

---

## CAPÍTULO III

### Métodos

---

#### 1. Introdução

Para o estudo da dispersão das águas estuarinas na plataforma continental e da exportação de partículas finas para o bordo da plataforma, os marcadores usados foram a turbidez a salinidade e a temperatura das águas.

Na plataforma e vertente continental norte portuguesa realizaram-se campanhas de mar com recolha de sedimentos em suspensão e de fundo, simultaneamente com recolha de dados hidrológicos, nefelométricos e correntométricos. Este estudo integrado das condições oceanográficas existentes (marés, ondas e correntes gerais provocadas pelo vento) que funcionam como agentes erosivos e transportadores, conjuntamente com a quantificação e qualificação do tipo de material que se encontra em suspensão na coluna de água, é essencial para a compreensão da dispersão da matéria particulada em suspensão (MPS), assim como para a identificação dos locais de deposição e erosão das partículas finas (siltes e argilas).

Inicialmente foram realizadas três campanhas hidrológicas, entre os anos 1990 a 1992, essencialmente na plataforma interna e média, limitadas pela isóbata dos 100-110m. Estes cruzeiros, enquadradas pelo projecto luso-francês PLUTUR<sup>1</sup>, foram promovidos pelo Instituto Hidrográfico a bordo dos navios hidrográficos NRP "Auriga", NRP "Andrómeda" e NRP "Almeida Carvalho".

Desde 1996 até 1999, no âmbito do projecto OMEX II, realizaram-se mais três cruzeiros na mesma área, mas agora cobrindo toda a plataforma continental e bordo, atingindo-se profundidades superiores a 5000m. Estas campanhas, também promovidas pelo Instituto Hidrográfico, realizaram-se a bordo do NRP Almeida Carvalho (Tabela III -1).

Foi efectuado um cruzeiro específico para a colheita de amostras de sedimentos de fundo em Julho de 1998 (GAMINEX), a bordo do navio "Côte de la Manche", promovido pela Universidade de Bordeús I. Neste cruzeiro foram utilizados vários colhedores de sedimentos como box-corers (Reineck), onde foi preservado a interface água-sedimento (1cm) e corer de gravidade.

---

<sup>1</sup> PLUTUR - Plumas Túrpidas, projecto apoiado pelo acordo de cooperação Luso-Francês em Oceanologia entre o Instituto Hidrográfico (IH), a Universidade de Bordeús I (UB) e o Museu Nacional de História Natural (MNHN).

Tabela III - 1. Campanhas oceanográficas e descrição sucinta dos dados colhidos.

Campanha	Data	Navio	Nº de estações	Dados colhidos
PLAMI BEL <sup>2</sup> I	13 a 19 Setembro 1990	NRP Auriga	49	Hidrológicos, nefelometria, sed. em suspensão
PLAMI BEL II	11 a 20 Março 1991	NRP Andrómeda	32	Hidrológicos, nefelometria, sed. em suspensão
PLAMI BEL III	14 a 19 Janeiro 1992	NRP Almeida Carvalho	53	Hidrológicos, nefelometria, sed. em suspensão e fundo, correntes
CORVET <sup>3</sup> -96	1 a 22 Novembro 1996	NRP Almeida Carvalho	99	Hidrológicos, nefelometria, sed. em suspensão e fundo, correntes
CLIMA-97	6 a 16 de Dezembro 1997	NRP Almeida Carvalho	120	Hidrológicos, nefelometria, sed. em suspensão, correntes
GAMI NEX <sup>4</sup>	8 a 17 de Julho 1998	Côte de la Manche	81	Sedimentos de fundo
OMEX -99	6 a 28 Maio 1999	NRP Almeida Carvalho	111	Hidrológicos, nefelometria, sed. em suspensão, correntes

## 2. Trabalhos realizados a bordo

Durante as campanhas foram efectuados:

- perfis verticais com dois sistemas diferentes de CTD: *Zullig*, utilizado nos três primeiros cruzeiros, e *General Oceanics Mk III C*, usado nos restantes, ambos equipados com sensores de temperatura, de condutividade eléctrica e de pressão (profundidade), para conhecimento conjunto dos parâmetros hidrológicos da coluna de água; acoplados aos CTD foram utilizados os nefelómetros *Zullig* e *Aquatracka III (Chelsea Instruments, Ltd)* respectivamente, para estudo da repartição vertical da turbidez. O equipamento CTD Mk III C encontra-se equipado com uma "rosette" com 12 garrafas de PVC (fig. III-1), tipo Niskin (1.70 l), que permitem recolher águas às profundidades pretendidas e um altímetro que nos dá a distância do equipamento ao fundo.
- colheita e filtração de águas da superfície e do fundo, para obtenção da concentração da MPS, do conteúdo em carbono orgânico particulado (COP), da dimensão das partículas terrígenas em suspensão e dos conteúdos mineralógico (minerais das argilas) e biológico;
- colheitas de sedimentos de fundo com colhedor Smith McIntyre e colhedor vertical MARK I;
- obtenção de dados correntométricos na plataforma média (Vitorino *et al*, 2001).

