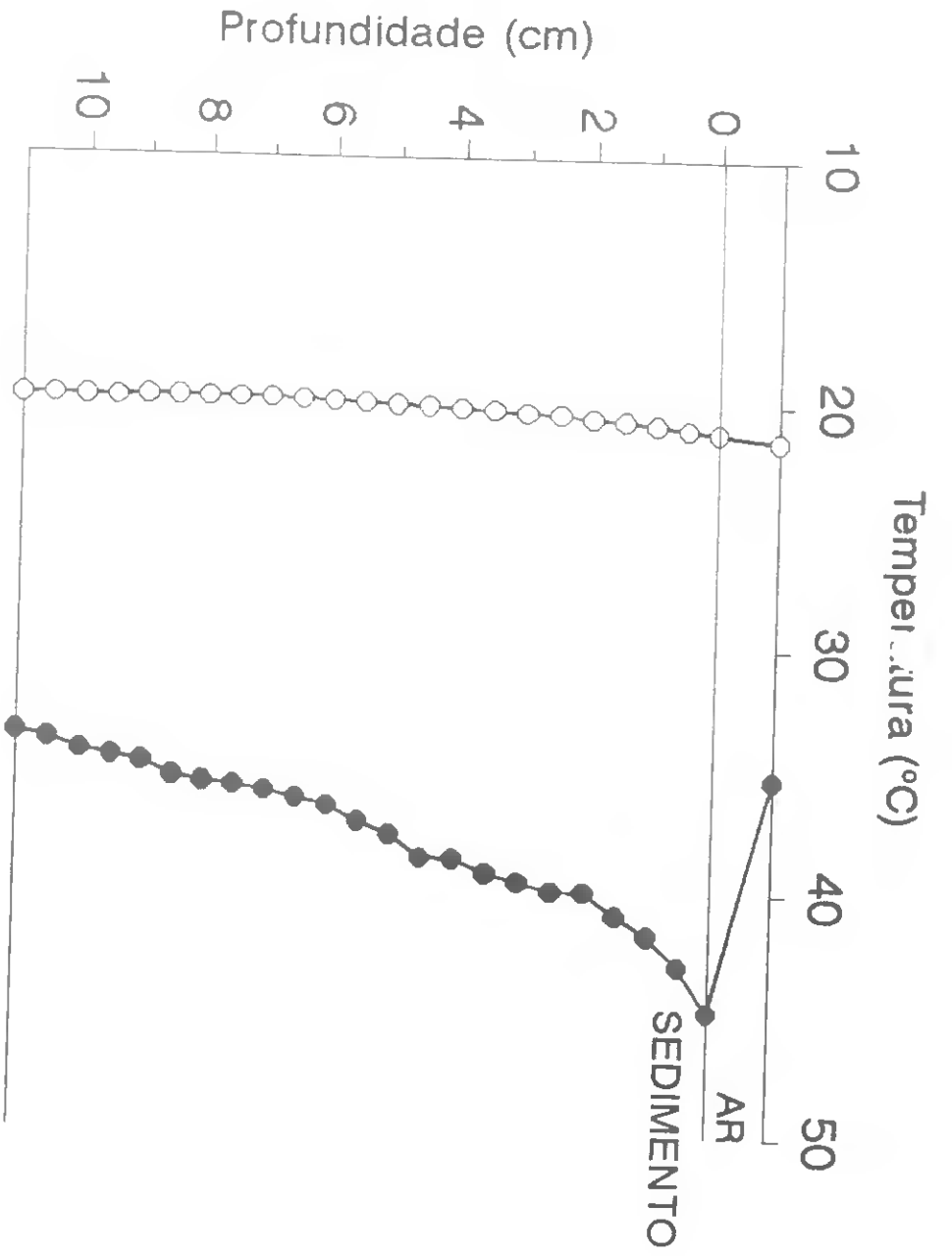


Figura 1

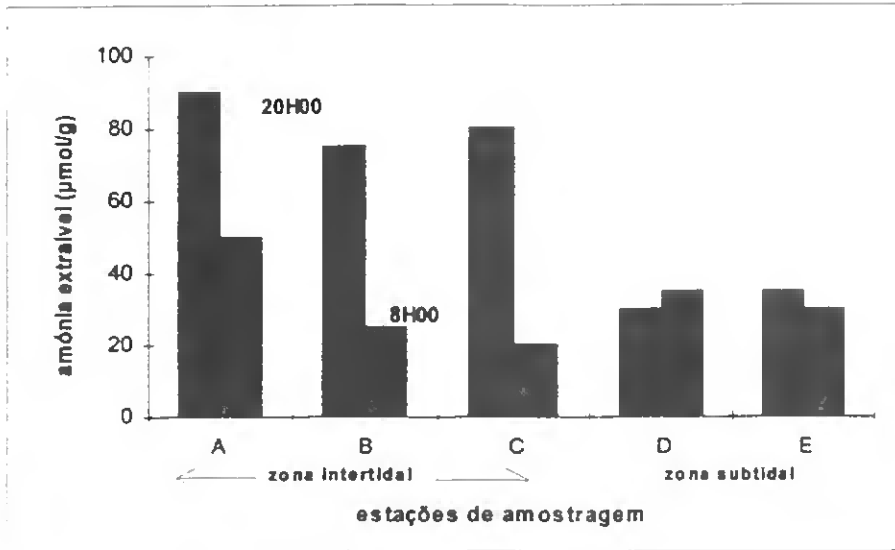
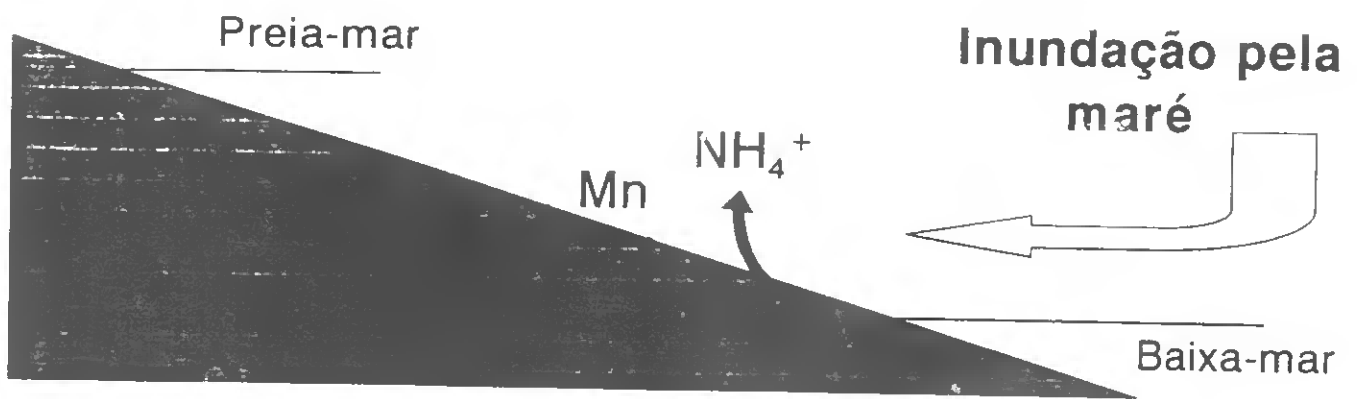


Figura 2



ANEXO 2

Publicações em Actas de Reuniões Científicas

L'influence de la marée dans la régénération d'ammoniaque et dans le mélange de polluants particuliers dans la Ria Formosa (Portugal).

5^{es} RENCONTRES DE L'AGENCE REGIONALE POUR L'ENVIRONNEMENT PROVENCE-ALPES-COTE D'AZUR

Par C. VALE, M. FALCAO, O. CASTRO et M. CAETANO
(IPIMAR av. Brasília 1400 Lisbonne Portugal)

5 ^{ES} RENCONTRES DE L'AGENCE REGIONALE POUR L'ENVIRONNEMENT PROVENCE-ALPES-COTE D'AZUR

INTRODUCTION

Les principaux facteurs qui conditionnent la qualité environnementale dans les milieux estuariens sont les sources d'eau douce et anthropiques, les échanges avec la mer et le recyclage biogéochimique d'éléments métaboliquement actifs et de polluants.

La Ria Formosa est une lagune côtière de faible profondeur (3,5 m) qui occupe une surface de 160 Km², avec une ouverture permanente vers la mer. L'apport d'eau douce est assez réduit, à l'exception de quelques périodes de pluies intenses suivies par des crues. L'essentiel du matériel anthropique arrive dans la lagune à la suite des décharges des égouts urbains des villes de Faro et Olhão. La Ria Formosa est très influencée par la

marée : l'amplitude de marée atteint 3,5 m lors des périodes de vives eaux, donnant lieu à de fortes fluctuations du volume d'eau dans son estuaire, soit semi-journalières, soit tous les quinze jours. En conséquence, la variation de la concentration des sels nutritifs dans la colonne d'eau avec la marée est plus forte que la variation saisonnière associée aux fluctuations de la température (Falcão & Vale, 1990).

La lagune présente une large zone intertidale dont une partie est utilisée pour l'élevage de palourdes. L'exposition à de hautes températures et l'incidence directe de la lumière accélèrent la régénération de l'ammoniaque et d'autres sels nutritifs (Falcão & Vale, 1990 a ; Vale et al, 1992). Ces composés, ainsi que le matériel anthropique sont dispersés à l'intérieur de la lagu-

ne et vers la côte voisine (Castro & Vale, in press).

Ce travail fait la comparaison entre la régénération de l'ammoniaque dans les zones intertidale et subtidale de la Ria Formosa et estime les taux de pollution par la composition chimique du matériel particulaire récolté dans des pièges à sédiment.

METHODOLOGIE

L'eau surnageante a été récoltée dans cinq stations de la zone intertidale 2, 10, 15 et 20 minutes immédiatement après la remontée de l'eau à chaque station. A chaque prélèvement la hauteur de la colonne d'eau était 2, 10, 15 et 20 cm. L'échantillonnage a été réalisé en février et juin. L'eau a été fil-

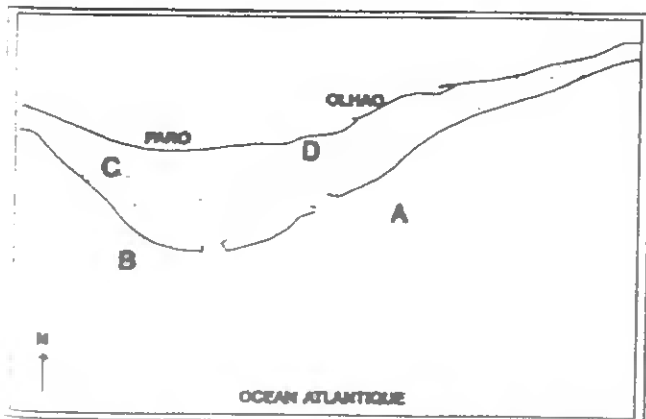


Fig 1 - Représentation schématique de la Ria Formosa et zone côtière adjacente ; localisation des pièges à sédiment : A, B, C et D.

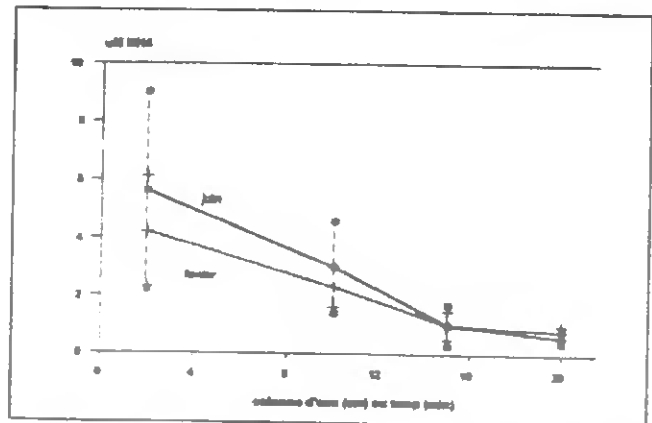


Fig.2 - Concentration d'ammoniaque dans l'eau surnageante pendant les premières 20 minutes d'immersion de la zone intertidale de la Ria Formosa (valeur moyenne de 5 stations); 1 déviation standard (—).

trée et l'ammoniaque analysé à l'aide d'un auto-analyseur Chemlab (Facão & Vale, 1990 a).

Deux pièges à sédiment (C et D) ont été placés près du fond de la lagune et deux autres dans la zone côtière voisine par 20 m de profondeur (A et B) (Figure 1). La matériel particulaire sédimenté à l'intérieur des pièges a été prélevé chaque mois ou tous les deux mois, entre mars 1991 et juin 1992. Le sédiment a été séché et la teneur en matière organique déterminée (450 °C).

Quinze congénères de PCB, p, p'-DDT et ses métabolites, ainsi que plusieurs éléments (Al, Zn, Pb, Cd et Cu), ont été analysés par chromatographie gazeuse et par spectroscopie d'absorption atomique, respectivement (Castro & Vale, in press; Vale, 1990).

RESULTATS ET DISCUSSION

La figure 2 présente les concentrations moyennes de l'ammoniaque dans l'eau surnageante 2, 10, 15 et 20 minutes après l'inondation de la zone intertidale.

On y vérifie que ces valeurs ont diminué pendant la période de récolte, soit en février, soit en juin et que les différences observées entre les deux mois n'ont pas été significatives.

Les variations standard ont été plus élevées à la deuxième minute de prélèvement, en diminuant avec le temps. La variation brusque des concentrations de l'ammoniaque observée pen-

dant les premières vingt minutes d'inondation de la zone intertidale a été causée par la sortie de NH_4^+ du sédiment, car sa concentration dans l'eau interstitielle est plus grande que celle observée dans la colonne d'eau (Vale et al, 1992). L'apport d'ammoniaque est lié à la remontée de la marée, qui provoque un mécanisme de percolation. L'amplitude de ce transport advectif peut être calculée à partir du gradient de la concentration de NH_4^+ en fonction du temps (Figure 2).

La quantité rejetée par le sédiment intertidal peut être estimée d'après le produit de cette valeur-là par l'aire de la zone intertidale de la lagune. Cette valeur est, à peu près, le double de la quantité sortie de la zone subtidale par diffusion moléculaire (Falcão et al, 1993). La figure 3 en fait la comparaison.

En général, les organochlorés sont fortement associés au carbone organique particulaire. Dans la Ria Formosa on a observé des rapports linéaires entre les résidus de PCB et de DDT et la teneur en matière organique des particules en suspension (Castro & Vale, in press), ce qui fait que les valeurs des organochlorés par le ratio organochlorés/matière organique. De même, les teneurs en métaux ont été normalisées pour l'aluminium (Vale, 1990).

La figure 4 présente la fréquence des polluants en fonction de leurs concentrations, groupées dans des classes de grandeur.

Bien que la forme des courbes soit différente selon les polluants analysés,

les courbes du cuivre et du cadmium sont similaires et comparables avec la courbe de distribution de Gauss, ce qui signifie que la plupart du matériel en suspension dans la lagune présente une teneur relativement uniforme en cuivre et en cadmium. Leurs rapports avec l'aluminium sont faibles ce qui suggère l'absence d'une source importante de ces éléments. La forme de la courbe de la distribution de fréquences du plomb est moins régulière en raison de quelques valeurs plus élevées.

Cette hétérogénéité est due probablement à la présence des sources de pollution. Une courbe encore plus régulière a été obtenue pour le zinc, ce qui peut être attribué aux décharges des égouts urbains (Cortésão et al, 1986). PCB et DDT présentent aussi des courbes irrégulières.

Les particules plus riches en organochlorés ont été récoltées dans les pièges à sédiment à l'intérieur de la lagune pendant l'hiver, ce qui témoigne du caractère temporel de leurs apports dans la lagune (Castro & Vale, in press).

Dans cette lagune côtière, localisée au Sud du Portugal, la marée joue un rôle décisif dans le recyclage des contaminants et des sels nutritifs : d'une part elle provoque la réjection d'ammoniaque dans les sédiments lors de l'immersion de la zone intertidale; d'autre part, elle favorise un mélange des particules en suspension dans la lagune et dans la zone côtière voisine, dont les polluants ont une concentration relativement uniforme dans la masse particulaire, sauf dans le cas où il y a des apports directs.

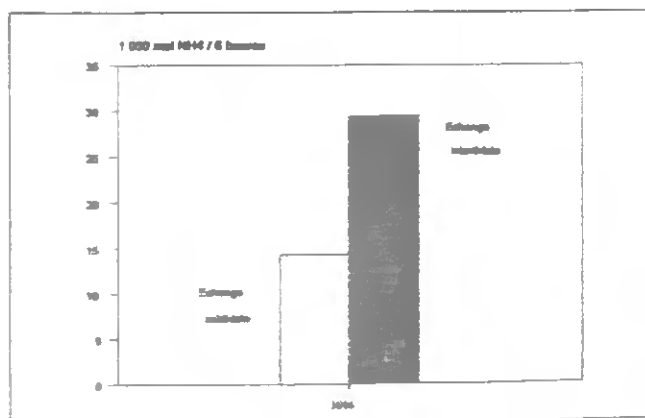


Fig. 3 - Comparaison de la quantité d'ammoniaque rejetée par les sédiments subtidaux (70 km²) et intertidaux (30 km²) de la Ria Formosa ; échange subtidal : diffusion moléculaire pendant 6 heures, échange intertidal : advection pendant les premières 20 minutes d'immersion.

