



**Tiago Filipe Monteiro
Teixeira**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS
E ÁGUAS INTERSTICIAIS DE UM PERFIL VERTICAL
NO BAIXO VOUGA LAGUNAR**



**Tiago Filipe Monteiro
Teixeira**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS
E ÁGUAS INTERSTICIAIS DE UM PERFIL VERTICAL
NO BAIXO VOUGA LAGUNAR**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo, Professora Associada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, Professora Auxiliar em regime laboral do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Para os meus pais e para o meu irmão.

o júri

Professor Doutor José Francisco Horta Pacheco dos Santos
Professor Associado, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Presidente)

Professor Doutor António José Guerner Dias
Professor Auxiliar, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Arguente)

Professora Doutora Maria do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo
Professora Associada, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Orientadora)

Professora Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha
Professora Auxiliar Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Coorientadora)

agradecimentos

Depois desta longa jornada, agradeço a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram e contribuíram para a conclusão desta importante etapa da minha vida. Deixo um agradecimento especial às Professoras Carla Patinha e Maria do Rosário Azevedo pelo apoio prestado ao longo das várias etapas desta dissertação de mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos, assim como pela transmissão de conhecimentos ao longo de todo este meu percurso.

Grato à empresa GSG, pelo auxílio na recolha das amostras, à D. Cristina Sequeira, do Departamento de Geociências da UA, pelo apoio e assistência em análises laboratoriais, à Filipa e à investigadora Ana Luís pela preciosa ajuda na identificação da componente biológica das águas. Não poderia também deixar de agradecer aos meus parceiros de mestrado, em especial ao Gelson, Denise e André pela parceria e amizade em toda esta jornada; ao Portela pela amizade e pela constante disponibilidade em ajudar; à Joana pelo companheirismo incondicional em todos os momentos e a todos os meus amigos que tiverem, sem dúvida, um papel fundamental durante todo o meu percurso desde o início da licenciatura até hoje.

Por fim, sinto-me muito agradecido pelo constante e incansável apoio e paciência de toda a minha família, em particular dos meus pais, do meu irmão e dos meus avós.

palavras-chave

Baixo Vouga Lagunar; perfil vertical; sedimentos; águas intersticiais; amostras biológicas; análise sedimentológica; geoquímica.

resumo

Este trabalho teve como principal objetivo caracterizar amostras de sedimentos e águas intersticiais colhidas numa sondagem, com aproximadamente 12 metros de profundidade, realizada na região do Baixo Vouga Lagunar para avaliar os processos que controlaram a dinâmica deposicional neste setor da laguna.

Os resultados obtidos mostram que a coluna sedimentar compreende uma unidade basal (até próximo dos 4m) em que a componente arenosa é dominante e uma unidade de topo constituída por sedimentos de granulometria muito mais fina (silto-argilosos).

As características texturais dos sedimentos da base da sequência (dominância da fração arenosa), características físico-químicas (pH entre 5,02 - 8,81 e condutividade elétrica baixa) e geoquímicas (baixas concentrações de Al, Fe, Mn e K) apontam para um ambiente de deposição sob influência marinha direta, admitindo-se que correspondam a níveis de praia anteriores à formação da laguna ou a remobilizações destes materiais.

Em contraste, o predomínio da fração silto-argilosa nos sedimentos da secção superior do perfil, assim como as suas características físico-químicas (pH entre 4,74 - 7,71 e condutividade elétrica elevada) e as suas assinaturas geoquímicas (maiores concentrações de Al, K, Fe e Mn incorporados nos minerais de argila, óxidos / hidróxidos de Fe e Mn) indicam que a sua deposição ocorreu num ambiente tipicamente lagunar (menos energético) sob influência da dinâmica da maré.

A análise dos parâmetros-físico-químicos e da assinatura geoquímica das águas intersticiais vão, na sua generalidade, de encontro com os dados referentes às análises dos sedimentos. Traduzem uma influência de águas de proveniência marinha ou continental ao longo do perfil (verificado no pH e condutividade) e relações de oxidação/redução e/ou solubilidade com os grãos adjacentes.