<sup>2</sup> Plataforma do Minho e Beira Litoral

<sup>3</sup> Corrente da Vertente

<sup>4</sup> Galiza - Minho Exchange cruise

### 2.1. Perfis hidrológicos realizados com a sonda Zullig

É um aparelho com baixa resolução, específico para zonas estuarinas e costeiras, permitindo apenas identificar massas de água com características nitidamente diferentes, como as massas de água costeira e oceânica (Tabela III-2).

Tabela III - 2. Características dos sensores do CTD *Zullig*.

Sensores	Gama de trabalho	Exactidão
Profundidade (m)	0-300	>10
Temperatura (°C)	0-40	±0.05
Condutividade	1-100	±0.5
Nefelometria (ftu)	0-10	±0.1

Por isso, foi usado essencialmente na plataforma interna e média. Para zonas oceânicas, onde as diferenças de temperatura e salinidade são da ordem da milésima, este aparelho não é apropriado.

A calibração do sensor externo de nefelometria foi efectuada utilizando uma solução coloidal de formazina (Oliveira, 1994). A curva de calibração é perfeitamente linear para concentrações inferiores a 4.8 ftu. A relação experimental com o peso seco das partículas em suspensão é próximo da equação seguinte (Bapst & Kubler, 1987):

$$\text{conc. (mg/l)} = 1.7 \text{ conc. (ftu)}$$

### 2.2. Perfis hidrológicos realizados com o CTD MKIIIc

#### 2.2.1. Sensores

As características dos sensores das unidades submersíveis estão resumidas na tabela III-3. Os valores da tabela III-3 indicam que este equipamento é muito mais fiável que o utilizado anteriormente e apto a ser usado tanto em águas costeiras como no oceano profundo.

Tabela III - 3. Características dos sensores do CTD General Oceanics Mk III C do Instituto Hidrográfico (adapt. do Manual 00201 MARK III C/WOCE CTD UWV, 1994).

Sensores	Gama de trabalho	Resolução	Exactidão
Pressão (dbar)	0 a 7000	0.0015%	0.0014%
Temperatura (°C)	-3 a 32	0.0005	±0.002
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	0 a 70	0.001	±0.002
Nefelometria (ftu)	0.2 a 750	-	±0.2
	0 a 10	-	±0.01

A figura do aparelho (fig.III-1) mostra a posição dos diferentes sensores e do sensor externo de nefelometria.



Figura III-1. Fotografia do conjunto CTD+rosette.  
r = rosette com as 12 garrafas tipo Niskin; c = CTD;  
n = nefelómetro.

Os sensores de condutividade, temperatura e pressão são calibrados anualmente por técnicos especialistas do Instituto Hidrográfico, no centro NATO de LaSpezia (Itália). O sensor externo de nefelometria é calibrado no Instituto Hidrográfico, segundo metodologia descrita no Apêndice A

#### 2.2.2. Tratamento dos dados de CTD

Os dados do CTD são obtidos com o *software* de aquisição da *General Oceanics*, sendo possível a sua visualização gráfica ou numérica em tempo real. Estes dados são gravados em ficheiros binários (dados brutos) e posteriormente calibrados para obtenção de grandezas derivadas.

O processamento dos dados provenientes de uma estação CTD pode ser sumariado nas fases seguintes, tendo como base recomendações da UNESCO (M. Marreiros, comunicação pessoal):

- conversão dos ficheiros binários em ficheiros ASCII (tipo \*.dat) com aplicação das constantes de calibração obtidas em laboratório para os diversos sensores (excepto nefelómetro);

- definição do desvio ou "offset" (valor diferente de zero, registado antes da colocação do equipamento na água) da pressão e eliminação de dados impossíveis; introdução de dados administrativos (por ex. nome do navio, horas, sonda);
- cálculo da velocidade de descida em função do canal de pressão; aplicação de um filtro recursivo sobre os canais de temperatura e condutividade para correcção dos tempos de resposta dos sensores em função da velocidade de descida;
- correcção do canal de condutividade para o efeito da pressão e temperatura ao longo da coluna de água; aplicação de constantes de calibração *in situ*;
- aplicação das constantes de calibração do nefelómetro, volts em FTU (Apêndice A);
- compactação dos dados de decibar a decibar;
- cálculo de grandezas derivadas, nomeadamente, densidade, frequência de Brunt-Vaisala quadrada ( $N^2$ ), temperatura potencial, anomalia do geopotencial referida à superfície, velocidade do som e profundidade em metros.

### **2.3.Perfis de Nefelometria (Aquatracka III - Chelsea Instruments, Ltd)**

Foram utilizadas as medidas de dispersão da luz para localizar os níveis nefelóides na coluna de água.

É obvio que, devido à influência de uma série de processos biogeoquímicos de pequena escala, as propriedades ópticas, que dependem da natureza da matéria em suspensão, são menos homogêneas que as características hidrológicas, que resultam de um longo processo de mistura. Contudo, as propriedades ópticas mostram normalmente tendências gerais que podem ser relacionados com os aspectos dinâmicos.

A conversão dos dados ópticos para carga em suspensão não é linear, porque a dispersão da luz depende da natureza da matéria em suspensão. Porém, numa área geográfica limitada pode-se assumir que tipos similares de níveis nefelóides contenham o mesmo tipo de material em suspensão. A intensidade de luz dispersa dá-nos assim um índice do conteúdo relativo de partículas num determinado nível.