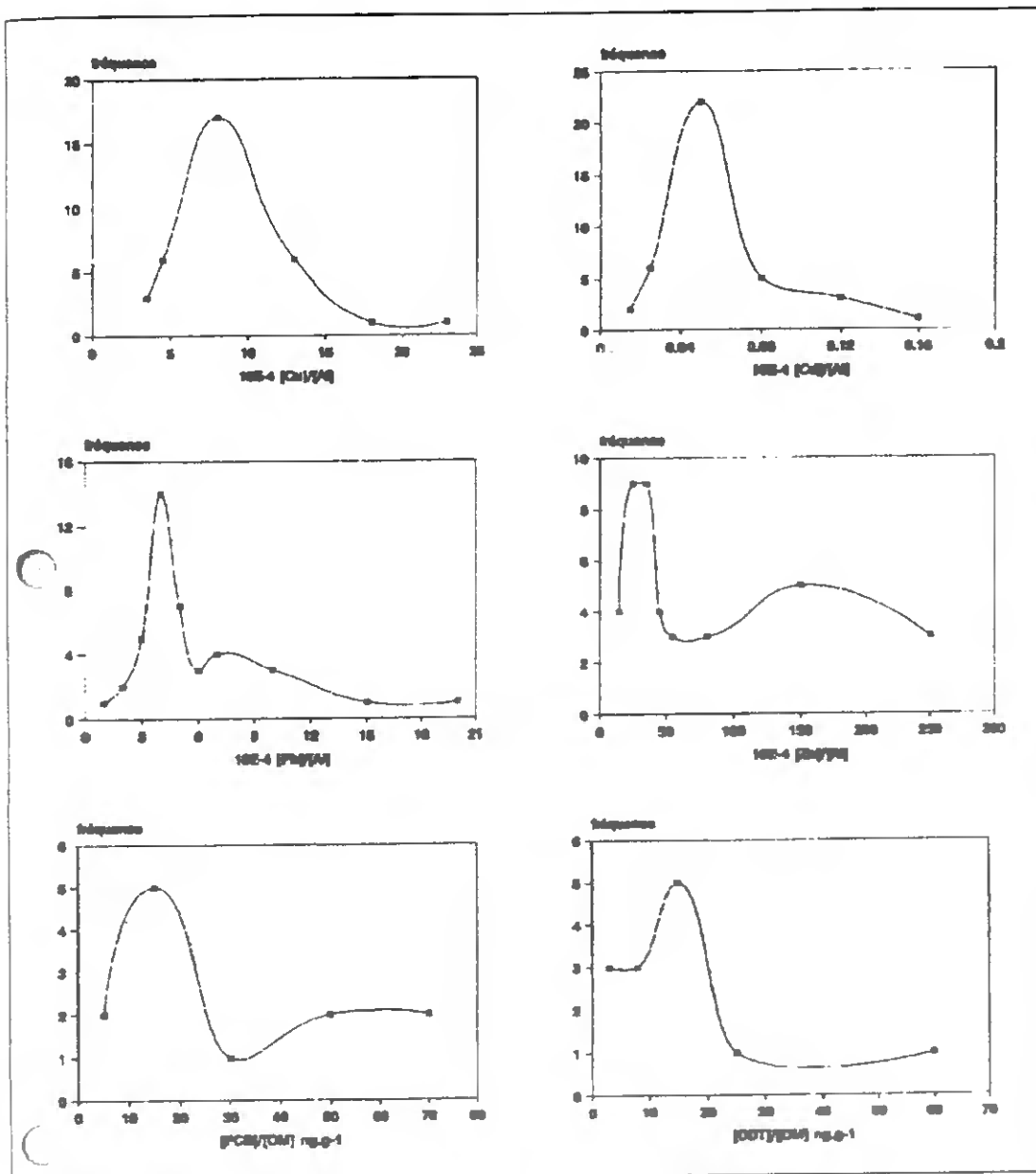


Fig. 4 - Distribution de fréquences des valeurs de Cu, Cd, Pb et Zn (normalisés pour Al) et de PCB et DDT (normalisés pour la matière organique) dans le sédiment prélevé dans les pièges à sédiment.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Miriam Guerra pour la lecture critique du manuscrit.

REFERENCES

Cortêsão C., Mendes R. & Vale C., 1986. Metais pesados nos bivalves e sedimentos da Ria Formosa, Algarve. *Bol. Int. Invest. Pescas*, 14 : 3-28.

Castro O & Vale C. Níveis de PCBs e DDTs em material particulado na Ria Formosa e zona costeira adjacente.

Boletim da Universidade do Algarve (in press).

Falcão M. & Vale C., 1990. Nutrient variability in a shallow coastal lagoon (Ria Formosa, Portugal) *Coastal Estuarine Studies*, W. Michaelis (ed) Sping Verlag, 36 : 321-326.

Falcão M. & Vale C., 1990a. Study of the Ria Formosa ecosystem : benthic nutrient remineralization and tidal variability of nutrients in the water. *Hydrobiologia*, 207 : 137-146.

Falcão M. & Hussenot J., Martin J-L & Vale C., 1993. Chemical changes near the sediment-water interface during a clam mortality period in Ria Formosa,

Portugal. In : Abstracts of contributions presented at the International Conference - World Aquacultura 93, Torremolinos, Maio 93, 55-56.

Vale C, 1990. Temporal variations of particulate metals in the Tagus River Estuary. *Sci. Tot. Env.* 97/98 : 137-154.

Vale C., Hussenot J., Falcão M., & Martin J-L, 1992. Dawn-dusk chemical variations near the sediment-water interface of a clam-growth bank of Ria Formosa. In : Seminario sobre Aquaculture Mediterranea 91, Portugal, *Publicações avulsas do INIP*, 19 : 71/79.

NÍVEIS DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS E METAIS PESADOS NOS COMPARTIMENTOS ABIÓTICO E BIÓTICO DE UM SISTEMA DE AQUACULTURA

M. CAETANO*, O. CASTRO* e C. VALE*

RESUMO

Num sistema de aquacultura foram determinados os níveis de 18 congêneres de PCBs, de p,p'-DDT e seus metabolitos e de metais pesados (Al, Zn, Cu, Cd e Pb): (i) em água e matéria em suspensão colhidas em situações contrastantes de renovação de água do sistema, (ii) em material sólido recolhido em "sediment-traps" nos períodos referidos (iii) em sedimentos de superfície colhidos em três tanques da aquacultura, (iv) em oito espécies de organismos (*Palaemonetes variens*, *Carcinus maenas*, *Dicentractus labrax*, *Atherina presbyter*, *Diplodus annularis*, *Anguilla anguilla*, *Liza ramada*, *Solea senegalensis*) para os organoclorados e nas três últimas espécies para os metais. Os níveis encontrados nos compartimentos abióticos foram da mesma ordem de grandeza dos encontrados no esteiro da Marateca (estuário do Sado), o que sugere que o sistema de aquacultura está em equilíbrio com a zona exterior do ponto de vista dos poluentes. As concentrações encontradas nos organismos foram baixas e inferiores às recomendadas para consumo humano.

PALAVRAS CHAVE: PCB, DDT, Metais pesados, Aquacultura, Sado

INTRODUÇÃO

A utilização na indústria, durante as últimas décadas, de metais e PCBs, assim como a aplicação de DDT na agricultura até à década de 70, levou a uma ampla distribuição destes compostos no ambiente [Colombo *et al.*, 1990]. Dada a baixa degradabilidade de alguns destes poluentes [Sawhey, 1986] eles mantêm-se activos no meio aquático por prolongados períodos de tempo. Na zona da Marateca, situada na zona central do estuário do Sado, estão instalados vários sistemas de aquacultura, enquanto que as indústrias estão localizadas a jusante ao longo do canal norte. Estudos anteriores mostraram a existência de teores relativamente elevados de vários metais [Cortesão & Vale, 1993] e PCBs [Castro & Vale, 1991] no canal norte em comparação com outras zonas do estuário, designadamente a Marateca. Torna-se, por isso,

* Instituto Português de Investigação Marítima, Av. de Brasília, 1400 Lisboa

Neste trabalho são apresentadas as concentrações de compostos organoclorados e de metais nos compartimentos biótico e abiótico de um sistema de aquacultura situado na Marateca.

MATERIAL E MÉTODOS

O sistema de aquacultura estudado é constituído por um conjunto de tanques interligados entre si por comportas de controlo manual (fig. 1). Os tanques são constituídos por uma vala de refúgio e drenagem, com 1.5 m de profundidade em relação ao nível da água e por um parcel onde a profundidade é de 80 cm. O fundo é constituído essencialmente por vasa [Caetano, 1992]. A água dos tanques provém do estuário do Sado (esteiro da Marateca), sendo a sua renovação dependente dos ciclos de maré. A aquacultura funciona em regime extensivo.

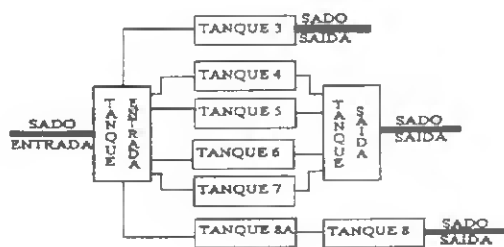


Fig. 1 - Representação esquemática do sistema de aquacultura

No presente trabalho foram amostradas: (i) água e matéria em suspensão em três tanques, em duas situações de admissão de água (maré viva) e em duas de retenção de água (maré morta); (ii) material sólido recolhido em "sediment-traps" ao fim dos quatro períodos referidos; (iii) sedimento superficial (1º cm) de três tanques; e (iv) oito espécies de organismos: enguia (*Anguilla anguilla*), robalo (*Dicentractus labrax*), tainha-fataça (*Mugil cephalus* e *Liza ramada*), sargo-alcorraz (*Diplodus annularis*), peixe rei (*Atherina presbyter*), linguado (*Solea vulgaris* e *Solea senegalensis*), camarão (*Palaemonetes varians* e *Palaemon serratus*), e caranguejo vulgar (*Carcinus maenas*). Os compostos organoclorados foram extraídos da água, com hexano, através de uma extracção líquido-líquido. Na matéria particulada em suspensão e nos organismos, estes compostos (após a remoção do conteúdo estomacal e do trato intestinal) foram extraídos com hexano em Soxhlet, e nos sedimentos com uma mistura de acetona/hexano. Os extractos correspondentes aos organismos foram divididos em duas aliquotas: uma para determinação do conteúdo em lípidos e outra para separação em duas fracções numa coluna de Florisil. A eliminação do enxofre nos sedimentos foi efectuada por adição de placas de cobre ao extracto. As fracções foram evaporadas e purificadas com H₂SO₄ e analisadas num cromatógrafo gás-líquido Hewlett-Packard modelo 5880 A equipado com um detector de captura de electrões e uma coluna capilar DB5 (J&W Scientific) com 60

m de comprimento. A quantificação dos organoclorados foi realizada por padronização interna, utilizando como padrão interno uma solução de tetracloronaftaleno e octacloronaftaleno. Para a determinação de metais no material particulado e em organismos, as amostras foram mineralizadas e as concentrações dos elementos medidas por espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama e electrotérmica. A metodologia analítica seguida encontra-se descrita pormenorizadamente em Caetano (1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

(i) Metais

As concentrações de Al, Zn, Cu, Cd e Pb na matéria particulada em suspensão do sistema de aquacultura oscilaram em largos intervalos, respectivamente: 4.0-8.9 %, 134-623 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 62-246 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 0.4-3.2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 6-75 $\mu\text{g.g}^{-1}$. No material recolhido em "sediment-traps" os níveis destes metais variaram nas seguintes gamas: 5.6-8.6 %, 138-171 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 15-90 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 0.2-0.7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 17-46 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Nos sedimentos observaram-se menores flutuações e os valores oscilaram entre: 8.0-10.0 %, 115-202 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 9-18 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 0.6-1.2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 31-55 $\mu\text{g.g}^{-1}$. As variabilidades encontradas para os níveis de Zn, Cu, Cd e Pb nos três tipos de amostras diminuem quando se normalizam para as respectivas concentrações de Al. Este procedimento é usado frequentemente para minorar as diferenças de composição devido à natureza das partículas [Loring, 1988]. A variação dos níveis de metais registada nos sedimentos, no material retido nos "sediment-traps" e, em particular, na matéria em suspensão no sistema de aquacultura pode, por isso, ser atribuído a este facto. Os quocientes metal/Al foram, em cada tipo de amostra, relativamente uniformes permitindo, por isso, o cálculo de médias (tabela I). Ao exprimir os metais deste modo, os sedimentos dos vários tanques apresentaram valores uniformes de Zn, Cu, Cd e Pb, e no material particulado em suspensão estes não variam com o regime de admissão de água nos vários tanques.

Tabela I - Médias e desvios padrão das razões Zn/Al, Cu/Al, Cd/Al e Pb/Al em matéria particulada em suspensão (MPS), material retido em "sediment-traps" (ST) e sedimentos (SED).

| Metal/Al ($\times 10^{-4}$) | MPS $\bar{x} \pm \sigma$ | ST $\bar{x} \pm \sigma$ | SED $\bar{x} \pm \sigma$ |
|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Zn/Al | 45 \pm 19 | 21 \pm 3 | 19 \pm 5 |
| Cu/Al | 24 \pm 7.9 | 10 \pm 0.5 | 2 \pm 0.7 |
| Cd/Al | 0.25 \pm 0.08 | 0.03 \pm 0.01 | 0.12 \pm 0.04 |
| Pb/Al | 4.8 \pm 1.6 | 4.0 \pm 1.3 | 6.0 \pm 1.9 |

A Tabela I mostra ainda a existência de diferenças significativas entre as médias de Zn, Cu e Cd na matéria particulada em suspensão e nos sedimentos superficiais. Isto indica uma maior incorporação destes metais na matéria em suspensão e ainda a sua remobilização quando estas partículas sedimentam. Em trabalho anterior, Caetano (1992) mostrou que cerca

uma maior incorporação destes metais na matéria em suspensão e ainda a sua remobilização quando estas partículas sedimentam. Em trabalho anterior, Caetano (1992) mostrou que cerca de 50% da matéria orgânica depositada é rapidamente decomposta, o que pode significar que uma parte substancial dos metais a si associados serão transferidos para a água intersticial e posteriormente para a coluna de água [Gobeil *et al.*, 1987]. O Pb apresentou um padrão distinto, dado que a matéria em suspensão e os sedimentos apresentaram médias não estatisticamente diferentes. Aparentemente a sua retenção nos sedimentos é mais eficiente. As diferenças observadas sugerem que o ciclo destes elementos é distinto, e que, o Zn, Cu e Cd terão maior interacção com os organismos produzidos na aquacultura.

Na Tabela II são apresentados os teores destes elementos no músculo da tainha, linguado e enguia produzidos na aquacultura. Para os dois últimos organismos os níveis foram determinados em duas classes de comprimento.

Tabela II - Concentração de Zn, Cu, Cd e Pb (peso húmido) no músculo da tainha, linguado e enguia nas classes de comprimento produzidas na aquacultura.

| Organismo | Classe de comp./cm | Zn $\mu\text{g.g}^{-1}$ | Cu $\mu\text{g.g}^{-1}$ | Cd ng.g^{-1} | Pb $\mu\text{g.g}^{-1}$ |
|-----------|--------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| TAINHA | 20 - 30 | 6.5 | 0.5 | 0.4 | 0.04 |
| LINGUADO | < 30 | 7.2 | 0.2 | 0.8 | 0.03 |
| | > 30 | 7.1 | 0.2 | 0.7 | 0.02 |
| ENGUIA | 25 - 35 | 30.1 | 0.9 | 1.4 | 0.07 |
| | > 45 | 28.4 | 0.3 | 3.6 | 0.13 |

Os teores mais elevados de Zn, Cd e Pb foram registados na enguia, não se observando diferenças consistentes entre as classes de comprimento.

(ii) Organoclorados

As concentrações de tPCB (soma das concentrações dos 18 congéneres analisados) na matéria particulada em suspensão do sistema de aquacultura variaram entre 11.4 e 23.2 ng.g^{-1} , enquanto que na água e no sedimento os valores oscilaram em gamas de maior amplitude, respectivamente entre 0.8 e 8.5 ng.l^{-1} e de 0.1 a 1.8 ng.g^{-1} , peso seco. O tDDT (p,p'-DDT e seus metabolitos) apresentou níveis mais baixos, sendo as gamas de variação as seguintes: 2.8-9.1 ng.g^{-1} na matéria em suspensão, 0.1-1.3 ng.l^{-1} na água e 0.1-0.3 ng.g^{-1} no sedimento. Nos organismos, as concentrações, expressas em peso fresco, de tPCB variaram entre 0.83 e 34.6 ng.g^{-1} e as de tDDT entre 0.1 e 12.3 ng.g^{-1} (figura 2).