A presença de fragmentos de conchas/carapaças de diatomáceas observadas em algumas amostras de sedimentos do perfil e a identificação dos seus respetivos habitats mostram a alternância de influências marinhas, de água doce ou de água salobra na sondagem.

keywords

Baixo Vouga Lagunar; vertical profile; sediments; interstitial waters; biological samples; sedimentologic analyzes; geochemistry.

abstract

The main objective of this study was to characterize samples of sediments and interstitial waters collected in a survey, approximately 12 meters deep, carried out in the Baixo Vouga Lagunar region to evaluate the processes that controlled the depositional dynamics in this sector of the lagoon.

The results obtained show that the sedimentary column comprises a basal unit (up to close to 4m) in which the sandy component is dominant and a top unit consisting of much finer grained sediments (silt-clay).

The textural characteristics of the sediments at the base of the sequence (dominance of the sandy fraction), physicochemical (pH between 5.02 - 8.81 and low electrical conductivity) and geochemical (low concentrations of Al, Fe, Mn and K) indicate a deposition environment under direct marine influence, assuming that they correspond to beach levels prior to the formation of the lagoon or the remobilization of these materials.

On the other hand, the predominance of the silt-clay fraction in the sediments of the upper section of the profile, as well as its physicochemical characteristics (pH between 4.74 - 7.71 and high electrical conductivity) and its geochemical signatures (higher concentrations of Al, K, Fe and Mn incorporated in clay minerals, oxides / hydroxides of Fe and Mn) indicate that their deposition occurred in a typically lagoon environment (less energetic) under the influence of tidal dynamics.

In general, the analysis of the physical-chemical parameters and the geochemical signature of the interstitial waters are aligned with the data referring to the analysis of sediments. They reflect an influence of waters of marine or continental origin along the profile (checked in pH and conductivity) and oxidation/reduction and/or solubility relations with adjacent grains.

The presence of diatom shell fragments observed in some sediment samples in the profile and the identification of their respective habitats show the alternation of marine, freshwater or brackish water influences in the survey.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	v
CAPÍTULO I: Introdução	01
I.1. Objectivos do trabalho.....	02
I.2. Metodologia de trabalho.....	03
I.3. Estrutura do trabalho.....	03
CAPÍTULO II: Enquadramento regional	05
II.1. Enquadramento geográfico.....	05
II.2. Enquadramento geomorfológico.....	06
II.3. Formação da Laguna de Aveiro.....	07
II.4. Enquadramento geológico.....	08
II.5. Geologia da região do Baixo Vouga Lagunar.....	10
II.5.1. Quaternário (Q ¹ e Q ²).....	13
II.5.2. Cretácico (K ¹ e K ¹⁻²).....	13
II.5.3. Triásico Superior (TJ ¹).....	14
II.5.4. Neoproterozóico (NP ²)- Xistos de Arada.....	14
II.6. Solos da região do Baixo Vouga Lagunar (BVL).....	15
II.7. Hidrologia e hidrogeologia.....	16
II.8. Trabalhos Prévios.....	17
CAPÍTULO III: Materiais e métodos	21
III.1. Amostragem.....	21
III.2. Preparação dos testemunhos de sondagem em laboratório.....	23
III.3. Tratamento e análise das amostras de água intersticial.....	24
III.3.1. Recolha de água intersticial do sedimento.....	24
III.3.2. Medição dos parâmetros físico-químicos.....	24
III.3.3. Análise de catiões por ICP-MS.....	25
III.4 Tratamento e análise das amostras de sedimentos.....	26
III.4.1. Preparação física das amostras de sedimentos.....	26
III.4.2. Análise granulométrica.....	27
III.4.3. Determinação da densidade.....	28

III.4.4. Medição dos parâmetros físico-químicos.....	29
III.4.5. Determinação do teor em matéria orgânica (MO).....	29
III.4.6. Moagem.....	30
III.4.7. Digestão ácida.....	31
III.4.8. Análise de catiões dos sedimentos por ICP-MS.....	31
III.4.9. Controlo de qualidade.....	32
III.4.10. Tratamento e análise de amostras biológicas (diatomáceas).....	33
CAPÍTULO IV: Apresentação e discussão dos resultados	35
IV.1. Ambientes intermareais: rasos de maré e sapais.....	35
IV.2. Caracterização sedimentológica e geoquímica dos sedimentos.....	38
IV.2.1. Análise sedimentológica.....	38
IV.2.2. pH, condutividade elétrica e teor em matéria orgânica (MO).....	42
IV.2.3. Geoquímica.....	47
IV.2.3.1 Considerações gerais.....	47
IV.2.3.2 Elementos maiores e menores.....	49
IV.2.3.3 Elementos traço.....	55
IV.3. Caracterização físico-química e geoquímica das águas intersticiais.....	66
IV.3.1. Parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica)	66
IV.3.2. Geoquímica de águas intersticiais.....	68
IV.4. Caracterização das amostras biológicas (diatomáceas).....	74
CAPÍTULO V: Conclusões	79
Referências Bibliográficas	81