O nefelómetro Aquatracka MK III utiliza um método radiométrico de banda dupla para efectuar as medições. A fonte de luz é uma lâmpada de Xenon com conteúdo elevado de luz ultravioleta (comprimento de onda 440nm) que é aplicada em duas vias (sinais) diferentes: um sinal de referência e um sinal de análise. O sinal de referência fornece a intensidade da fonte de luz (que enfraquece com o uso) e o segundo mede a intensidade da luz emitida pelas

partículas em análise. Ambos os sinais são aplicados ao circuito radiométrico que efectua a razão entre eles e os escalona logaritmicamente de modo a conseguir-se uma variação dinâmica extensa.

O nefelómetro foi calibrado com uma solução standard de formazina (Apêndice A), sendo a turbidez expressa em *Formazine turbidity units* (FTU). Dada a natureza diversa, forma, tamanho e eficiência de difusão das partículas marinhas em suspensão afectar a intensidade de luz difundida, utilizou-se esta unidade de turbidez relativa (FTU), que embora semi-quantitativa fornece uma assinatura reproduzível da variação do conteúdo da MPS (Durrieu de Madron *et al.*, 1990). Tentou-se efectuar a calibração do nefelómetro em mg/l utilizando sedimentos finos da cobertura sedimentar da área em estudo ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Contudo, os resultados não foram utilizados devido à grande dificuldade de se obter uma solução homogénea com as argilas. Assim, efectuou-se, a intercalibração entre a turbidez (FTU) e a concentração da matéria em suspensão obtida com os filtros (pág. 61).

#### **2.4. Colheita e filtração de água**

A colheita e filtração de água realizadas durante os cruzeiros PLAMIBEL, foram anteriormente descritas por Oliveira (1994). Sucintamente, a colheita de água às diferentes profundidades (até aos 130m) foi efectuada através de uma bomba submersível de sucção ligada por uma mangueira a uma "mesa de filtração". Esta mesa é composta por 3 contadores de água e igual número de válvulas reguladoras da pressão que permitem controlar o caudal de água que passa nos filtros. Duas saídas estão directamente ligadas aos suportes de filtração directa de água à pressão, com diâmetro de 47mm e 142mm, estando a outra livre para controlo da pressão e recolha de água para filtração posterior.

Nos 3 cruzeiros realizados posteriormente utilizou-se igualmente um sistema de filtração directo à pressão mas ligado a uma bomba de trasfega, que recolhe a água directamente dos 5m. Neste sistema, estruturalmente semelhante ao usado nos cruzeiros anteriores, todos os elementos metálicos foram eliminados e substituídos por peças de PVC e Teflon, incluindo os contadores (digitais), para impedir a contaminação dos filtros. Os volumes de água recolhidos variaram em função dos filtros usados (Tabela III-4).

A níveis intermédios e perto do fundo (aproximadamente 5m do fundo), a colheita de água foi feita usando as 12 garrafas de Niskin (volume de 1.70l) da "rosette" do CTD, sendo posteriormente filtradas a bordo em rampa de filtração a vácuo. Aqui os filtros usados foram só os de 47mm, com filtração de volumes semelhantes aos da superfície.

Tabela III- 4. Tipo de filtros usados e volumes de água filtrados.

Filtro	Volumes filtrados (l)
HA Millipore (47mm, 0.45 $\mu$ m)	2-5
GFF Whatman (47mm, 0.7 $\mu$ m)	8-10
SARTORIUS (142mm, 0.45 $\mu$ m)	>30

Para o estudo específico do nanoplâncton calcário, as amostras de água de superfície foram colhidas pelo método já descrito anteriormente, utilizando uma bomba de trasfega associada a um sistema de filtração directo à pressão. As restantes amostras (níveis intermédio e de fundo) foram colhidas com garrafas de Niskin associadas à "rosette" do CTD, sendo filtradas a bordo usando o sistema tradicional de rampa de filtração a vácuo. Os filtros utilizados para a realização desta análise foram os filtros HA da Millipore com porosidade 0.45 $\mu$ m e diâmetro 47mm. O volume de água filtrado variou de 1-5 l em função dos níveis amostrados. A lavagem dos filtros para remoção dos sais minerais foi realizada com água da torneira filtrada e não água destilada, subsaturada em carbonato de cálcio, para minimizar a destruição das pequenas placas calcárias.

### 2.5. Sedimentos de fundo

Os sedimentos de fundo foram colhidos durante os cruzeiros CORVET/96 e GAMINEX/98. No primeiro cruzeiro foram utilizados o colhedor Smith McIntyre (SMT) e o colhedor vertical Mark I, constituído por 4 tubos verticais de 12cm. Este último permite obter amostras não perturbadas, mantendo intacta toda a zona superficial do sedimento (primeiros 10-12 cm). Nas amostras colhidas com o SMT, para preservar os primeiros centímetros do sedimento colhido, teve-se o cuidado de se realizar amostragens verticais (6-7cm) no seu interior, utilizando frascos de plástico e tubos de PVC. No cruzeiro GAMINEX foram utilizados vários tipos de colhedores (box-corer e corers de gravidade) mas neste estudo foram utilizadas as amostras colhidas com o Reineck (box-corer).

Todas as amostras colhidas, foram seccionadas cm a cm e congeladas.