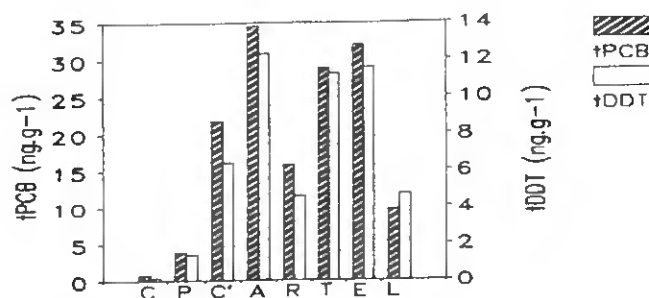


Fig. 2 - Concentrações de tPCB e tDDT (peso fresco) nos organismos. C=camarinha, P=peixe rei, C*=caranguejo, A=alcorraz, R=robalo, T=tainha, E=enguia e L=linguado

Os resíduos mais elevados foram registados no sargo-alcorraz, tainha e enguia enquanto que os mais baixos foram observados na camarinha e no peixe rei. O caranguejo vulgar, robalo e linguado apresentaram níveis intermédios. Tem sido sugerido haver uma relação directa entre a quantidade de lípidos num organismo e a concentração de compostos lipofílicos [Phillips, 1980]. Neste estudo os organismos analisados apresentaram diferentes teores em lípidos (0.1-13.2 %), sendo os mais ricos em lípidos aqueles que apresentaram concentrações de organoclorados mais elevadas. Com excepção do caranguejo, verificaram-se correlações lineares significativas entre as concentrações de organoclorados e o conteúdo em lípidos dos organismos ($r=0.97$; $p < 0.001$ para tPCB e $r=0.95$; $p < 0.001$ para tDDT). Dado que no sistema de aquacultura todos os organismos se encontram sujeitos às mesmas condições ambientais e as boas correlações observadas sugerem que a diferente acumulação de PCBs e DDTs nos organismos está relacionada com o teor em lípidos. Isto é, a concentração de organoclorados quando expressa na base dos lípidos tende a ficar uniforme nos diferentes organismos [Caetano, 1992]

A proporção dos metabolitos de DDT na água e na matéria em suspensão foi diferente nas várias épocas de amostragem, não surgindo nenhum dos metabolitos como preponderante. Semelhante heterogeneidade foi observada para os sedimentos do sistema de aquacultura. Pelo contrário, no compartimento biótico o DDE apareceu como o metabolito mais abundante. Este facto pode ser atribuído quer à metabolização do DDT em DDE [Aguilar, 1984] quer à bioacumulação mais favorável devido à configuração plana desta molécula [Colombo *et al.*, 1990]. As proporções dos congéneres de PCBs foram relativamente uniformes na água e na matéria em suspensão nas situações estudadas, nos sedimentos de fundo, e nos vários organismos. Por isso, foram calculadas as percentagens médias de cada congénere nestes compartimentos (tabela III). Na água e na matéria em suspensão, os congéneres mais abundantes foram o 18 (tri-), 49, 44 (tetra-), 101 (penta-), 138, 149, 153 (hexa-) e 180 (heptaclorobifenilos) correspondendo a cerca de 75% do total, enquanto que nos sedimentos os congéneres 138, 149, 153 e 180 encontraram-se em maior concentração representando cerca de 50% do total.

Tabela III - Médias e desvios padrão da proporção dos congêneres de PCB em águas (A), matéria particulada em suspensão (MPS), sedimentos (SED) e organismos (ORG).

| COMPOSTO | Nº DE ÁTOMOS DE Cl | A $\bar{x} \pm \sigma$ | MPS $\bar{x} \pm \sigma$ | SED $\bar{x} \pm \sigma$ | ORG $\bar{x} \pm \sigma$ |
|----------|--------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 18 | 3 | 13.1±4.0 | 10.9±3.3 | 0.0 | 1.2±0.5 |
| 26 | 3 | 3.4±1.0 | 1.7±0.4 | 0.1 | 0.2±0.1 |
| 52 | 4 | 5.2±1.3 | 3.7±0.8 | 0.0 | 1.2±0.4 |
| 49 | 4 | 6.7±1.6 | 5.6±1.8 | 5.5±1.5 | 1.4±0.5 |
| 44 | 4 | 8.0±1.7 | 6.0±1.7 | 7.0 | 1.5±0.4 |
| 101 | 5 | 9.4±1.6 | 7.2±1.3 | 7.0±1.2 | 3.8±1.2 |
| 151 | 6 | 2.7±0.7 | 2.7±0.6 | 3.4±1.9 | 2.4±0.7 |
| 149 | 6 | 8.7±2.6 | 10.4±1.9 | 10.5±1.6 | 6.7±2.0 |
| 118 | 5 | 5.9±1.1 | 4.1±0.9 | 6.8±1.1 | 6.1±1.0 |
| 153 | 6 | 11.4±2.9 | 13.5±1.8 | 16.0±1.5 | 26.0±3.6 |
| 105 | 5 | 4.3±1.3 | 4.4±0.6 | 13.5±1.1 | 2.9±0.5 |
| 138 | 6 | 9.3±1.9 | 11.4±1.8 | 14.0±3.6 | 16.1±1.1 |
| 187 | 7 | 2.3±0.7 | 4.3±0.8 | 7.1±1.9 | 7.3±1.4 |
| 183 | 7 | 1.7±0.5 | 2.5±0.4 | 3.2±0.3 | 3.9±0.5 |
| 128 | 6 | 1.9±0.5 | 2.0±0.5 | 2.9 | 2.7±0.4 |
| 180 | 7 | 5.1±1.4 | 9.3±1.1 | 10.4±2.6 | 12.9±1.8 |
| 170 | 7 | 1.9±0.6 | 3.5±1.1 | 6.8 | 3.6±1.0 |
| 194 | 8 | 0.6±0.1 | 0.7±0.1 | 4.7±1.7 | 0.9±0.3 |

No caso dos organismos, o 153 (hexa-) surge como o congêneres mais abundante (25% do total) seguido do 138 (hexa-) e 180 (heptaclorobifenilo). Existe, portanto, um padrão de distribuição distinto para os vários compartimentos estudados. A associação por graus de cloração (figura 3) mostra que os congêneres menos clorados (tri- e tetraclorobifenilos) estão preferencialmente na água e na matéria em suspensão e que os hexaclorobifenilos são os mais abundantes em todos os compartimentos estudados. A baixa acumulação nos organismos dos compostos menos clorados, tem sido explicada pelas elevadas taxas de eliminação, enquanto que os mais clorados, compostos de elevada lipofilicidade, são mais facilmente retidos [Colombo *et al.*, 1990]. No entanto, o octaclorobifenilo apesar de altamente lipofílico (log Kow=7.80) [Hawker & Connell, 1988], é pouco acumulado, provavelmente devido à sua estereoquímica que dificulta a passagem através das células [Colombo *et al.*, 1990].

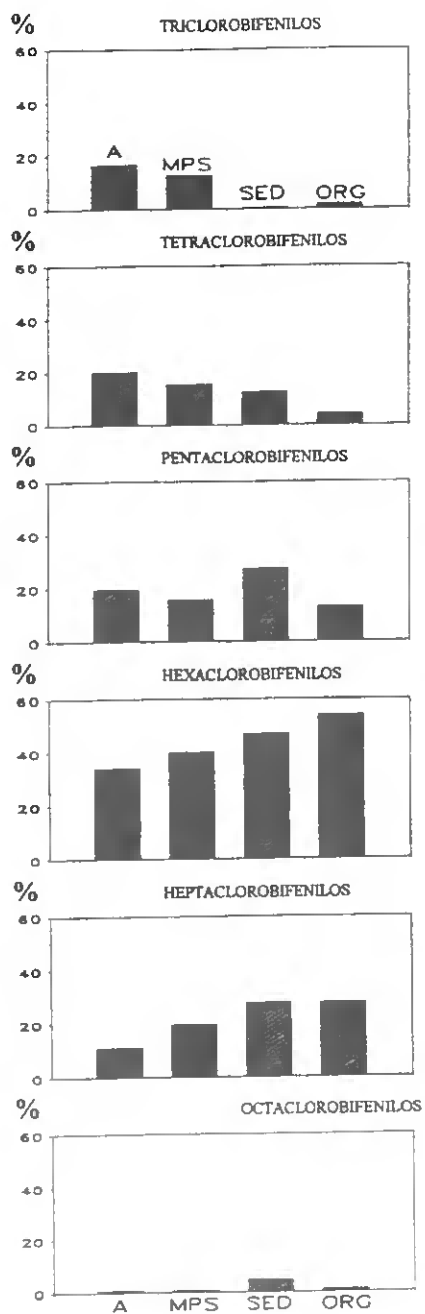


Fig. 3 - Proporção (%) dos congêneres de PCB, associados pelo número de cloração, nos compartimentos estudados. A=água, MPS=matéria particulada em suspensão, SED=sedimento, ORG=organismos.

CONCLUSÃO:

Este estudo mostrou a existência de diferenças nos teores de metais entre a matéria particulada e o sedimento e nos níveis de organoclorados entre a água, partículas em suspensão, sedimento e biota. O zinco, cobre e cádmio e os congêneres menos clorados estão preferencialmente nas partículas em suspensão, enquanto que o chumbo se encontra igualmente repartido entre esta fase e o sedimento; os congêneres mais clorados encontram-se em maiores proporções no sedimento e nos organismos. Os diferentes resíduos observados nos organismos estão relacionados com os níveis de lípidos.

A existência de poluentes nos sedimentos do sistema de aquacultura em concentrações inferiores ou semelhantes às do sedimento do estuário do Sado (Marateca) [Cortesão & Vale, 1993 e Castro & Vale, 1991] sugere, ainda, que este sistema não funciona como um tanque de concentração de poluentes.

Os níveis dos resíduos de poluentes nos organismos foram inferiores aos recomendados para consumo humano [Nauen, 1983].

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Associação Portuguesa de Produtores Aquícolas o ter possibilitado a realização deste estudo, bem como à Dolores, Regina, Fernanda e Isabelina pelo apoio dado no trabalho experimental.

Este estudo foi financiado pelo projecto OID de Setúbal Medida: Estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, A. 1984. Relationship of DDE/ Σ DDT in marine mammals to the chronology of DDT input into ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 41, 840-843.

CAETANO, M. 1992. Distribuição de organoclorados e metais em dois sistemas de aquacultura. Relatório de Estágio da F.C.U.L. 166 pp.

CASTRO, O. & VALE, C. 1991. Distribuição de PCB e DDT nos sedimentos do estuário do Sado. Abstract. Seminário sobre Alterações Ambientais e Repercussões no Biota. pp 5.

COLOMBO, J. C.; KHALIL, M. F.; ARNAC, M.; HORTH, A., C. 1990. Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments of the rio la Plata Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 24, 498-505.

CORTESÃO, C. & VALE, C. 1993. Metals in sediments of Sado estuary, Portugal. Abstract. First SETAC World Congress, Ecotoxicology and Environmental Chemistry - a Global Perspective. pp 185.

GOBEIL, B. SILVERBERG, N.; SUNDBY, B.; COSSA, D. 1987. Cadmium diagenesis in Laureation through sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 587-596

HAWKER, D. H. & CONNELL, D.W. 1988 Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 22, 382-387

LORING, D. H. 1988. Normalization of heavy metal data. ICES WG/MS. March

NAUEN, C. E. 1983. Compilation of legal limits for hazardous in fish and fishery products. FAO Fish Circ. 764 pp

PHILLIPS, D. J. H. 1980. Quantitative aquatic biological indicators; Applied Science Publishers, London, 488pp

SAWHEY, B. L. 1986. Chemistry and properties of PCB in relation to environmental. C.R.C. Press Inc., vol I, Florida.

SHORT-TERM IMPACT OF SEDIMENT DREDGING ON THE CONTAMINANT COMPOSITION OF SUSPENDED LOAD

C. Vale, A.M. Ferreira, M. Caetano, M.J. Madureira, C. Micaelo and E. Pereira¹

IPIMAR, Av. Brasília, 1400 Lisboa, Portugal

¹ Dep. Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

INTRODUCTION

During the construction of the New Bridge over the Tagus estuary, bottom sediments were dredged and a transversal channel was opened to facilitate the transportation of equipment, material and workers. It is well documented that dredging operations may cause environmental impacts (Donze et al., 1990). Several modifications are expected to occur during these type of operations: increase of suspended sediment concentrations (Vale et al., 1990); chemical composition changes of the estuarine suspended load, as new particles are putted in suspension (Kerdijk, 1990); oxidation of the new sediment surface and the fresh suspended particles resulting in alterations on sediment-water exchanges and on suspension-water interactions mainly for redox-sensitive elements (Wollast, 1990).

The Tagus estuary is a meso-tidal estuary, where a large amount of suspended sediments participates in semi-diurnal and fortnightly cycles, associated with the tide (Vale and Sundby, 1987). About 1 million tons of sediments may be repeatedly eroded from the bottom, expanded in the water column and re-deposited over these periods of time. The amount and the composition of suspended sediments are, thus, highly dynamic in short time scales. In this report we examine to what degree natural resuspension mechanism in the Tagus estuary may mask the short-impact of dredging operations.

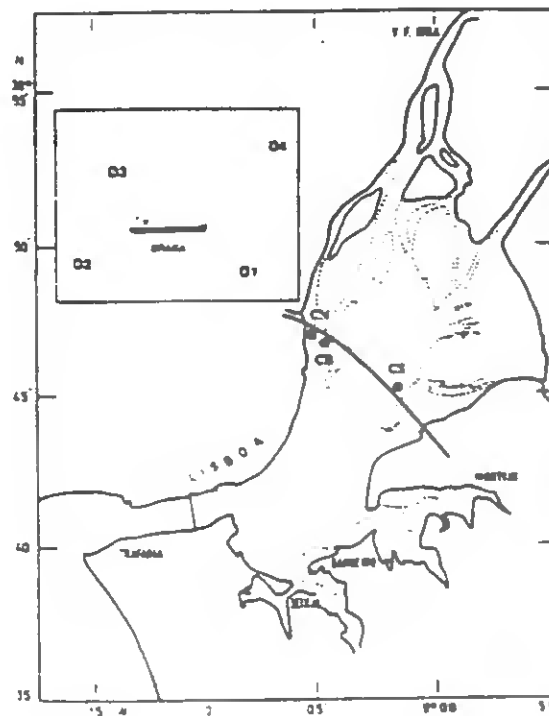


Figure 1 - The Tagus estuary; the location of the sampling stations along the New Bridge cross section (CN, CB, CS) and around the dredging vessel (D1, D2, D3, D4).

METHODOLOGY

Suspended sediments were collected at three stations (Canal Norte, Canal das Barcas and Canal de Samora) located in the main channels of the Tagus estuary, along the cross section of the New Bridge (Fig. 1). Samples were taken at surface and bottom at low- and high-tide during a spring tide. In addition, suspended material was collected at four positions (D1, D2, D3 and D4), approximately 100 meters around a dredging vessel, that was operating between the Canal Norte and the Canal das Barcas. Material was collected around low- and high-tide. The suspended sediment concentration was determined by filtration through 0.45 μM Nuclepore membranes (Vale and Sundby, 1987). The concentration of Zn, Cu, Cd, Pb and Hg was determined in suspended sediment after a total digestion of the material by atomic absorption (Vale, 1990; Pereira et al., 1995). The PCB congeners (IUPAC n° 26, 118, 138) were analysed in the same material after Soxhlet extraction and Florisil clean-up, by gas chromatography following the methodology described in Ferreira and Vale (1995). Eh was measured with a Crison portable 507 meter with a platinum Eh electrode.

An aeration experiment was carried out in the laboratory with anoxic sediment from the dredging area. Sediment was mixed with sea water (1:10) and aerated for 24 hours. Samples were taken from the slurry at the following periods: 0, 20, 40, 60 minutes, 2, 4, 7 and 24 hours. The reactive insoluble sulphides, total dissolved iron and manganese were analysed following the procedures described in Madureira et al (1994) and Caetano et al. (1995). During this experiment Eh of the slurry was also measured.

RESULTS AND DISCUSSION

(i) Tidal variation of the suspended sediment concentration

In the Tagus estuary, the amount of suspended sediment is low at neap tide, and the turbidity maximum zone is virtually absent. At spring tide the intensity of the turbidity increases and the zone is expanded to the cross section where the New Bridge will be constructed (Vale and Sundby, 1987). This means that at periods of higher tidal energy, the top sediment surface is extremely mobile, being resuspended, expanded in the water column and re-settled again. Furthermore, in the Canal Norte, the northern channel, the turbidity may also increase during the ebb tide, as a result of the input of Trancão, an affluent of the Tagus estuary at Canal Norte.