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II: Enquadramento regional	05
Figura II.1: Localização geográfica da região do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Martínez-López <i>et al.</i> , 2019).....	05
Figura II.2: Limites da região do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Rodrigues <i>et al.</i> , 2016).....	06
Figura II.3: Evolução do litoral de Aveiro. A - Quando a linha de costa formava uma baía em que desaguava o rio Vouga (antes do séc. X). B - No decurso da fase deltaica e proto-lagunar (séc. XIV). C - Na fase lagunar em que atualmente se encontra (séc. XIX) (adaptado de Oliveira, 1987). https://sites.google.com/site/relevodolitoral/haff-delta	08
Figura II.4: Grandes unidades geológicas da Península Ibérica (simplificado de Vera <i>et al.</i> , 2004 e da Carta Geológica de Portugal, escala 1:500000 por B. Valle Aguado).....	09
Figura II.5: Extrato da Carta Geológica de Portugal à escala 1:1000000 (edição 2010, LNEG-LGM, Lisboa) mostrando a geologia da região de Aveiro. OMCO – Orla Mesocenozóica Ocidental; ZCI – Zona Centro Ibérica; ZOM – Zona de Ossa Morena. A área em estudo está assinalada por um retângulo preto.....	11
Figura II.6: Carta geológica simplificada da área em estudo mostrando a localização dos pontos de amostragem.....	12
Figura II.7: Mapa esquemático mostrando a distribuição dos diferentes tipos de solos no BVL, adaptada do EIA (2001) (extraído de Melo, 2018).....	15
CAPÍTULO III: Materiais e Métodos	
Figura III.1: Amostragem. (a) e (b) Equipamento de sondagem; (c) e (d) tubos de recolha de sedimentos.....	22
Figura III.2: Corte dos testemunhos de sondagem. (a) Rebarbadora (b) Tarolos.....	23
Figura III.3: Extração de água intersticial. (a) Amostradores Rhizon e seringas (b) Amostras de águas intersticiais.....	24
Figura III.4: Medição de parâmetros físico-químicos. (a) Medidor paramétrico de pH (b) Medidor paramétrico de condutividade elétrica.....	25
Figura III.5: Espectrómetro de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).....	25
Figura III.6: Preparação física das amostras de sedimentos. (a) Secagem em estufa (b) Desagregação e homogeneização.....	26
Figura III.7: Análise granulométrica. (a) Bateria de peneiros (b) Crivagem por via húmida.....	27
Figura III.8: (a) SediGrapher III Plus; (b) Amostras para análise.....	28
Figura III.9: Determinação da densidade. (a) Picnómetro; (b) Placa de aquecimento.....	29
Figura III.10: Determinação da perda ao rubro. (a) Balança analítica; (b) Mufla.....	30