### 3. Trabalho laboratorial

#### 3.1. Sedimentos em suspensão

##### 3.1.1 Concentração da MPS (mg/l):

O método usado para determinação da concentração da MPS (mg/l) foi a filtração de um volume conhecido de água, em filtros pré-pesados, com determinação posterior do peso do material retido no filtro.

Os filtros GF/F (Tabela II-4) foram pesados, depois de uma passagem de 1 hora por uma mufla (500°C) para eliminar todos os restos de carbono orgânico, retirar a água e enrijar as fibras de vidro.

Como modo de preservar os filtros a bordo e minimizar os riscos de aparecimento de fungos, estes foram secos a 40°C numa estufa durante 24h e guardados. Após o cruzeiro, foram novamente secos por 12h (40°C) e pesados, usando a mesma balança.

As concentrações de MPS são dadas pela relação seguinte:

$$[\text{MPS}] \text{ (mg/l)} = (\text{Pf} - \text{Pi}) / \text{Vf}$$

*Pi = peso inicial do filtro, Pf = peso após filtração e Vf = volume de água filtrado*

##### 3.1.2. Carbono orgânico particulado na coluna de água

Esta determinação foi feita nos filtros GF/F (Whatman) na Universidade de Bordéus I (França). Os filtros foram colocados em taças refractárias e impregnados com HCl (2N) para eliminar todos os traços de carbonatos; depois foram secos a 50°C durante 12h para eliminar o cloro. A seguir foram reduzidos a cinzas num forno de indução de alta temperatura (1200°C), tendo o CO<sub>2</sub> libertado sido analisado por um detector de infravermelhos (LECO CS 125).

Os valores encontrados foram, no geral, muito baixos. Assim, teve que se corrigir os valores encontrados com o valor de "branco" considerado. O valor de "branco" corresponde ao carbono orgânico que se encontra no filtro e nos reagentes da análise. Representa normalmente 20 a 30% do valor bruto de carbono. O valor de "branco" considerado foi de 40µgC/l, tendo sido retirado este valor a todos as concentrações de COP determinadas.

##### 3.1.3. Análise dimensional - Microgranulometrias laser

Esta análise compreendeu a retirada prévia do material que se encontrava sobre os filtros de 142mm (-5m) e de 47mm (perto do fundo) por via húmido, segundo metodologia descrita por Oliveira (1994), e a eliminação posterior da matéria orgânica com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20V). A fracção

terrígena assim obtida, após ter sido concentrada num pequeno volume por centrifugação e dispersa em ultra-sons, foi analisada num difractómetro laser (MALVERN 3600E, Mastersizer X) da Universidade de Bordéus I.

A análise realizada na célula de leitura de pequeno volume e utilizando a lente de 100mm, permitiu obter as frequências do material com dimensões entre 0.5 e 188 $\mu$ m, ou seja, todo o material que normalmente se encontra em suspensão (areias finas, siltes e argilas).

A determinação dos parâmetros granulométricos (média, desvio padrão, assimetria) foi feita através do método dos momentos, utilizando um programa para EXCEL, da Universidade de Bordéus I, gentilmente cedido pelo Doutor O. Weber, o qual permitiu obter também a moda principal e percentis 5, 50 e 95 da amostra.

Além da moda principal da distribuição granulométrica definida como o diâmetro mais frequente de uma distribuição (Krumbein & Pettijohn, 1938), existem outros diâmetros, com frequência mais elevada que as das classes adjacentes, constituindo as modas locais ou secundárias. Tais distribuições são denominadas polimodais. O equipamento MALVERN com elevada precisão, e que permite uma análise da distribuição quase contínua, permitiu detectar essa polimodalidade. A moda foi detectada através da inspecção visual, com a identificação dos picos (ou modas) das curvas de distribuição granulométrica efectuadas para os cruzeiros CORVET96 e CLIMA97.

#### 3.1.4. Composição da MPS

A observação do material retido nos filtros foi feita utilizando quatro equipamentos diferentes:

1. Lupa binocular, com ampliação máxima de 250x, para um primeiro reconhecimento da composição da matéria retida nos filtros. Pretendeu-se identificar maioritariamente partículas terrígenas e organismos com carapaça ou corpo rígido (que resistiram ao processo de secagem do filtro), com dimensões superiores a 40-50 $\mu$ m. Foi assim possível estimar a proporção relativa entre componente orgânica e inorgânica (Apêndice B). Nesta razão considerou-se essencialmente a cor do filtro (cor castanha representa um filtro rico em material terrígeno; pelo contrário, com cor esbranquiçada ou esverdeado é rico em material biogénico) e a quantidade de material fino depositado.
2. Microscópio petrográfico (ampliação de 1250x), para reconhecimento e contagens de organismos fitoplanctónicos pertencentes ao nanoplâncton calcário - cocolitóforos. A

estimativa da abundância destes organismos foi usada como traçador de massas de água nas amostras colhidas durante os cruzeiros CORVET 96 e CLIMA97.

O número de cocosferas e cocólitos das espécies presentes foi determinado por análise de uma área conhecida do filtro. A montagem de uma porção do filtro (quadrado de cerca de 1 cm<sup>2</sup>) numa lâmina de vidro foi feita utilizando um bálsamo (ENTELAN) que torna o filtro transparente. Verificou-se que era necessário que o filtro ficasse bem impregnado deste líquido para não ocorrer a rejeição do bálsamo pelo filtro, após a montagem. Para isso, é necessário esperar cerca de 30 minutos para total impregnação do filtro, antes de se colocar a lamela e proceder à libertação das bolhas gasosas retidas no líquido, por calor (placa eléctrica).