(ii) Tidal variation of the chemical composition of suspended sediments

As a consequence of this resuspension mechanism, trace-element composition of the suspended sediments was relatively uniform, at spring tide (Fig. 2). This uniformity was not observed for the PCB, some congeners showing higher levels in sediments of the Canal Norte and of the Canal das Barcas, presumably as a consequence of the discharges of anthropogenic sources (Fig. 3). Previous studies of particulate metals along the estuary pointed out to a longitudinal and tidal variation of their concentrations (Vale, 1990): in general, metal concentrations in the suspended sediments increase from the upper to the lower estuary, reflecting the presence of metal anthropogenic sources in this zone. However, this pattern is repeatedly masked by the resuspension of bottom sediments that contain less metals. Under the highly energetic conditions, the metal composition of the suspended load tends to be more uniform along the estuary (Vale, 1990). A similar pattern was observed for PCB, when composition of bottom and suspended sediments are compared. A study carried out in a dynamic estuary - Sado estuary - indicated that PCBs are preferentially associated with the settling particles, and levels in the top deposited sediments are comparatively lower (Ferreira and Vale, 1996). Observations on the Tagus are, thus, comparable to those recorded in the Sado estuary.

(iii) Suspended sediment concentration and redox potential around the dredging vessel

Figure 4 shows the pronounced increase of suspended sediment in the vicinity of the dredging vessel. The concentration reached values higher than 1000 mg l^{-1} , one hour before and after the low tide. These values are much higher than 200 mg l^{-1} , the levels normally recorded in this zone of the estuary at spring tide (Vale and Sundby, 1987). The higher concentrations indicate the presence of a highly

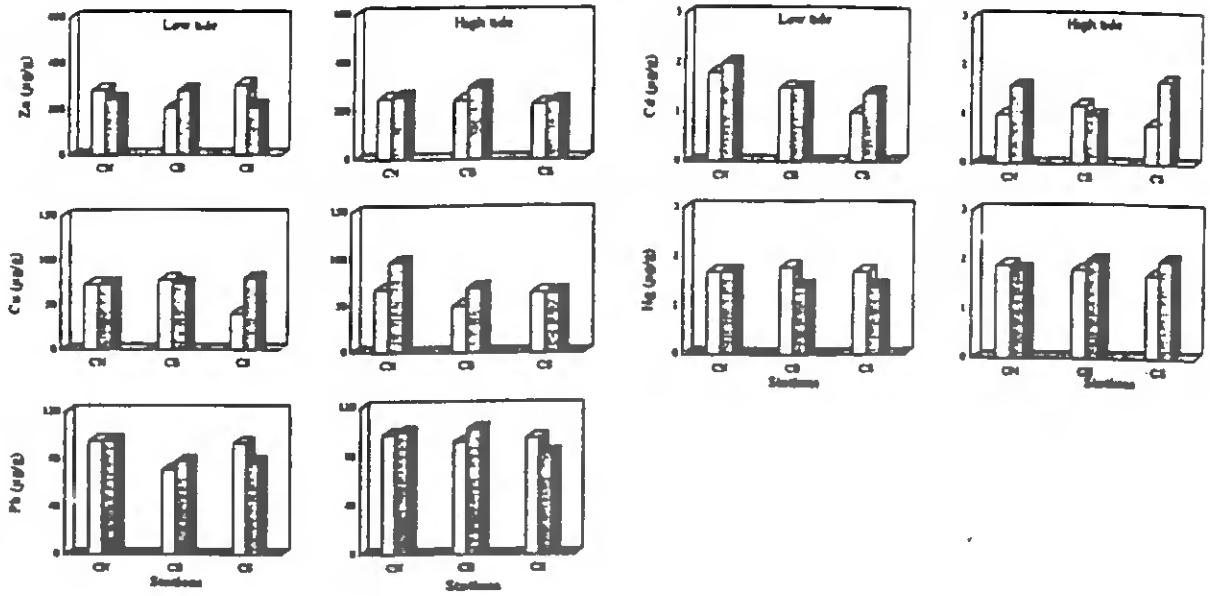


Figure 2 - Concentration of Zn, Cu, Pb, Cd and Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$) in suspended sediments at stations CN, CB and CS; samples of surface (\square), bottom (\blacksquare), low-tide and high-tide.

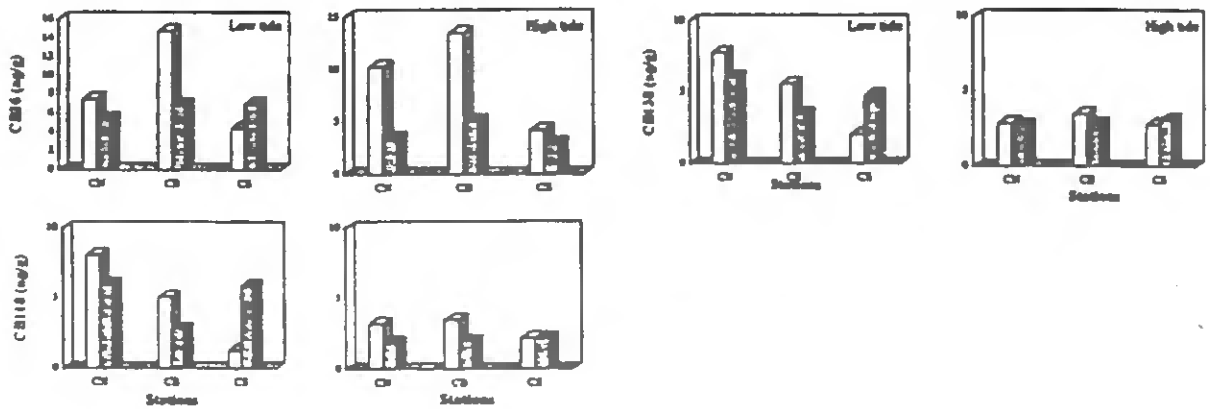


Figure 3 - Concentration of CB congeners 26, 118 and 138 (ng.g^{-1}) in suspended sediments at stations CN, CB and CS; samples of surface (\square), bottom (\blacksquare), low- and high-tide.

turbidity zone around the operating vessel. Beside that, we recorded pronounced changes of redox potential (359–489 mV vs H), as a result of chemical changes of the slurry.

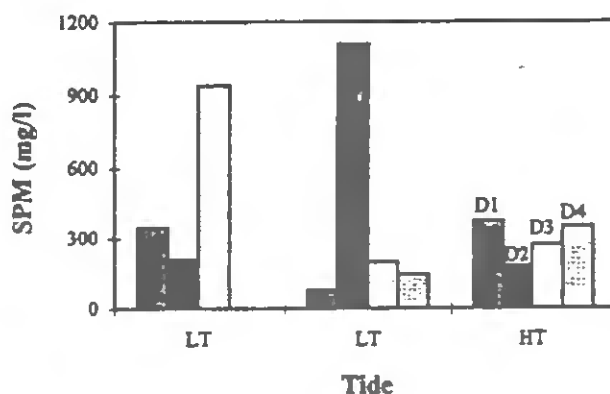


Figure 4 - Suspended sediment concentration (mg l^{-1}) at stations D1, D2, D3 and D4 in the vicinity of the dredging vessel; samples of low-tide (LT) and high-tide (HT).

(iv) Composition of suspended sediments around the dredging vessel

The concentration of metals (and their ratios to Al) and PCB in the suspended load nearby the dredging vessel was also variable, in contrast to the relatively uniformity that was recorded in the estuary, at spring tide. The mean concentrations in these sediments were compared to the mean levels found in the suspended sediments of the area, away from the dredging vessel (Fig. 5). Zinc, Pb and PCB congeners were slightly lower in the sediments around the vessel than in the suspended sediments of the Canal Norte, at spring tide. The levels of Cd and Cu were comparable. These results are relatively unexpected. The fact that contaminant did not increase in the suspended load around the vessel may be attributed to several reasons: presence of sediments from different depths with lower degree of contamination; increase of the size particles of the suspended load that normally contain less metals; chemical modifications, as consequence of rapid kinetics, should not be excluded. Although this survey indicates that contamination of the suspended load did not increase, it does not elucidate about the alterations that take place, as suggested by the changes of redox potential.

(v) Laboratory experiment of sediment aeration

The aeration of anoxic sediments performed in the laboratory, clearly indicates how fast the chemical transformations of Fe, Mn and other metals are (Fig. 6). In time scales of minutes, insoluble sulphides decreased dramatically its concentration in the solids, and Fe and Mn concentrations in the dissolved fraction displayed a sharp maximum. The oxidation of the sulphides resulted in the increase of dissolved (or colloidal) forms of Fe and Mn, which are rapidly removed to the solid fraction as insoluble oxides are formed. The reactions cause changes on the redox potential of the slurry: in the beginning Eh decreases as a result of sulphide minerals oxidation, and then increases as the environment becomes more oxidising. Mobilisation of Fe and Mn scavenges other trace metals changing their fractionation. Approximately 25% of Cu and Pb in the solids change their fractionation in a 24-hour period.

CONCLUSIONS

Dredging operations in the studied area of the Tagus estuary caused an increase of the suspended sediment concentration. However, no significant changes of the suspended load composition were

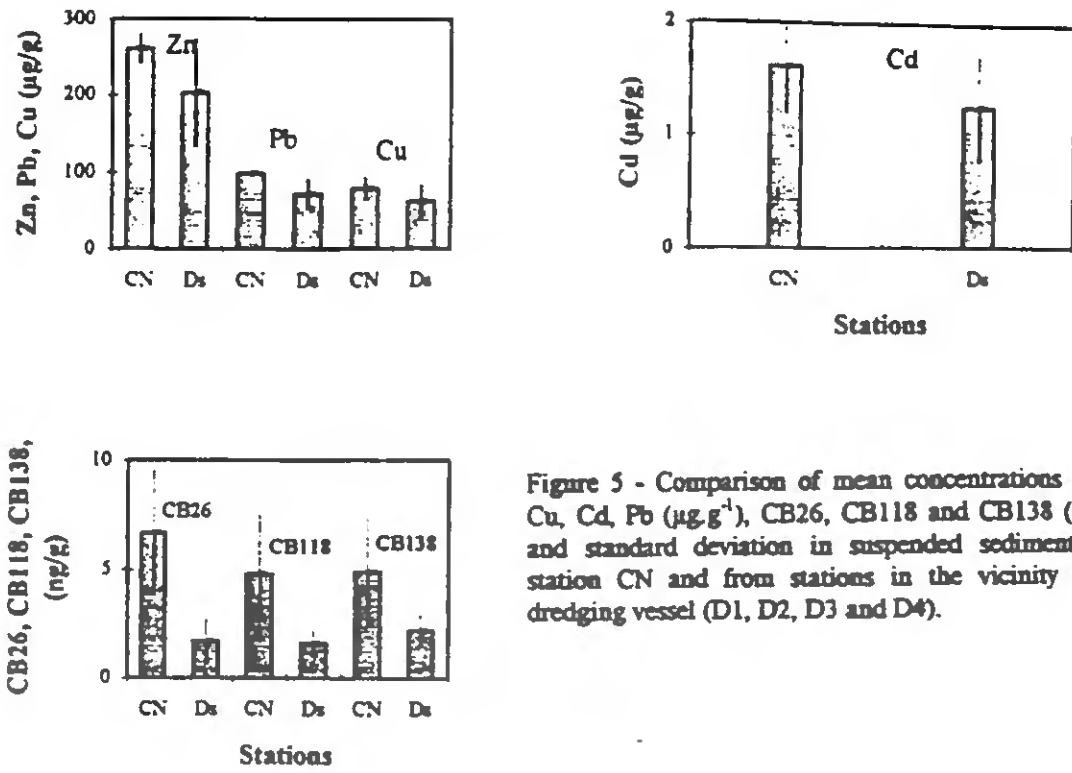


Figure 5 - Comparison of mean concentrations of Zn, Cu, Cd, Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), CB26, CB118 and CB138 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) and standard deviation in suspended sediment from station CN and from stations in the vicinity of the dredging vessel (D1, D2, D3 and D4).

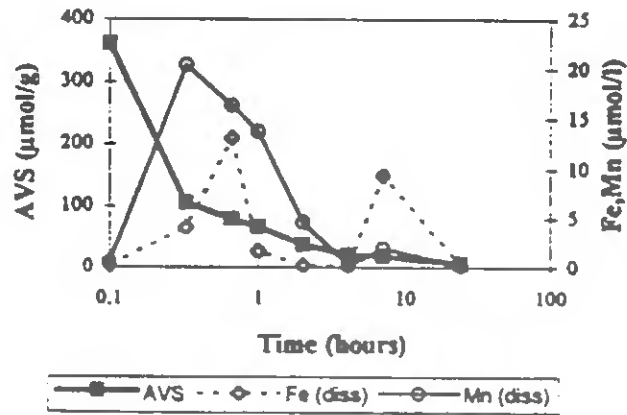


Figure 6 - Time evolution of Acid Volatile Sulphides ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) in the solids, and Fe and Mn ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in the dissolved fraction during the aeration experiment of anoxic contaminated sediments.

recorded. Presumably, natural sediment resuspension taking place in the estuary masked the associated physico-chemical changes. The aeration of contaminated sediments confirmed rapid reactions of sulphur compounds and metals.

REFERENCES

- Caetano, M., M.J. Madureira, C. Vale, M.J. Bebianno and M.L. Gonçalves 1995. "Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters". *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 29 (in press).
- Donze M. 1990. *Aquatic pollution and dredging in the European Community*. The Hague: DELWEL Publishers
- Ferreira, A.M. and C. Vale 1995. "The importance of runoff to DDT and PCB inputs to the Sado estuary and Ria Formosa". *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 29 (in press).
- Ferreira, A.M. and C. Vale 1996. "The differences of PCB and lipid levels between settling/resuspended materials and surface sediments of the Sado estuary". *Arch Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 47: 547-552.
- Kerdijk, H. N. 1990. "Chemical characterization of dredged material". In *Proceedings of the International Seminar on the Environmental Aspects of Dredging Activities* edited by C. Alzieu, B. Gallenne, 101-114, Nantes.
- Madureira, M.J., C. Vale and M.L. Gonçalves 1994. "Sulphur cycling in a Tagus estuary salt-marsh, Portugal)" In: *Proceedings of the 6th International Conference on Environmental Contamination* edited by S.P. Varnavas, 278-280, Delphi.
- Pereira, M.E., A.C. Duarte and G.E. Millward 1995. "Seasonal variability in mercury concentration and fluxes to the Ria de Aveiro (Portugal) ". *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 29 (in press).
- Vale C. and B. Sundby 1987. "Suspended sediment fluctuations in the Tagus estuary on semi-diurnal and fortnightly time scales". *Estuarine Coastal and Shelf Science* 25, 495-508.
- Vale C. 1990. "Temporal variations of particulate metals in the Tagus River Estuary". *Science of Total Environment* 97/98: 137-154.
- Vale, C., M.J. Gaudêncio and M.T. Guerra 1990. "Evaluation of the ecological impact" In *Proceedings of the International Seminar on the Environmental Aspects of Dredging Activities* edited by C. Alzieu, B. Gallenne, 119-128, Nantes.
- Wollast, R. 1990. "Physico-chemical models of marine sediments". In *Proceedings of the International Seminar on the Environmental Aspects of Dredging Activities* edited by C. Alzieu, B. Gallenne, 191-204, Nantes.

DISPOSAL OF CONTAMINATED SEDIMENTS TO THE SEA: COMPARISON OF A SEDIMENT TOXICITY TEST AND TRANSFER OF CONTAMINANTS TO A FILTER FEEDING ORGANISM

C. Vale, A.M. Ferreira, M. Caetano, M.J. Gaudêncio, C. Micaelo, M. Guerra and M.J. Madureira
IPIMAR, Av. Brasília, 1400 Lisboa, Portugal

INTRODUCTION

Sediments deposited in the vicinity of industrial and urbanised areas contain often high quantities of contaminants (Alderton, 1985). This material may be removed by dredging operations to maintain the estuarine channels navigable and to construct new facilities near the shoreline (Donze et al, 1990). Disposal of sediments in the sea modify chemical equilibrium of contaminants in the solids, and eventually increase their toxicity (Wollast, 1990; Kerdijk, 1990). In order to protect the health of the ecosystems, sediment quality criteria have been defined based on a geochemical classification (Bewers and Karau, 1993), on the availability or bioaccumulation of contaminants (Phillips, 1986), on sediment toxicity tests (Southerland et al, 1992; SETAC, 1993), and on conceptual integrated model (Chapman et al, 1992).