Figura III.11: Moinho de agata.....	30
Figura III.12: (a) Bloco de digestão química; (b) Patamares temperatura e tempo usados na digestão; (c) Centrifuga.....	32
Figura III.13: (a) Tratamento das amostras biológicas; (b) Preparação das amostras para observação no microscópio.....	33
Figura IV.1: Variação das percentagens totais de areia, silte e argila nas amostras compósitas da sondagem S2.....	39
Figura IV.2: Variação da % da componente de areia, da % da componente fina (< 63 µm) e da razão silte/argila ao longo do perfil vertical.....	39
Figura IV.3: Projeção das amostras compósitas da sondagem S2 no diagrama de Pejrup (1988).....	41
Figura IV.4: Variação do pH, condutividade elétrica e teor em matéria orgânica (MO) ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	44
Figura IV.5: Variação dos teores de Al, K e Mg ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	52
Figura IV.6: Variação dos teores de Na, P e Ca ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	52
Figura IV.7: Variação das razões Mn/Fe e dos teores de P e Ca ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	53
Figura IV.8: Variação dos teores de Zn, Cu, Pb e As ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	57
Figura IV.9: Variação dos teores de V, Cr, Ni e Ba ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	57
Figura IV.10: Variação das razões V/V+Ni e Mn/Fe ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	62
Figura IV.11: Variação dos teores de Ca e das razões Sr/Ba ao longo do perfil vertical da sondagem S2.....	65
Figura IV.12: Variação do pH e condutividade elétrica nas águas intersticiais.....	68
Figura IV.13: Variação vertical dos teores de Na, Mg, K e P nas águas intersticiais.....	71
Figura IV.14: Variação vertical dos teores de Fe, Mn, Ca e Sr nas águas intersticiais.....	73
Figura IV.15: Variação vertical dos teores de As, V, Cr e Ba nas águas intersticiais.....	73
Figura IV.16: (a) <i>Diploneis elliptica</i> ; (b) <i>Diploneis bombus</i>	75

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO II: Enquadramento regional	05
Tabela II.1: Classificação dos solos do BVL (de acordo com a classificação do SROA)...	15
CAPÍTULO III: Materiais e Métodos	21
Tabela III.1: Descrição do tipo de tubos e a profundidade a que foram utilizados para a recolha das amostras na sondagem S1 e S2.....	23
Capítulo IV: Apresentação e discussão dos resultados	35
Tabela IV.1: Percentagens de massa das diferentes frações granulométricas nos sedimentos estudados.....	38
Tabela IV.2: Valores de pH e condutividade elétrica nos sedimentos estudados.....	43
Tabela IV.3: Teores de matéria orgânica (MO) nos sedimentos estudados.....	44
Tabela IV.4: Composição em elementos maiores e menores dos sedimentos estudado..	50
Tabela IV.5: Composição em elementos traço dos sedimentos estudados.....	51
Tabela IV.6: Coeficientes de correlação de Spearman.....	51
Tabela IV.7: Comparação dos teores em metais pesados da amostra S2-2 com os valores máximos recomendáveis no Decreto-lei nº 118/2006, ISQG e PEL (CCME, 1997), ERL e ERM (Long <i>et al.</i> , 1995).....	58
Tabela IV.8: Teores de V e Ni e razões V/V+Ni nos sedimentos da sondagem S2.....	61
Tabela IV.9: Teores de Sr e Ba e razões Sr/Ba nos sedimentos da sondagem S2.....	64
Tabela IV.10: Valores de pH e condutividade elétrica nas águas intersticiais.....	67
Tabela IV.11: Teores em Na, Mg, Ca, K, Fe, Mn e P nas águas intersticiais.....	69
Tabela IV.12: Teores em As, V, Cr, Ba e Sr nas águas intersticiais.....	70
Tabela IV.13: Coeficientes de correlação de Spearman.....	70
Tabela IV.14: Principais associações de diatomáceas nas amostras da sondagem S2. (baseado em WORMS - world register of marine species).....	77

Capítulo I – Introdução

O presente trabalho intitula-se “Caracterização geoquímica de sedimentos e águas intersticiais de um perfil vertical no Baixo Vouga Lagunar” e foi realizado no âmbito da Dissertação do Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos.

A região do Baixo Vouga Lagunar (BVL) faz parte do sistema laguna-barreira de Aveiro, cuja formação se terá iniciado no século X, com o desenvolvimento de uma restinga arenosa enraizada na zona de Espinho, que cresceu de N para S, acabando por isolar quase completamente a laguna do oceano Atlântico em meados do século XVIII (e.g. Dias *et al.*, 2000; Bastos, 2009; Martins, 2011).

É consensualmente aceite que a laguna de Aveiro e a maioria das lagunas do litoral português tiveram origem em estuários ou planícies costeiras que se desenvolveram por elevação do nível do mar durante a chamada transgressão flandriana, que ocorreu a partir do último máximo glacial há 18000 anos BP (e.g. Dias; 1987; Dias *et al.*, 2000; Danielsen, 2009).