Em cada filtro, a área de observação variou de 1.5 a 4 mm<sup>2</sup>, dependendo da abundância de cocolitóforos, mas contaram-se por amostra pelo menos 300 cocólitos com dimensões superiores a 3µm.

O número de cocosferas e cocólitos contados foi extrapolado para a amostra total, utilizando a fórmula seguinte:

$$n^{\circ} \text{ ind/litro} = N.Af/Ac.V$$

onde: **N** é o n.º de espécimes; **Af** é a área total do filtro (mm<sup>2</sup>);  
**Ac** é a área do filtro contada (mm<sup>2</sup>); **V** é o volume filtrado (l).

Foram considerados indeterminados as cocosfera e cocólitos parcialmente destruídas que não possibilitavam uma identificação precisa.

Subsequentemente observaram-se ao microscópio electrónico de varrimento (pelo menos 20 campos a 1500x) algumas amostras seleccionadas para o reconhecimento de espécies raras, aferição da sistemática e registo fotográfico.

3. Microscópio electrónico de varrimento (MEV). As análises ao microscópio electrónico de varrimento foram efectuadas com o JEOL JSM-5200 LV do Departamento de Biologia Ambiental da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Pequenos pedaços do filtro foram cortados, antes de qualquer outra análise, para descrever a natureza das partículas e reconhecer a relativa importância do material grosseiro e fino, agregados e material litogénico. Esta análise possibilitou ainda a identificação e contagem dos cocolitóforos nos filtros colhidos durante o cruzeiro CLIMA/97 e a observação e o registo fotográfico de amostras seleccionadas.

Devido à dificuldade de observação das cocosferas utilizando o método anteriormente descrito e à difícil identificação das espécies de menor dimensão, optou-se por realizar as contagens de cocosferas e cocólitos ao microscópio electrónico de varrimento, no segundo lote de amostras (CLIMA 97). Este microscópio, mais versátil em termos de ampliações (50 - 200.000 x), permitiu minimizar os erros das contagens das cocosferas e cocólitos mais diminutos e reconhecer uma maior variedade de espécies de reduzidas dimensões.

Uma porção do filtro (1cm<sup>2</sup>) foi montada numa base de cobre, usando fita adesiva dupla de carbono, sendo de seguida coberto por uma fina película de ouro e examinado ao microscópio de varrimento. Por amostra, foi feita a contagem numa área de cerca de 0.5mm<sup>2</sup>, realizada directamente sobre 24 fotografias tiradas com uma ampliação de 750x. Em amostras onde a abundância era escassa fez-se a contagem directamente no microscópio electrónico (ampliação 1500x). Para reconhecimento e documentação (fotografias de pormenor) de espécies raras e de pequenas dimensões percorreu-se pelo menos 20 campos com uma ampliação de 1500x.

4. Diffractometria de raios X, (DRX) para identificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes em suspensão.

#### *Preparação dos filtros para a análise mineralógica (DRX)*

Os filtros não sofreram nenhum tratamento prévio para além da secagem normal à temperatura de 40°C. Para a análise da composição mineralógica por DRX da amostra não orientada, colocaram-se os filtros directamente no porta-amostras. Efectuaram-se registos difractométricos entre os 2° e os 40° "2θ" (ângulo de difracção), com os quais se obtiveram resultados qualitativos e semi-quantitativos.

O material que se encontrava sobre o filtro foi posteriormente raspado e suspenso em água destilada para a preparação de "agregados orientados" (onde se privilegia a orientação preferencial dos cristais essencialmente tabulares dos minerais argilosos segundo os planos basais). A análise posterior da mineralogia das argilas é idêntica à descrita seguidamente para os sedimentos de fundo.

### **3.2. Sedimentos de fundo**

A análise do primeiro cm foi usado para comparação composicional e granulométrica com os sedimentos em suspensão. Os métodos de análise usados compreenderam essencialmente:

análise dimensional utilizando a difractometria laser (Malvern 3600E), em amostras previamente desagregadas por ultra-sons; determinação do conteúdo em carbono orgânico, segundo o método de Strickland & Parson (1972) adaptado por Etcheber (1981), medido através do LECO CS-125; e difractometria de raios X (DRX).

### *3.2.1.Preparação das amostras de sedimento de fundo para a análise mineralógica (DRX)*

Para a preparação das amostras seguiu-se o procedimento utilizado no Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro. Para obter as fracções <63 $\mu$ m e <2  $\mu$ m procedeu-se ao fraccionamento granulométrico das amostras. A fracção <63 $\mu$ m (fracção fina) foi obtida por peneiração por via húmida (água destilada) da amostra total e depois seca em estufa à temperatura de 40°C. Seguidamente, procedeu-se à obtenção da fracção <2 $\mu$ m (fracção argilosa) por sedimentação de acordo com a lei de Stokes. Uma parte (2 a 8 gramas) da fracção <63 $\mu$ m foi desagregada por ultra-sons numa suspensão em água destilada. A suspensão foi colocada em provetas de 100 ou 500 ml, consoante a toma (concentração sólidos/água inferior a 3%), e utilizando-se como altura de queda 10 ou 20 cm, respectivamente, para a extracção do separado inferior a 2 $\mu$ m. Nos casos em que a suspensão não estabilizava naturalmente foi usado como defloculante o hexametáfosfato de sódio (0.1N). Com este separado foram preparadas montagens de "agregados orientados", depositando um pouco desta suspensão com uma pipeta sobre uma lâmina de vidro, deixando depois secar à temperatura ambiente.