According to the Portuguese Legislation, chemical composition of the sediments should be evaluated, and for the most contaminated material toxicity tests should be performed and transfer of toxic to the food chain monitored. During the construction of the New Bridge over the Tagus estuary, sediments containing high levels of metals and PCBs have been dredged. In this paper we report the results of a toxicity test with *Nereis diversicolor* and a bioaccumulation experiment with *Mytilus galloprovincialis* using these sediments.

METHODOLOGY

The toxicity of the dredged sediments was evaluated through an acute toxicity test using the polychaete *Nereis diversicolor*. The bioavailability of the contaminants was determined by a bioaccumulation test with the mussel *Mytilus galloprovincialis*. Contaminated mud sediment, collected from Canal Norte in the Tagus estuary, was used. The polychaetes and the mussels used in the tests were collected in a clean area. The acute toxicity test was performed in three glass vessels of 1 dm³ of capacity where 3-cm height of the contaminated sediment and 500 cm³ of sea water (35) were introduced. Another 3 glass vessels with uncontaminated sandy-mud from the clean area were used as control. Five polychaetes were placed in each vessel and the experiment ran for 12 days. Overlying water in the vessels was continuously aerated and the temperature kept constant. Food was provided twice during this period. At the end of the experiment the number of dead individuals in each vessel was determined. For the bioaccumulation test, the mussels were placed in two aerated tanks, one with the dredged contaminated sediment (contaminated tank) and another containing only water (control tank). The experiment ran for 40 days and the mussels were daily fed with an algae cocktail (*Isocriis galbana* + *Tetraselmis suecica* + *Chlorella sp.*). At days 0, 1, 3, 5, 10, 14, 21, 30 and 40, ten individuals from each tank were collected and a composite sample of the soft parts were analysed for metals (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd and Pb) and PCB congeners (TUPAC n° 52, 101, 118, 138, 153 and 180).

Metal concentrations were determined in organisms and contaminated sediments by atomic absorption after a total digestion (Ferreira et al., 1990; Vale et al., 1990). The PCB congeners were analysed in the same materials after Soxhlet extraction and Florisil clean-up, by gas chromatography as described in Ferreira and Vale (1995). Acid Volatile Sulphides in the sediments were determined by voltammetric methods, after an acid digestion as described by Madureira et al. (1994).

RESULTS AND DISCUSSION

(i) Chemical composition of the dredged sediment

Table I shows the range composition of the dredged material, from the sediment surface to 1 meter deep. The high concentration of some metals (Zn, Pb, Cd) indicates that these sediments should be considered as contaminated.

Table I - Range concentrations of Al (%), Zn, Cu, Cd, Pb, Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) and PCB congeners (ng.g^{-1}) in sediments of the dredged area in the Canal Norte of the Tagus estuary.

| Al (%) | Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) | Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$) | Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) | Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) | Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) | CB52 (ng.g^{-1}) | CB101 (ng.g^{-1}) | CB118 (ng.g^{-1}) | CB138 (ng.g^{-1}) | CB153 (ng.g^{-1}) | CB190 (ng.g^{-1}) |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 10 | 407-703 | 62-96 | 2.3 - 2.8 | 94 - 239 | 11 - 16 | 0.03-0.12 | 0.03-0.40 | 0.03-0.14 | 0.04-0.39 | 0.03-0.30 | 0.03-0.14 |

(ii) Toxicity assessment of the dredged contaminated sediments

Table II presents the results of the toxicity test. After 6 days, corresponding to the first change of water, sediment and food supply, 100 % of the polychaetes in the contaminated sediment had died. In the control sediment most of the animals survived until the end of the experiment.

Table II - Results of the toxicity test with *Nereis diversicolor*.

| Replicates | Control Sediment | | Contaminated Sediment | |
|---------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| | Live Individuals | Dead Individuals | Live Individuals | Dead Individuals |
| 1 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 2 | 4 | 1 | 0 | 5 |
| 3 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| Total | 14 | 1 | 0 | 15 |
| Mortality (%) | 7 | | 100 | |

Temperature (23°C), salinity (35) and dissolved oxygen (7 mg.l^{-1}) in the overlying water of the test vessels were similar, and remained constant over the experiment period. Otherwise, Acid Volatile Sulphides of the contaminated sediment were $300 \mu\text{mol.g}^{-1}$, while in the control sediment levels were close to $60 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

(iii) Bioaccumulation test

The time evolution of Fe, Mn, Zn, Cu, Cd and Pb concentrations in *Mytilus galloprovincialis* from the control and contaminated tanks, along 40 days of experiment are shown in Figure 1. Levels of Fe, Cu and Cd increased with the time, and are higher in mussels of the contaminated tank than in those of the control one. Zn, Mn and Pb showed similar concentrations in the individuals of the two tanks. The evolution of PCB congeners concentrations (CB52, CB101, CB118, CB138, CB153 and CB180), expressed on lipid weight basis, in the mussels of the two tanks are shown in Figure 2. Higher levels were registered in *Mytilus galloprovincialis* from the contaminated tank, a gradual increase with the time was observed. Only the congener 180 showed an irregular variation.

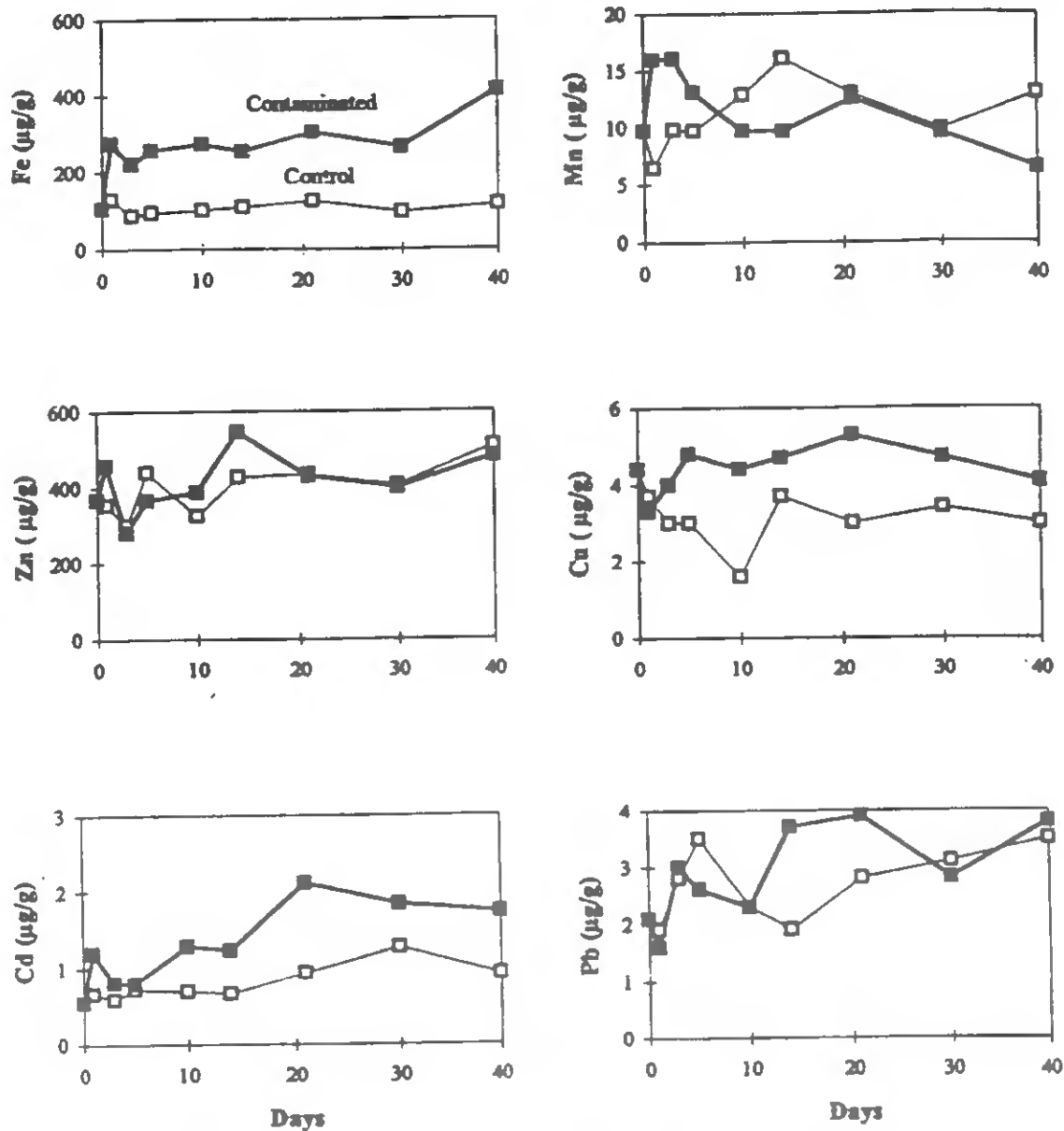


Figure 1 - Time evolution of Fe, Mn, Zn, Cu, Cd and Pb concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in *Mytilus galloprovincialis* of control and contaminated tanks during 40 days.

The bioaccumulation test showed a slight accumulation of metals and PCB congeners in *Mytilus galloprovincialis*. However, metal levels were similar to residues registered in mussels from different sites of Tagus estuary (Mendes and Vale, 1984) and from the portuguese coast (Vale *et al.*, 1985). Fe, Cu, Cd, CB138 and CB153 concentrations reached accumulation platforms at the beginning of the experiment. This indicates a rapid transfer of contaminants from the sediment to the organisms, presumably the sediment-water-organism system having reached a dynamic equilibrium. The accumulation platforms of some contaminants reached an enrichment factor of 3.

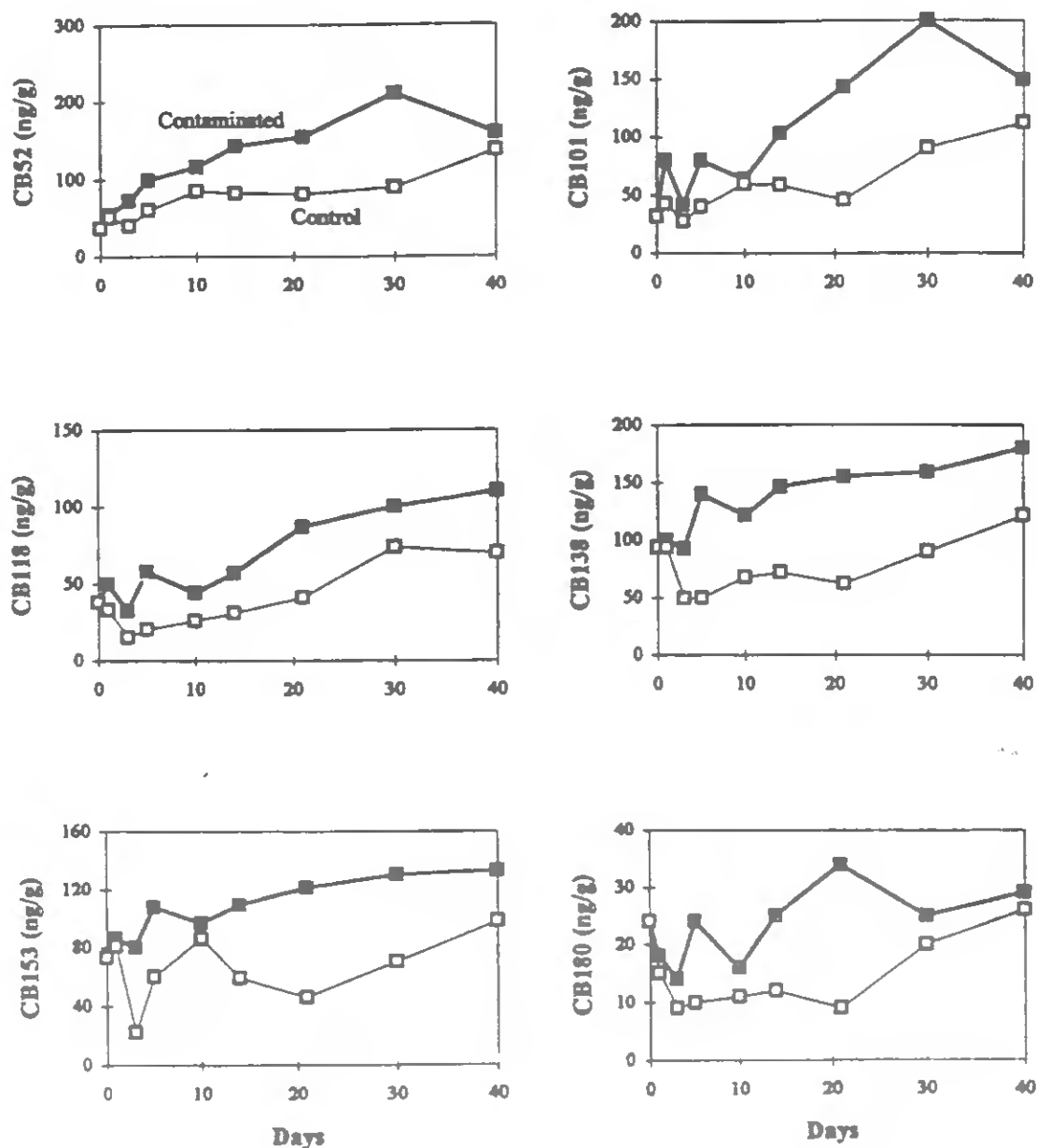


Figure 2 - Time evolution of PCB congeners (CB52, CB101, CB118, CB138, CB153 and CB180) in *Mytilus galloprovincialis* of control and contaminated tanks during 40 days, concentrations expressed on lipid weight basis ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

CONCLUSIONS

1. The acute toxicity test indicates that the contaminated sediments are toxic to the polychaetes, and probably affect the benthic community.
2. The bioaccumulation test showed a reduced transfer of contaminants from the sediments to the organisms; consequently the deposition of the dredged materials should not result in a substantial accumulation in organisms living in the water column.
3. Based on these results, two different impacts are expected when contaminated sediments from Tagus estuary are disposed in the coastal sea: the rapid settlement of sediment possibly will cause toxicity for benthic organisms of the disposal area; the mixture of sediment in sea water will lead to the transfer of contaminants to water, but only a small fraction will be accumulated in organisms.

REFERENCES

- Alderton, D.H.M. 1985. "Sediments" In *Historical Monitoring* edited by Monitoring and Assessment Research Center, Univ. London, 1-95, London.
- Bewers, J.M. and J. Karau 1993. "Sediment quality guideline development in Canada". ICES, C.M. 1993/E 17.
- Chapman, P.M., E.A. Power and A.B.G. Lewis 1992. "Integrative assessment in aquatic ecosystems". In *Sediment Toxicity Assessment* edited by A.B.G. Lewis, 313-335.
- Donze M. 1990. *Aquatic pollution and dredging in the European Community*. The Hague: DELWEL Publishers
- Ferreira, A.M., C. Cortesão, O.G. Castro and C. Vale 1990. "Accumulation of metals and organochlorines in tissues of the oyster *Crassostrea angulata* from the Sado estuary, Portugal". *The Science of the Total Environment*, 97/98: 627-639.
- Ferreira, A.M. and C. Vale 1995. "The importance of runoff to DDT and PCB inputs to the Sado estuary and Ria Formosa". *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 29 (in press).
- Kerdijk, H. N. 1990. "Chemical characterization of dredged material". In *Proceedings of the International Seminar on the Environmental Aspects of Dredging Activities* edited by C. Abzieu, B. Gallenne, 101-114, Nantes.
- Madureira, M.J., C. Vale and M.L. Gonçalves 1994. "Sulphur cycling in a Tagus estuary salt-marsh, Portugal" In: *Proceedings of the 6th International Conference on Environmental Contamination* edited by S.P. Varnavas, 278-280, Delphi.
- Mendes R. & Vale C., 1984. Geographical variation of heavy metal contents in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the coastal area adjacent to the Tagus estuary, Portugal. ICES C. M. 1984/E: 38.
- Phillips, D.J.H. 1986. "Use of organisms to quantify PCBs in marine and estuarine environments". In *PCBs and the Environment* edited by J.S. Waid, 127-181, Florida, CRC Press Inc.
- SETAC, 1993. "Guidance document on sediment toxicity tests and bioassays for freshwater and marine environments". *Workshop on Sediment Toxicity Assessment*. The Netherlands, 8-10 November 1993. Eds. Hill, I.R., Matthiessen, P. and Heimbach, F., 105 p.

- Southerland, E., M. Kravitz and T. Wall 1992. "Management framework for contaminated sediments (The U.S. EPA sediment management strategy)". In *Sediment Toxicity Assessment* edited by A.B.G. Lewis 341-369.
- Vale C. 1990. "Temporal variations of particulate metals in the Tagus River Estuary". *Science of Total Environment* 97/98: 137-154.
- Vale C., Ferreira A.M., Cortesio C., Barros M.C., Castro O.G. & Mendes R., 1985. "A mussel watch in the portuguese coast, 1984". ICES C. M. 1985/E: 18.
- Vale, C., M.J. Gaudêncio and M.T. Guerra 1990. "Evaluation of the ecological impact". In *Proceedings of the International Seminar on the Environmental Aspects of Dredging Activities* edited by C. Alzicu, B. Gallenne, 119-128, Nantes.
- Wollast, R. 1990. "Physico-chemical models of marine sediments". In *Proceedings of the International Seminar on the Environmental Aspects of Dredging Activities* edited by C. Alzicu, B. Gallenne, 191-204, Nantes.

INTERACTIONS POLLUTION-AQUACULTURE: L'EXEMPLE DE L'ESTUAIRE DU SADO, PORTUGAL

VALE C., GIL CASTRO O., CORTESAO C. et CAETANO M.

IPIMAR, Av. de Brasília, 1400 Lisboa, Portugal

Abstract - *Studies on the interactions between pollution and aquaculture are important in the Sado estuary because industries are located close to the salt marshes where most aquacultures are installed. In this paper we report the levels of PCBs and DDTs in fishes from the estuary and those collected in two extensive aquaculture tanks. Species from aquaculture contained less organochlorines than wild estuarine species, suggesting that aquaculture fishes are less exposed to PCBs and DDTs inputs. Oysters from natural grounds of the upper Sado estuary contain high concentrations of Zn, Cu and Cd. *Crassostrea angulata* was transplanted to a cleaner area (Ria Formosa) and the metal detoxification was surveyed. Levels of the three elements decreased at different rates, but concentrations increased sharply as response to redox changes near the sediment-water interface.*

Key-words - PCBs, DDTs, metals, organisms.

INTRODUCTION

Les estuaires européens présentent souvent des problèmes de contamination, parce que de nombreuses industries et agglomérations y sont présentes. Dans les zones les plus occupées une accumulation des polluants est vérifiée dans les tissus de plusieurs espèces estuariennes et marines (Eisler, 1981; Connolly, 1991). Ceci est observé pour les organochlorés qui sont des molécules non naturelles et qui présentent une forte affinité pour les phases solides dans l'écosystème marin (Colombo *et al.*, 1990). Les organismes ont un rôle décisif dans le cycle biogéochimique de ces composés, car ils sont fortement incorporés dans les lipides (Phillips, 1980). Le transfert des organochlorés vers les organismes peut se faire à partir de l'eau, des sédiments et des aliments. Les teneurs en organochlorés dans les organismes semblent être en relation avec les concentrations mesurées dans les compartiments abiotiques de l'écosystème (Larsson, 1984; Pereira *et al.*, 1988; Colombo *et al.*, 1990; Connolly 1991). En ce que concerne les métaux certaines espèces de bivalves ont la capacité de concentrer les teneurs existantes dans le milieu. Les espèces les plus étudiées concernent les moules et les huîtres (Goldberg *et al.*, 1983; Presley *et al.*, 1990). L'augmentation des teneurs en métaux dans leurs tissus est le résultat des apports de métaux dans l'environnement, soit d'origine anthropique

(Vale et Cortesão, 1988), soit d'origine naturelle (Luoma *et al.*, 1990). Les métaux sont stockés dans des structures protéiques de bas poids moléculaire (Bebiano *et al.*, 1993).

Comme au Portugal, l'aquaculture marine ou estuarienne côtoie souvent les villes et centres industriels, il nous a semblé pertinent d'étudier les interactions entre la pollution industrielle et l'aquaculture. Dans cette étude sont comparées les teneurs en PCB et DDT mesurées dans des espèces de poissons sauvages capturés dans l'estuaire du Sado (Portugal) et dans les mêmes espèces élevées dans des bassins aquacoles situés dans la zone humide soumise à l'influence de cet estuaire. La vitesse de dépuración chimique des huîtres prélevées dans cet environnement, et contaminée par les éléments métalliques, est aussi étudiée.

MATERIELS ET METHODES

L'étude des organochlorés a été réalisée dans l'estuaire du Sado (Portugal) et dans deux piscicultures extensives en bassins de terre, localisées dans la partie nord de l'estuaire. La pêche dans les bassins a été faite au mois de décembre 1991, environ un an après l'introduction des espèces sauvages. Six espèces ont été sélectionnées pour l'étude (Tab. 1).

Tableau 1 - Famille, espèce et nom des poissons capturés dans les deux bassins aquacoles et dans l'estuaire du Sado.

| Famille | Espèce | | Nom commun |
|-------------|---------------------------|---------------------------|------------|
| | Bassins aquacoles | Estuaire | |
| Anguillidae | <i>Anguilla anguilla</i> | <i>Anguilla anguilla</i> | Anguille |
| Sparidae | <i>Diplodus annularis</i> | <i>Diplodus annularis</i> | Sargue |
| Mugilidae | <i>Mugil cephalus</i> | <i>Liza aurata</i> | Mulet |
| " | <i>Liza ramada</i> | | " |
| Soleidae | <i>Solea senegalensis</i> | <i>Solea senegalensis</i> | Sole |
| " | <i>Solea vulgaris</i> | | " |

Dans l'estuaire, la pêche a eu lieu entre mai et août 1993, en trois endroits différents. Quatre espèces de poissons ont été capturées (Tab. 1), identiques à celles élevées dans les bassins aquacoles. Le poids et la taille de chaque individu ont été mesurés. La gamme de variation et/ou la valeur moyenne sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 - Taille (cm) et poids (g) des individus de chaque famille, capturés dans l'estuaire du Sado et dans les deux bassins, sélectionnés pour l'analyse de PCB et DDT.

| | Anguillidae | | Sparidae | | Mugilidae | | Soleidae | |
|------------|-------------|---------|----------|---------|-----------|---------|----------|---------|
| | Estuaire | Bassins | Estuaire | Bassins | Estuaire | Bassins | Estuaire | Bassins |
| n | 2 | 5 | 6 | 2 | 6 | 6 | 2 | 5 |
| Taille(cm) | 31-32 | 36±11 | 12±0.5 | 12-17 | 23±1 | 20±7 | 14-15 | 20±5 |
| Poids (g) | 47-50 | 110±68 | 38±4 | 30-86 | 105±25 | 99±78 | 30-38 | 75±43 |

Après l'extraction de l'estomac et de l'intestin de chaque organisme, la partie restante a été homogénéisée. Pour la détermination des composés organochlorés les échantillons ont été extraits au Soxhlet, par l'hexane, pendant six heures. L'identification et la quantification ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire DB-5 de 60 m de longueur et d'un détecteur à capture d'électrons. Dix-huit CBs et le pp'-DDT ainsi que leurs métabolites ont été identifiés. Dans les échantillons le tPCB correspond à la somme des concentrations des 18 CBs et le tDDT à la somme de pp'-DDE, pp'-DDD et pp'-DDT.

En octobre 1989 500 huîtres *Crassostrea angulata*, (taille moyenne = 5 cm), ont été prélevées à une station située à l'amont de l'estuaire du Sado, dans le but d'effectuer l'étude des métaux. L'ensemble des huîtres a été transplanté dans la Ria Formosa (sud de Portugal). Cette ria représente un environnement lagunaire à faible niveau de contamination par les métaux (Cortês et al., 1986). Par la suite, des prélèvements mensuels ont été réalisés entre octobre 1989 et décembre 1990. Plusieurs métaux ont été analysés, notamment Zn, Cu et Cd. La méthodologie utilisée pour la détermination des concentrations des métaux a été décrite par Vale et Cortês (1988). Les résultats sont exprimés en poids sec de chair.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les composés organochlorés

Le sargue a montré les plus fortes teneurs en lipides, tPCB et tDDT. La différence entre les résidus d'organochlorés dans le sargue et les autres poissons analysés est minimisée quand les résultats sont présentés dans une base lipide. Cette normalisation est faite, parce que la bioaccumulation de ces composés chez les organismes marins est influencée par les teneurs en matière grasse (Phillips, 1980).

Sur la figure 1 sont comparées les teneurs moyennes de tPCB et tDDT (base lipide) pour les poissons provenant de l'estuaire et des deux systèmes aquacoles. Excepté pour le sole, qui a montré des teneurs en organochlorés comparables dans l'estuaire et dans les bassins, toutes les autres espèces capturées dans l'estuaire ont des teneurs plus fortes. Cette différence selon l'origine des espèces est statistiquement significative ($p < 0.05$, test *t* Student). Au contraire de ce qu'on a obtenu dans l'estuaire, les teneurs de tPCB et tDDT de chaque espèce capturée dans les bassins aquacoles sont relativement proches (sauf pour le sole). Malgré le nombre réduit d'échantillons analysés, cette différence suggère que la bioaccumulation chez les poissons d'aquaculture se fait d'une façon uniforme. Dans l'estuaire, la variabilité des teneurs pour les espèces sauvages reflète probablement la diversité de l'origine, des spécimens analysés, et les différences de niveau de contamination des différentes zones du Sado (Castro et Vale, 1995).

Dans une étude faite au New Bedford Harbor, Connolly (1991) a montré que les concentrations en PCB chez les poissons, polychètes, moules et crabes varient de façon spatiale et qu'elles sont corrélées avec les concentrations observées dans les sédiments et dans l'eau. Dans le cas du Sado des différences ont été observées entre l'estuaire et les bassins aquacoles: les teneurs de tPCB et tDDT dans les sédiments superficiels des bassins sont inférieures à 5 et 2 ng.g⁻¹ respectivement. Dans les sédiments de la partie

nord de l'estuaire les concentrations peuvent aller jusqu'à 144 et 12 ng.g⁻¹ respectivement. Les différences observées dans la concentration dans les organismes apparaît en relation avec la distribution des organochlorés dans les sédiments. Monteiro et Oliveira (1994) ont montré la présence des mêmes espèces de plancton dans des bassins aquacoles et dans l'estuaire du Sado. Ceci est indicatif d'une nourriture comparable pour les poissons sauvages et pour les poissons des bassins aquacoles. Cependant, il est possible que, dans l'estuaire, les organochlorés soient transférés à travers une chaîne trophique plus contaminée, où les sédiments joueraient un rôle important. Rubinstein *et al.* (1984) ont en effet démontré le rôle important que jouent les polychètes des sédiments contaminés, dans la contamination des poissons.

Les métaux

Les huîtres situées à l'amont de l'estuaire du Sado ont de fortes teneurs en métaux lourds, notamment Zn, Cu et Cd (Vale et Cortesão, 1988). Cet enrichissement est expliqué par la provenance des métaux des mines de pyrites localisées dans le bassin versant du fleuve (Cortesão et Vale, 1996). Le déplacement des huîtres d'un environnement à forte teneurs en métaux, vers un autre à faibles teneurs permet l'étude de l'efficacité de décontamination de ces éléments. L'évolution des niveaux des métaux dans les huîtres, pendant la durée de la décontamination, a été suivie en même temps qu'était effectuée l'analyse des métaux dans la matière en suspension (MES) dans la Ria Formosa. Pendant la première phase de décontamination (jusqu'à août), les trois éléments (Zn, Cu et Cd) ont montré des valeurs constantes et plus basses que celles de l'estuaire du Sado (Fig. 2). Les résultats obtenus pour les teneurs en Zn, Cu, et Cd dans les huîtres et dans les MES sont présentés dans la même figure. La fluctuation saisonnière des concentrations en Cu et Zn dans les tissus de la *C. angulata* se décompose en trois périodes différentes: la première qui commence au début de l'expérience et se prolonge jusqu'à février/mars; la deuxième qui s'étend du mois d'avril jusqu'à juillet; la troisième, qui correspond à la période d'été/automne. Alors que dans la première période une décroissance des niveaux de Zn et Cu a été observée dans les huîtres, pendant la troisième phase un accroissement de Zn et Cu est observé. Cette augmentation est observée pendant plusieurs mois, en été et en automne. Les valeurs observées dans les huîtres au cours de cette période sont parfois supérieures à celles observées au début de l'expérience. La décroissance durant la première période suggère que la dépuración de ces métaux est lente. La décroissance initiale de Cd, Zn et Cu chez les huîtres, jusqu'à des valeurs semblables à celles déterminées dans les bivalves de la région, est liée au transfert des organismes dans une zone à faible contamination par rapport à l'estuaire du Sado. Les augmentations observées dans le cas du Zn et Cu chez les huîtres, au cours de l'été et de l'automne se sont déroulées pendant une période où des modifications dans les matières en suspension ont été enregistrées (Fig. 2). En été/automne les accroissements des concentrations de Zn et Cu enregistrés dans les huîtres sont, probablement, associés à l'augmentation des concentrations des métaux dans les MES au cours de la même période (Fig. 2). Il est possible que des changements au niveau de l'interface eau-sédiment, soient à l'origine des variations de concentrations de métaux dans les MES. En effet, l'observation de la pénétration de O₂ dans les sédiments de la Ria Formosa indique que, au cours de cette période, pendant la nuit le

sédiment peut devenir anoxique et l'eau surnageante peu oxygénée (Vale *et al.*, 1992). Il est permis de supposer que ces modifications peuvent avoir des répercussions significatives sur le comportement des métaux, et sur les teneurs observées dans les matières en suspension.

CONCLUSION

Les résultats concernant les organochlorés montrent que les poissons dans les bassins aquacoles, localisés dans la zone humide de l'estuaire du Sado, ont des teneurs plus faibles en tPCB et tDDT que les espèces sauvages pêchées dans cet estuaire. Dans ces conditions il peut y avoir une réduction significative des résidus en tPCB et tDDT chez les organismes. Le déplacement des huîtres d'une zone à forte contamination de l'estuaire vers une zone à faible teneur en métaux a entraîné, une décroissance lente des teneurs en métaux chez *C. angulata*. Les augmentations brusques des concentrations du cuivre et du zinc, observées en été/automne soulignent l'importance des modifications dans l'environnement, qui peuvent inverser le processus de décontamination chez les huîtres.

REFERENCES

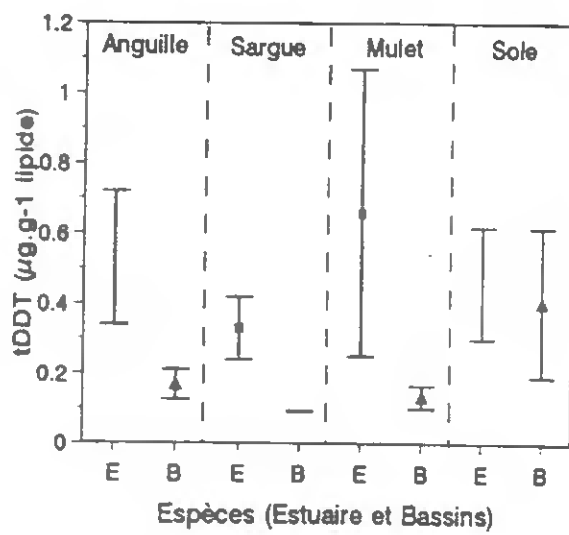
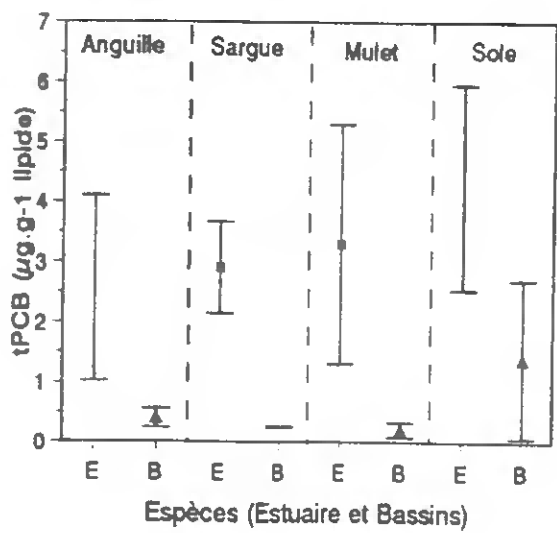
- Bebiano, M.J., Nott, J.A., Langston, W. J., 1993. Cadmium metabolism in the clam *Ruditapes decussata*: the role of metallothioneins. *Aquat. Toxicol.*, 27: 315-334.
- Castro, O.G., Vale, C., 1995. Total PCB-organic matter correlation in sediments from three estuarine areas of Portugal. *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 29: 297-302.
- Colombo, J.C., Khalil, M.F., Arnac, M., Horth, A.C., Catoggio, J.A., 1990. Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments of the Rio de la Plata, Argentina. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 498-505.
- Connolly, J.P., 1991. Application of a food chain model to polychlorinated biphenyl contamination of the lobster and winter flounder food chains in New Bedford Harbor. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 760-770.
- Cortêsão, C., Mendes, R., Vale, C., 1986. Metais pesados em bivalves e sedimentos na Ria Formosa, Algarve. *Bol. Inst. Nac. Invest. Pescas*, 14: 3-28.
- Cortêsão, C., Vale, C., 1996. Seasonal and inter-annual variations of particulate metals in a river contaminated with mine drainage (Sado River, Portugal). *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.*, 47: 307-314.
- Eisler, R., 1981. In: Trace metal concentrations in marine organisms, Pergamon press, 687pp.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Hodge, V., Flegal, A.R., Martin, J., 1983. U.S. Mussel Watch: 1977-1978, results on trace metals and radionuclides. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 16: 69-93.
- Larsson, P., 1984. Uptake of sediments releases PCBs by the eel *Anguilla anguilla* in static model systems. *Ecol. Bull.*, 36: 62-67.