Estas lâminas foram tratadas com glicerol e submetidas a tratamento térmico de 300°C e 500°C.

### *3.2.2.Composição mineral por D.R.X.*

Para obtenção dos difractogramas utilizou-se o equipamento existente na Universidade de Aveiro, que consiste num conjunto PHILIPS, formado por gerador PW 1130/90, goniómetro PW 1050/70, controlador do difractómetro PW 1710 e registador PM 8203A, usando radiação  $K\alpha$ Cu (20mA, 30KV). A velocidade do goniómetro foi de 1°/min e a velocidade do papel de 1cm/min.

Para proceder ao estudo da composição da fracção <63 $\mu$ m (amostra não orientada), retirou-se do material seco e desagregado por leve moagem em almofariz de ágata uma porção de cerca de 0.5g. Esta toma é montada com o mínimo de compressão na cavidade do porta amostras

padrão de alumínio, de base móvel, com o objectivo de não conferir ao material qualquer orientação cristalina preferencial.

Nesta fracção efectuaram-se registos difractométricos entre os 2° e os 40° "2θ", para obtenção dos resultados qualitativos e semiquantitativos. Para a análise da variação espacial das presenças relativas dos minerais principais desta fracção (quartzo, feldspato potássico, plagioclase, calcite, dolomite, siderite, gesso, opala e filossilicatos), determinaram-se as áreas das respectivas reflexões mais características, com a adequada correcção dos fundos, considerando-se um fundo de altura média pré-determinada. Estas áreas foram igualmente corrigidas tendo em conta os poderes reflectores dos minerais identificados, para os quais foram considerados os valores apresentados na tabela III-5 (Rocha, 1993 e Rocha, comunicação pessoal).

O estudo da composição mineral da fracção <2 μm foi efectuado sobre os agregados orientados. Foram efectuados registos difractométricos entre os 2° e os 15° "2θ", na forma natural, saturados com glicerol e por último submetidos a tratamento térmico a 300°C e a 500°C.

Na análise semi-quantitativa dos minerais argilosos foram seguidos os critérios recomendados por Schultz (1964), Thorez (1976) e retomados por Rocha (1993) tendo-se procedido à identificação dos minerais principais e sua caracterização cristaloquímica (avaliação da cristalinidade).

Tabela III - 5. Poderes reflectores adoptados (Rocha, 1993)

Mineral	d (Å)	Poder reflector
Quartzo	3.34	2
Filossilicatos	4.45	0.2
Feldspato potássico	3.24	1
Plagioclase	3.18	1
Calcite	3.03	1
Dolomite	2.88	1
Gesso	7.56	1.5
Opala	4.0	0.5
Zeólitos	3.96	0.8
Halite	2.82	1.5
Siderite	2.79	1
Pirite	3.12	1
Caulinite	7	1
Illite	10	0.5
Esmectite	17 (glicerol)	4
Clorite	14 (500°)	0.75

Para a quantificação dos minerais argilosos foram consideradas as áreas das reflexões (001) seguintes (Tabela III-5):

- illite, área do pico de 10Å na amostra natural;
- esmectite a área do pico de 17Å na amostra glicolada;
- clorite foi calculada a área do pico de 14°Å a 500°;
- caulinite foi utilizado o pico a 7Å, da amostra natural, onde se retirou graficamente o pico da clorite (002).

Tal como para os difractogramas da fracção <63µm, os fundos dos registos foram corrigidos em relação a um fundo de altura pré-determinada e as áreas referidas foram também corrigidas tendo em conta os poderes reflectores dos minerais identificados (Tabela III-5).

A determinação da cristalinidade, ou seja, o grau de perfeição estrutural, é usada normalmente para reconhecer o metamorfismo de baixo grau dos xistos e ardósias (Frey, 1987). Contudo, pode ser utilizada para traçar possíveis áreas fontes e as principais linhas de transporte em sedimentos recentes (Petschick *et. al.*, 1996).

Neste estudo, foram utilizados os índices de cristalinidade da caulinite e da illite. Para a avaliação da cristalinidade da caulinite, estimou-se a razão entre a largura a meia altura e a altura do pico (001) no agregado orientado natural; quanto maior o valor do índice, menor será a cristalinidade da caulinite.

Para a análise da cristalinidade da illite, é frequentemente utilizada a forma da sua reflexão basal (001), determinada no agregado orientado natural. Neste trabalho foi usado o índice de Kubler (1964)/Segonzac (1969), ou seja, a largura, medida a meia altura, da reflexão basal a 10 Å; quanto maior o valor numérico do índice de Kubler/Segonzac menor será a cristalinidade da illite. Uma illite bem cristalizada apresenta a reflexão (001) relativamente estreita e simétrica, enquanto pelo contrário uma illite desorganizada exhibe reflexões irregulares e mais largas.