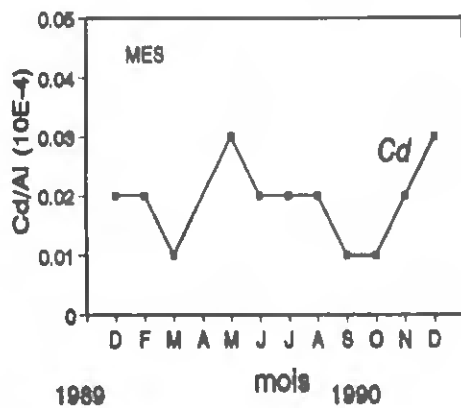
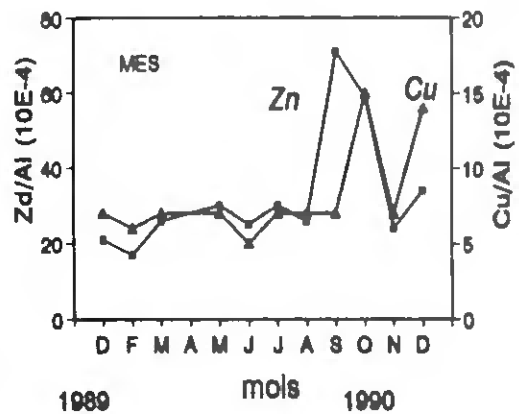
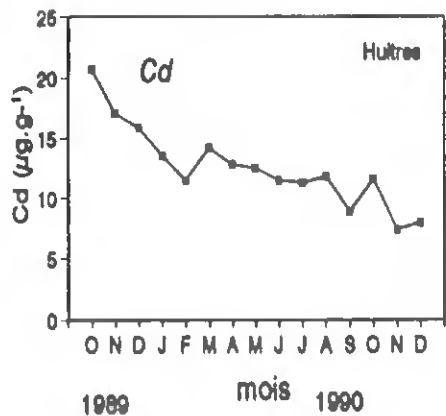
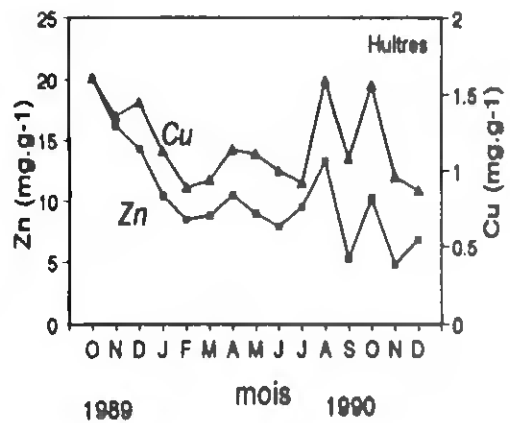
- Luoma, S.N., Dagovitz, R., Axtmann, E., 1990. Temporally intensive study of trace metals in sediments and bivalves from a large river-estuarine system: Suisun Bay/Delta in San Francisco Bay. *Sci.Total Environ.*, 97/98: 685-712.
- Monteiro, M.T., Oliveira, M.R.L., 1994. Resposta da produção planctónica à utilização de alimento artificial em pisciculturas do estuário do Sado. *Publicações Avulsas do IPIMAR*, 1: 217-226.
- Pereira, W.E., Rostad, C.E., Chiou, C.T., Brinton, T.I., Barber, II, L.B., Demcheck, D.K., Demas, C. R., 1988. Contamination of estuarine water, biota, and sediment by halogenated organic compounds: a field study. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 772-778.
- Phillips, D.J.H., 1980. Quantitative aquatic biological indicators, Applied Science Publishers, London, 488pp.
- Presley, B.J., Taylor, R.J., Boothe, P.N., 1990. Trace metals in Gulf of Mexico oysters. *Sci.Total Environ.*, 97/98: 551-593.
- Rubinstein, N.I., Gilliam, W.T., Gregory, N.R., 1984. Dietary accumulation of PCBs from a contaminated sediment source by a demersal fish (*Leiostomus xanthurus*). *Aquat. Toxicol.*, 5: 331-342.
- Vale, C., Cortesão, C., 1988. Zinc, copper and cadmium in the oyster *Crassostrea angulata* from the Sado estuary (Portugal). In: Heavy metals in the hydrological cycle. Eds M. Astruc and J.N. Lester, Selper Ltd, London, 257-264.
- Vale, C., Hussenot, J., Falcão, M., Martin, J.L., 1992. Dawn-dusk chemical variations near the sediment-water interface of a clam-growth bank of Ria Formosa. In: Seminário sobre Aquacultura Mediterrânica 91 Portugal, *Publicações Avulsas do I.N.I.P.*, 19: 71-71h.

Figure captions

Figure 1 - Comparaison des teneurs en tPCB et tDDT ($\mu\text{g.g}^{-1}$ lipide) dans les différentes espèces de poissons provenant de l'estuaire du Sado (E) et de deux bassins aquacoles (B).

Figure 2 - Evolution des teneurs en Zn, Cu (mg.g^{-1}) et Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans l' huître *Crassostrea angulata* transplantée de l'estuaire du Sado vers la Ria Formosa; Variation des concentrations de Zn, Cu et Cd, normalisées aux concentrations de Al, dans la matière en suspension de la Ria Formosa pendant la dépuración.





ANEXO 3

Outras Publicações

Acumulação de compostos organoclorados e metais em peixes provenientes de viveiros do estuário do Sado

A.M. Ferreira, P.C. Costa, M. Caetano e C. Vale
Departamento de Ambiente Marinho

RESUMO

Com vista a avaliar o grau de contaminação de peixes estabelecidos em viveiros do estuário inferior do Sado, determinaram-se os teores de organoclorados (congêneres de PCB, DDT e seus metabolitos), metais pesados (Zn, Cu, Cd e Pb) e as percentagens de lípidos na pele, fígado, músculo, brânquias e vísceras da tainha *Chelon labrosus*, do linguado *Solea senegalensis* e da enguia *Anguilla anguilla*. O músculo registou nas três espécies os teores mais baixos de todos os contaminantes. Para os compostos organoclorados os teores mais elevados registaram-se na pele e/ou no fígado, enquanto que os teores máximos de Zn se observaram no fígado ou nas vísceras. O Cu e o Cd registaram na tainha valores elevados no fígado. Os resultados obtidos neste estudo mostram que a presença destes contaminantes não acarreta problemas quanto à comercialização destes peixes. A aplicação da análise em componentes principais às concentrações de metais e às de organoclorados nos vários órgãos e tecidos das três espécies permitiu-nos avaliar: (i) a capacidade relativa de bioacumulação das várias espécies; (ii) a repartição de organoclorados e metais pelos órgãos e tecidos das várias espécies; e (iii) a relação entre a acumulação dos compostos organoclorados nos órgãos e tecidos de tainhas, linguados e enguias e os teores em lípidos.

INTRODUÇÃO

Os compostos organoclorados e metais encontram-se largamente dispersos nos ecossistemas aquáticos, em consequência da sua ampla utilização na indústria e agricultura durante décadas (COLOMBO *et al.* 1990). Os organoclorados são compostos persistentes não naturais e, nos organismos marinhos, acumulam-se preferencialmente nos lípidos enquanto que os metais são componentes naturais do ecossistema marinho que se acumulam na matéria viva, designadamente em proteínas (ADDISON, 1982; NOEL-LAMBOT *et al.* 1980). Consequentemente, estes poluentes encontram-se no biota qualquer que seja o seu nível trófico, por vezes, em concentrações superiores às observadas no meio abiótico

(THOME, 1986). Os peixes em estuários tendem a apresentar níveis mais elevados de poluentes devido principalmente à contaminação ambiental para além de factores fisiológicos relacionados essencialmente com o seu ciclo sexual (GIOURANOVITS-PSYLLIDOU *et al.*, 1994).

Com vista a avaliar o grau de contaminação de peixes estabulados em viveiros do estuário inferior do Sado, bem como a repartição dos organoclorados e metais pelos seus órgãos e tecidos, amostraram-se tainhas Chelon labrosus, linguados Solea senegalensis e enguias Anguilla anguilla, de duas classes de comprimento e provenientes de dois viveiros localizados no estuário inferior do Sado (zona da Marateca). Determinaram-se os teores de organoclorados (congêneres de PCB, DDT e seus metabolitos), de metais pesados (Zn, Cu, Cd e Pb) e de lípidos na pele, fígado, músculo, brânquias e vísceras dos indivíduos das várias espécies.

MATERIAL E MÉTODOS

Em Dezembro de 1991, foram recolhidas tainhas, linguados e enguias de duas classes de comprimento, provenientes dos dois viveiros. No laboratório, os peixes foram medidos, pesados, dissecados e separados o músculo, brânquias, fígado, vísceras e pele. Foram preparadas amostras compostas de cada uma das partes obtidas em indivíduos da mesma classe de comprimento. As amostras depois de homogeneizadas foram congeladas até análise de organoclorados, metais e lípidos. Para a determinação de compostos organoclorados, seguiu-se o procedimento analítico descrito por FERREIRA e VALE (1992). Os lípidos extraídos pelo n-hexano foram determinados gravimetricamente. Para a análise de metais pesados procedeu-se de acordo com o descrito por CAETANO *et al.* (1994).

Neste trabalho, designa-se por tPCB a soma das concentrações de 18 congêneres de PCB identificados com os números IUPAC: 18, 26, 44, 49, 52, 101, 105, 118, 128, 138, 149, 151, 153, 170, 180, 183, 187 e 194 (BALSCHMITER e ZELL, 1980). A soma do p,p'-DDT, do p,p'-DDD e do p,p'-DDE designa-se por tDDT. Todos os resultados são expressos em peso seco e as concentrações de organoclorados também na base dos lípidos.

TRATAMENTO DE DADOS

Para o tratamento matemático dos dados recorreu-se à análise em componentes

principais (ARFI *et al.*, 1983). Neste método estatístico, cada amostra analisada correspondeu a um ponto num espaço multidimensional definido pelos vários parâmetros determinados e a distância entre os pontos foi proporcional às discrepâncias da composição química das amostras correspondentes. Os vectores multidimensionais foram projectados num plano. A fim de facilitar a interpretação dos resultados, agruparam-se nos diagramas, os pontos representativos das concentrações de organoclorados e metais nas tainhas, linguados e enguias em dois subconjuntos: um, distinguindo os teores nas três espécies e, outro, evidenciando a distribuição dos contaminantes pelos órgãos e tecidos. Para melhor visualização os subconjuntos encontram-se delimitados por linhas traçadas manualmente.

RESULTADOS

(i) Níveis de organoclorados e metais e teores de lípidos

Na figura 1 apresentam-se as médias e os desvios padrão dos teores de organoclorados (tPCB e tDDT) e de metais pesados (Zn, Cu, Cd e Pb) no músculo, brânquias, fígado, vísceras e pele das tainhas, linguados e enguias. As médias foram calculadas para valores correspondentes aos indivíduos das duas classes de comprimento e provenientes dos dois locais. A repartição dos poluentes pelas várias partes analisadas foi variável com a espécie. Nas tainhas os níveis de tPCB e tDDT mais elevados foram registados na pele; nos linguados as maiores concentrações destes compostos observaram-se no fígado e nas enguias os tPCB no fígado e os tDDT na pele. Em relação aos metais, as tainhas registaram os níveis mais elevados de Cu, Cd e Pb nas vísceras e no fígado, enquanto os teores de Zn foram maiores no fígado e na pele. O músculo apresentou as concentrações mais baixas de todos os contaminantes nas três espécies estudadas. Saliente-se ainda que, para cada espécie, o músculo foi onde os valores de poluentes foram mais uniformes.

A percentagem média de lípidos no músculo, brânquias, fígado, vísceras e pele das tainhas, linguados e enguias amostradas está representada na figura 2. Para o linguado, os níveis mais elevados de lípidos observam-se no fígado, na enguia na pele, enquanto que para a tainha os valores no fígado, vísceras, pele e brânquias são relativamente próximos. Observaram-se correlações lineares entre os teores de organoclorados e as percentagens de lípidos nos diferentes órgãos e tecidos para as três espécies de peixes estudadas ($r=0.57$, $r=0.96$ e $r=0.63$ para a tainha, linguado e enguia, respectivamente). Para o linguado as

correlações apresentaram um grau de significância de 99,9%, enquanto que para os restantes organismos foi de 98%.

(ii) Distribuição dos contaminantes por espécie e órgãos/tecidos

A análise em componentes principais foi aplicada às concentrações dos congéneres de PCB e às de DDT e metabolitos, expressas em peso seco e na base dos lípidos, encontradas no músculo, brânquias, fígado, vísceras e pele das três espécies. Aplicou-se também esta análise às concentrações de metais, expressas em peso seco, nas mesmas amostras com excepção das brânquias. Para todas as situações os dois primeiros eixos (E_1 e E_2) explicam cerca de 70% da inércia total, com particular relevo para o eixo E_1 , tendo sido, por isso, consideradas apenas as projecções no plano definido pelos eixos E_1 - E_2 . Nos diagramas representados agruparam-se as amostras em dois subconjuntos: espécie e órgãos/tecidos.

Nas figuras 3 e 4 estão representados os diagramas referentes às concentrações de congéneres de PCB e DDT e seus metabolitos, para a globalidade das amostras, com a identificação, respectivamente, das espécies e órgãos/tecidos. As concentrações foram expressas em peso seco (figs. 3a e 4a) e na base dos lípidos (figs. 3b e 4b). Na figura 3, as espécies distribuem-se ao longo do eixo E_1 e os poluentes ao longo de E_2 . Na representação (3a) observa-se que as amostras de tainha (●) são as mais associadas aos organoclorados, enquanto que as amostras de linguado (Δ) e enguias (x) apresentam-se dispersas ao longo de E_2 . No entanto, quando se representam estes teores na base dos lípidos (fig. 3b), observa-se uma distribuição diferente: as amostras de linguado são agora as mais associadas aos congéneres de PCB e as tainhas mantêm-se ligadas ao DDT e metabolitos. Na figura 4a, as amostras de músculo (o), estão em oposição às restantes partes analisadas não se encontrando ligadas a nenhum dos organoclorados. Os pontos relativos às vísceras (x) encontram-se dispersos por todo o diagrama e algumas amostras associadas aos congéneres 44 e 153; as brânquias (★) estão preferencialmente associadas aos congéneres 101, 151, 138, 187, 128 e 180; a pele (Δ) aos clorobifenilos 170 e 194 e ao DDT e metabolitos; e o fígado (●) aos congéneres 18, 31, 149, 118 e 105. Na representação na base dos lípidos (fig. 4b) observa-se uma diferente redistribuição: a quase totalidade das amostras de músculo (o), situadas na zona central do diagrama, apresentando-se associadas à globalidade dos congéneres de PCB. Mantém-se, no entanto, a associação preferencial do grupo dos DDT às

amostras de pele.

Na figura 5 estão representados os diagramas referentes às concentrações de metais, para a globalidade das amostras, com a identificação da espécie (fig. 5a) e dos órgão/tecidos (fig. 5b). Na figura 5a, o Cd e o Zn encontram-se associados à enguia (*), as amostras de tainha (□) dispersas por todo o diagrama, enquanto que as de linguado (▲) estão mais afastadas dos metais. A figura 5b mostra que o músculo (o) se encontra dissociado dos metais, o fígado (●) na proximidade do Zn, Cu e Cd e a pele (Δ) e vísceras (x) dispersas no diagrama. No entanto, as vísceras da tainha encontram-se associadas ao Pb.

DISCUSSÃO

Com o esquema de amostragem seguido neste estudo, obteve-se um conjunto numeroso de dados: 25 contaminantes x 3 espécies de peixes x 5 órgãos/tecidos x 2 tamanhos x 2 locais = 1500 valores. A análise em componentes principais permitiu-nos comparar os resultados, principalmente no que se refere à diferente capacidade de bioacumulação pelas várias espécies e à repartição dos dois grupos de contaminantes pelos diferentes órgãos e tecidos. As tainhas apresentaram os teores mais elevados de organoclorados, seguidas das enguias e dos linguados. O músculo em todas as espécies apresentou as concentrações mais baixas de organoclorados. Quando as concentrações são expressos na base dos lípidos, constata-se que o músculo e linguado são os que apresentam os teores mais elevados. Tal facto sugere que a diferença dos níveis de organoclorados nas várias espécies pode ser explicada pelos diferentes teores em lípidos. Também, a repartição pelos vários órgãos é grandemente influenciada pelos lípidos. Estas observações estão de acordo com a literatura, que atribui aos lípidos um papel relevante na acumulação de organoclorados podendo explicar diferenças entre organismos e entre os vários órgãos dum mesmo indivíduo (PHILLIPS, 1986; BOON *et al.*, 1984). A influência dos lípidos nas três espécies não é a mesma, uma vez que as correlações observadas entre os teores de organoclorados e as percentagens de lípidos nos vários órgãos e tecidos de cada espécie apresentam diferentes coeficientes de correlação. Isto pode ser resultante dos diferentes hábitos alimentares e da influência ambiental na acumulação destes compostos. A análise efectuada para os metais indica que a enguia acumula preferencialmente o Cd e o Zn, enquanto que tainha e o linguado não evidenciam uma acumulação preferencial por nenhum metal. O músculo contém os níveis mais baixos de metais independentemente da espécie e o

Zn, Cu e Cd acumulam-se mais eficientemente no fígado. Observa-se, ainda, uma associação entre o Pb e as amostras de vísceras da tainha, o que poderá estar associado ao seu tipo de alimentação.

A presença de compostos organoclorados (tPCB e tDDT) e de metais (Cu, Zn, Cd e Pb) em concentrações elevadas nos peixes podem ser prejudiciais à saúde humana. Os níveis permitidos de PCB, DDT, Zn, Cu, Cd e Pb (peso seco) adoptados pela FAO são, respectivamente, 5-25 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 10-25 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 200-750 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 50-150 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 0.25-10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 2.5-30 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (FAO Fish. Circ., 1983). Deste estudo conclui-se que, o músculo da tainha, linguado e enguia apresenta teores muito abaixo dos máximos admitidos, enquanto que o fígado da tainha e linguado excedem os limites recomendados para o cobre. A presença destes contaminantes não acarreta, portanto, problemas quanto à comercialização destes peixes.

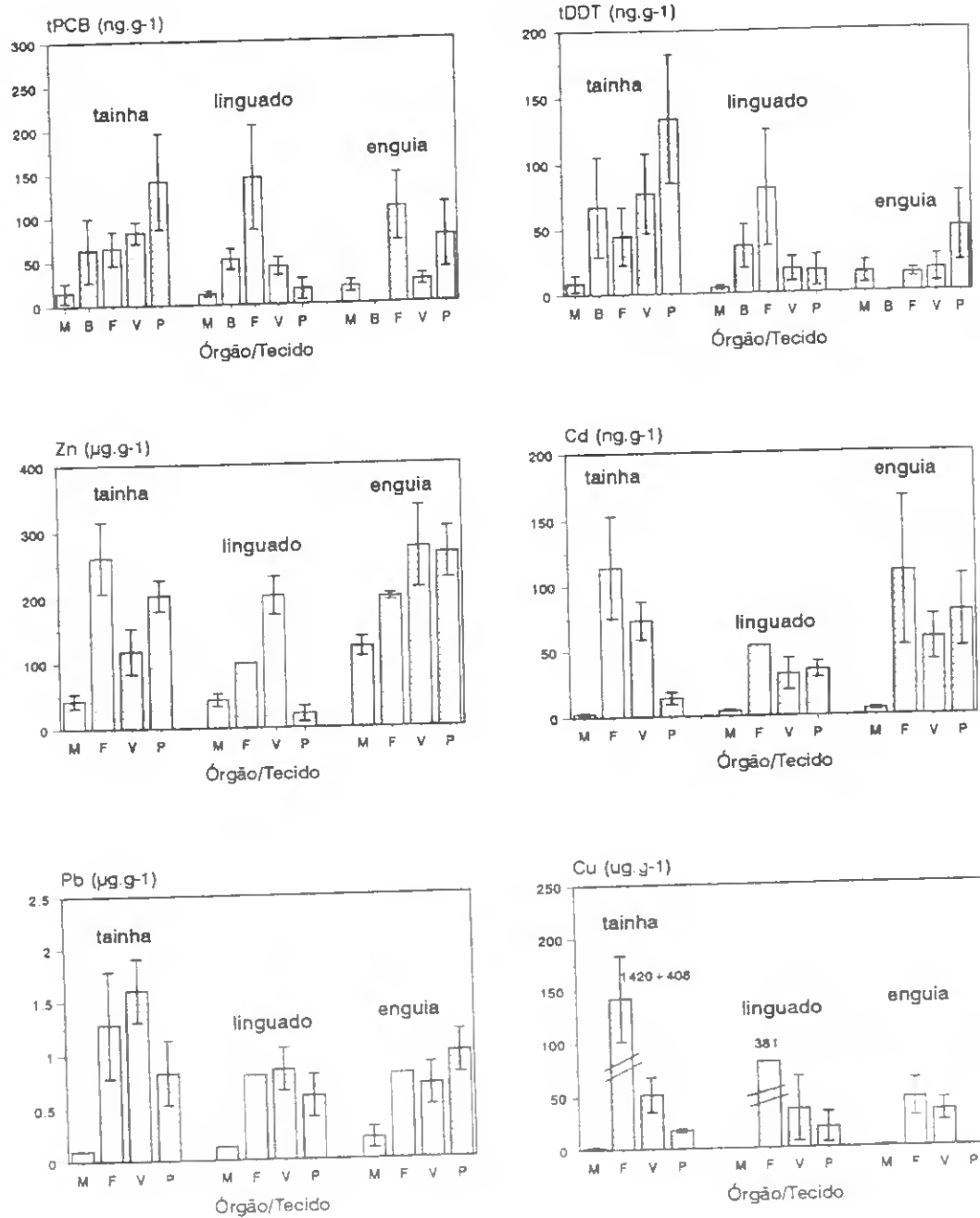
AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos aquacultores o fornecimento dos exemplares de peixes. À Dolores, Regina, Fernanda e Isabelina pelo apoio dado no trabalho experimental. Este estudo foi realizado no âmbito do Projecto 3 financiado pela Operação Integrada de Desenvolvimento da Península de Setúbal, Medida VI.

REFERÊNCIAS

- ADDISON, R.F., 1982. Organochlorine compounds and marine lipids. Prog. Lipid Res., 21: 47-71.
- ARFI, R.; BLANC, F.; CALMET, D., 1983. Étude d'impact en milieu marin: échantillonnage et traitement des données. In: S. FRONTIER (Ed.), Stratégies d'échantillonnage en ecologie, Masson, 343-364.
- BALLSCHMITER, K.; ZELL, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Z. Analyt. Chem., 302: 20-31.
- BOON, J.P.; OUDEJANS, R.C.H.M.; DUINKER, J.C., 1984. Kinetics of individual polychlorinated biphenyl (PCB) components in juvenile sole (*Solea solea*) in relation to their concentrations in food and to lipid metabolism. Comp. Biochem. Physiol., 79 C: 131-142.
- CAETANO, M.; CASTRO, O.; VALE, C., 1994. Níveis de compostos organoclorados e metais pesados nos compartimentos abiótico e biótico de um sistema de aquacultura. In:

- SANTANA, F.; ANTUNES, M.; RODRIGUES, A.; FARINHA J.; PERES, I. (Eds.) 4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente; 1: 191-199.
- COLOMBO, J.C.; KHALIL, M.F.; ARNAC, M.; HORTH, A.C., 1990. Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments of the Rio de la Plata, Argentina. Environ. Sci. Technol., 24: 498-505.
- FAO Fisheries Circular nº 764, 1983. Compilations of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products, CORNELIA E. NAUEN, Food and Agriculture Organization of United States, Roma, 58 p.
- FERREIRA, A.M.; VALE, C., 1992. Flutuação sazonal de PCB na ostra Crassostrea angulata: influência dos lípidos. In: A. ROSA PIRES, C. PIO, C. BOIA & T. NOGUEIRA (Eds), 3ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Aveiro, 1: 315-324.
- GIOURANOVITS-PSYLLIDOU, R.; GEORGAKOPOULOS-GREGORIADES, E.; VASSILOPOULOU, V., 1994. Monitoring of organochlorine residues in Red Mullet (Mullus barbatus) from Greek Waters. Marine Pollution Bulletin, 28: 121-123.
- NOEL-LAMBOT, F.; BOUQUEGNEAU, J. M.; DISTECHE, A., 1980. Some mechanisms promoting or limiting bioaccumulation in marine organisms, In NIHOUL: J. C. J., Actions de recherches concertées-action interuniversitaire, Oceanologie, Rapports des journées d'études, Services du Premier Ministre-Programation de la Politique Scientifique, Bruxelles. 183-208.
- PHILLIPS, D.J.H., 1986. Use of organisms to quantify PCBs in marine and estuarine environments. In: J.S. WAID (Ed), PCBs and the Environment, CRC Press, Inc., Florida, 2: 127-181.
- THOME, J.P., 1986. Les PCB dans l'environnement: bioaccumulation et éco-toxicité. Cm. Chimie, 5: 27-32.



Legendas das Figuras:

Fig. 1 - Concentrações médias e desvio padrão de tPCB, tDDT e Cd, expressos em ng.g⁻¹ e Zn, Cu e Pb, em µg.g⁻¹ no músculo (M), brânquias (B), fígado (F), visceras (V) e pele (P) de tainhas, linguados e enguias dos dois viveiros do estuário inferior do Sado.

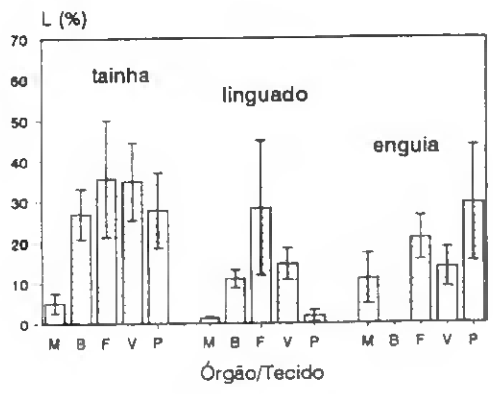


Fig. 2 - Percentagens médias de lípidos e desvio padrão no músculo (M), brânquias (B), fígado (F), vísceras (V) e pele (P) de tainhas, linguados e enguias estabiladas em viveiros da zona da Marateca.

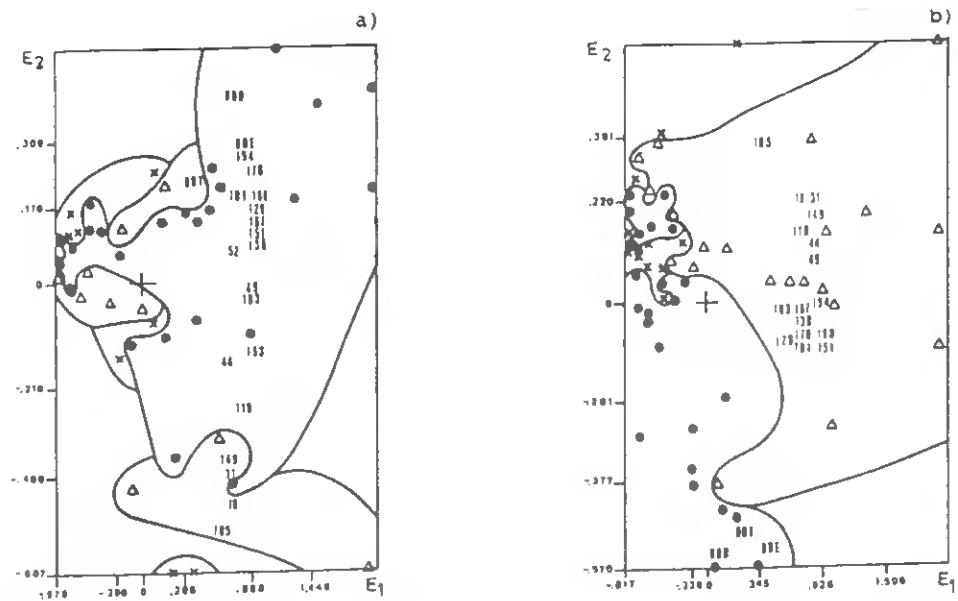


Fig. 3 - Projecção no plano factorial E1-E2 da globalidade das amostras com identificação das espécies - tainha (●), linguado (Δ) e enguia (x): (a) Concentrações de congêneres de PCB . DDT e metabolitos expressas em peso seco; (b) Teores de organoclorados expressos na base dos lípidos.

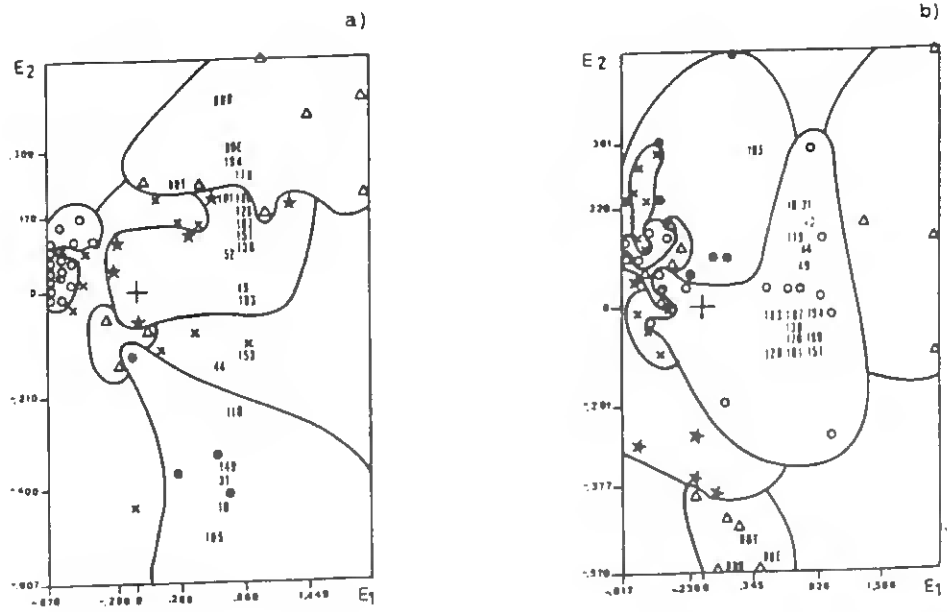


Fig. 4 - Projecção no plano factorial E1-E2 da globalidade das amostras com identificação dos órgãos/tecidos - músculo (o), brânquias (*), fígado (●), vísceras (x) e pele (Δ): (a) Níveis de clorobifenilos, DDT e metabolitos expressos em peso seco; (b) Concentrações dos compostos organoclorados na base dos lípidos.

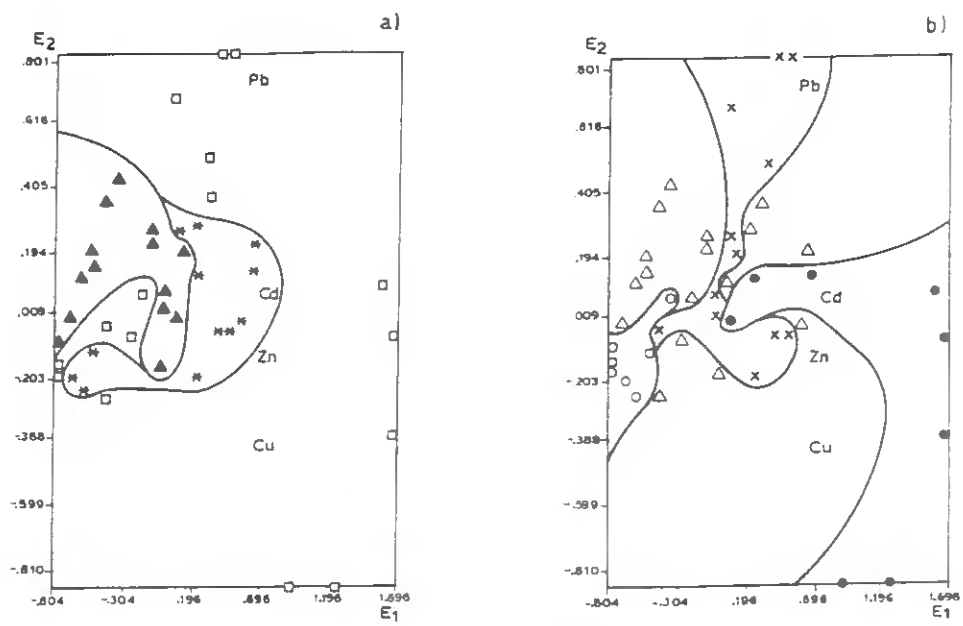


Fig. 5 - Diagrama das projecções das concentrações de Zn, Cu, Cd e Pb da globalidade das amostras com identificação: (a) espécies - tainha (□), linguado (▲) e enguia (*) e (b) órgãos/tecidos - músculo (o), fígado (●), vísceras (x) e pele (Δ).