Os valores deste índice podem ser combinados com o método de Esquevin (1969) para a análise da composição  $Al_2O_3$ -FeO+MgO da camada octaédrica da illite. Este autor, propôs um diagrama que permite a caracterização da illite em três zonas (fig. III-2), conforme o grau de diagénese. Este tipo de representação dos dados cristalóquímicos é útil, por exemplo, para a análise de uma argila rica em illite que sofreu uma evolução desde as condições diagenéticas para aquelas existentes na epizona; tanto a cristalinidade como a composição da illite são tomadas em consideração.

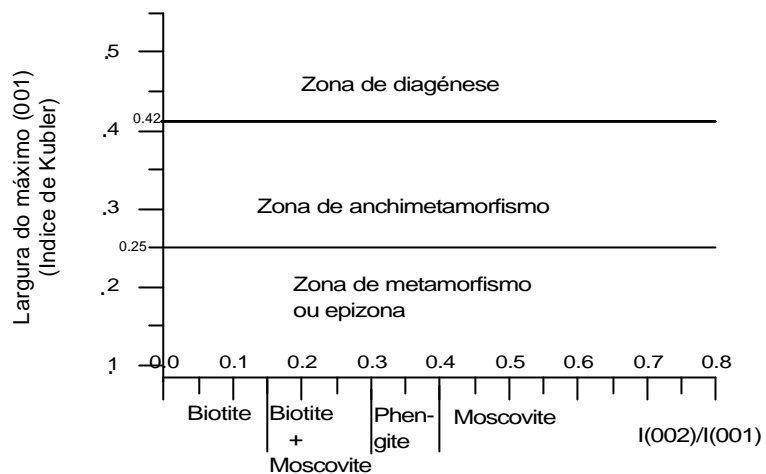


Figura III-2. Gráfico de Esquevin (1969).

### 5. Intercalibração entre a turbidez e a concentração de matéria em suspensão

À superfície (-5m), a matéria particulada em suspensão foi amostrada utilizando o sistema de filtração directo à pressão. Perto do fundo (a cerca de 5m acima do fundo) e a níveis intermédios, foram utilizadas as garrafas hidrológicas. As concentrações foram obtidas através do peso dos filtros.

Esta intercalibração permite interpretar as variações da turbidez ao longo dos perfis verticais obtidos com o nefelómetro Aquatracka III, acoplado com o CTD MARK II.

Este nefelómetro, que mede a dispersão da luz ultravioleta (440nm) nas partículas de matéria em suspensão, usa um detector que não sofre interferência da luz solar. Permite obter valores de turbidez que variam entre 0 e 10 f.t.u (que correspondem a 0.980 - 2.8 volts). O seu uso e calibração seguiram as recomendações do fabricante (Apêndice A).

Na figura III-3, a turbidez (f.t.u.) está representada em ordenadas e as concentrações ( $\text{g/m}^3$ ) em abcissas. Estes valores foram medidos para 3 campanhas oceanográficas, utilizando na primeira campanha (CORVET 96) 63 amostras de 45 estações de CTD e na segunda (CLIMA 97) 63 amostras de 47 estações de CTD, colhidas em níveis de alta turbidez (CNF e CNS). Na 3ª campanha (OMEX 99) foram também efectuadas colheitas aos 30, 45 e 80m, normalmente em águas límpidas, com baixos valores de turbidez. Foram utilizados 132 amostras de 55 estações de CTD. Para cada campanha foram separadamente analisados os dados obtidos para cada uma das camadas nefelóides, de superfície (CNS) e de fundo (CNF). Em todos os cruzeiros existe uma boa correlação entre os conteúdos de MPS e os valores de turbidez para a CNF, com coeficientes de regressão ( $R^2$ ) de 0.90, 0.97 e 0.92, respectivamente. Para a CNS, a correlação é mais baixa (0.6 e 0.5), com excepção para o cruzeiro CORVET ( $R^2=0.889$ ), que apresenta correlações similares em ambos os níveis. Nos níveis intermédios do cruzeiro OMEX II/99, a correlação entre FTU e  $\text{g/m}^3$ , é superior ( $R^2=0.72$ ) comparativamente à encontrada na CNS, mas mais baixa do que para a CNF.

Estes resultados podem ser explicado pelo tipo de partículas dominantes em cada um dos níveis (ver análise ao MEV). A CNS é geralmente menos túrbida e rica em partículas orgânicas grosseiras, com conteúdo elevado em água (e portanto com baixa intensidade de dispersão por unidade de peso da MPS), enquanto que a CNF é dominada por partículas finas inorgânicas, com alta intensidade de dispersão (McCave, 1983; Richardson & Gardner, 1985; Hall *et al.*, 2000). Nos níveis intermédios, de águas mais limpas, os agregados de dimensões superiores já se tornam mais raros, aumentando assim a correlação.

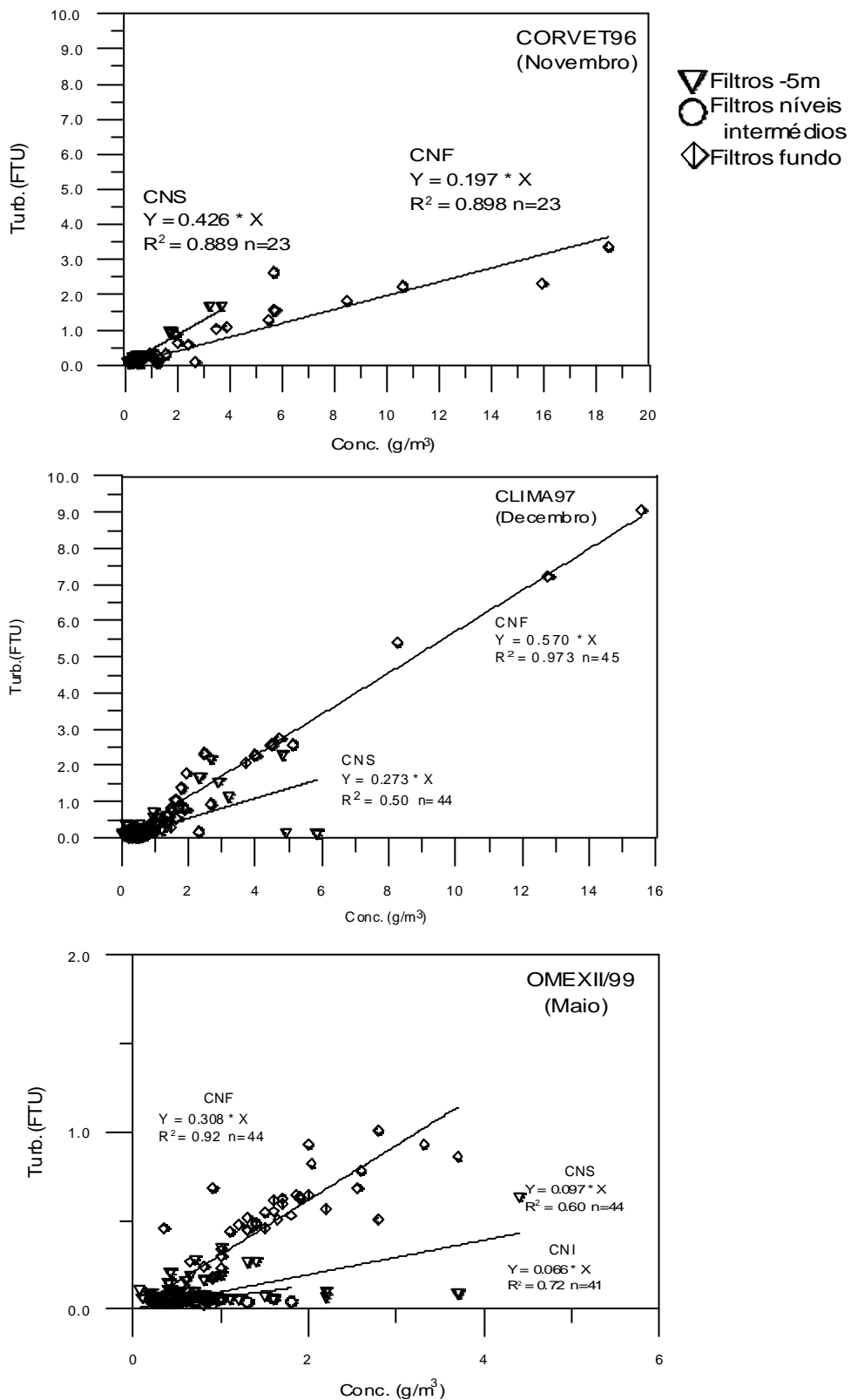


Figura III - 3. Relação entre a turbidez (FTU) e o conteúdo em MPS ( $g/m^3$ ) para os cruzeiros CORVET 96 (Novembro 1996), CLIMA 97 (Dezembro 1997) e OMEX II /99 (Maio 1997). CNS= camada nefelóide de superfície; CNF= camada nefelóide de fundo; n= nº de amostras;  $R^2$ =correlação; Y= turbidez (FTU); X=Concentração ( $g/m^3$ ).

Segundo Kate (1996), 98% das partículas que o nefelómetro detecta são inferiores a 2  $\mu\text{m}$ . Hall *et al.* (1999), comparando perfis verticais obtidos por um nefelómetro e por umtransmissómetro, concluíram que as diferenças entre os dois sinais dão informações sobre a população das partículas. O transmissómetro mostra um excesso de carga de partículas nos primeiros 150m da coluna de água em relação ao nefelómetro, o que poderá estar directamente relacionado com o conteúdo em carbono orgânico.

A figura III-3, mostra que o declive das rectas FTU-concentração varia conforme as diferentes épocas do ano. Esta variação mais evidente na CNS (com a redução do ângulo do declive das rectas, do cruzeiro de Novembro ao cruzeiro realizado em Maio), poderá também estar relacionada com o tamanho das partículas e com a produção biológica sazonal. No cruzeiro de Novembro, o ângulo de declive superior está possivelmente relacionado com a abundância de partículas terrígenas e com o facto dos restos biogénicos serem constituídos maioritariamente por pequenos cocolitóforos. Em Dezembro, o conteúdo biogénico aumentou ligeiramente (ver conteúdo em COP), com partículas de maiores dimensões. Em Maio, devido ao aumento da produtividade biológica, as partículas biogénicas de dimensões superiores tornam-se abundantes, originando a redução do ângulo de declive da recta.