Segundo Dias *et al.* (2000), a cota atual do nível do mar na plataforma continental portuguesa terá sido atingida entre os 5000 e 3000 anos BP, altura em que a diminuição da velocidade de subida do nível do mar promoveu a criação de barreiras por deriva litoral nas zonas de embocadura dos estuários e a passagem ao estado lagunar.

Os dados disponíveis sugerem ainda que, desde a segunda metade do século XIX / início do século XX, o aquecimento da atmosfera devido, em grande parte, à ação antrópica (queima de combustíveis fósseis), está a provocar o degelo das calotas polares e a expansão volumétrica das águas dos oceanos. De acordo com as projeções existentes, a tendência de subida do nível médio do mar irá manter-se no futuro (IPCC, 2013).

A laguna de Aveiro tem sido afetada, desde a sua constituição, por processos naturais de assoreamento, fortemente amplificados por ações antrópicas diretas e indiretas (Dias *et al.*, 1994). De entre estes processos, destacam-se os seguintes: a) oscilações do nível médio do mar; b) diminuição da quantidade de sedimentos fornecidos ao litoral; c) degradação antrópica das estruturas naturais e d) obras pesadas de engenharia costeira (Dias *et al.*, 1994).

Com efeito, as zonas costeiras arenosas de baixa altitude, como é o caso da laguna de Aveiro, são ecossistemas dinâmicos, fortemente suscetíveis à erosão costeira

e sujeitos a modificações rápidas. Como consequência da variação das marés, clima de agitação marítima (regime de ondas) e eventos hidrodinâmicos extremos (temporais, tsunamis ou “storm surge”), estas áreas sofrem frequentemente galgamentos oceânicos, intrusões de água salgada, inundações graduais ou inundações súbitas (e.g. Bird, 2008; Appelquist, 2013).

Para além dos fatores naturais, a artificialização das margens (reduzindo o aporte sedimentar), a construção de barragens (afetando o caudal e acarreio de sedimentos), a extração de areias, as operações de dragagens (para melhoria da navegabilidade), as obras de engenharia costeira (nomeadamente molhes portuários, esporões e enrocamentos) e a ocupação humana (instalações portuárias, salinas, estradas, casas, exploração agrícola) podem causar alterações profundas na morfologia original dos corpos lagunares (e.g. Ferreira, 1993; Dias *et al.*, 1994).

Com este trabalho, pretende-se contribuir para o conhecimento do substrato da laguna de Aveiro através do estudo sedimentológico e geoquímico de amostras de sedimentos (e águas intersticiais) colhidas ao longo de um perfil vertical na região do Baixo Vouga Lagunar, investigar os processos hidrodinâmicos que controlaram a sua deposição e avaliar a potencial influência de fatores naturais e antrópicos nas condições de sedimentação.

I.1. Objetivos

Atendendo à importância geológica e socioeconómica do BVL, a investigação realizada no âmbito deste trabalho teve como objetivos principais:

1. proceder ao estudo sedimentológico das amostras colhidas ao longo de um perfil vertical na região do Baixo Vouga Lagunar;
2. analisar a variabilidade geoquímica (elementos maiores e traço) dos sedimentos e águas intersticiais recolhidos para este trabalho;
3. identificar as espécies de diatomáceas presentes nos testemunhos de sondagens e inferir as alterações ambientais ocorridas no sistema;
4. integrar os dados obtidos e avaliar os impactes dos processos naturais e antrópicos, em particular os efeitos negativos das cheias e intrusões de água salgada, na dinâmica deposicional da laguna de Aveiro.

I.2. Metodologia de trabalho

Apesar do trabalho que aqui se apresenta ter incidido na caracterização de um único perfil vertical (sondagem S2), foi realizada uma outra sondagem (S1), cujo estudo constituiu o tema de Dissertação do Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos do colega André Couto. Por este motivo, uma parte substancial da investigação levada a cabo foi efetuada em conjunto e alguns dos capítulos das duas teses foram redigidos em parceria.

Para concretizar os objetivos definidos no ponto anterior estabeleceu-se uma metodologia de trabalho que envolveu as seguintes etapas principais:

- Pesquisa bibliográfica sobre a geologia da região do Baixo Vouga Lagunar (BVL). Para o efeito, consultaram-se cartas geológicas e publicações;
- Realização de sondagens, recolha de testemunhos de sondagem e tratamento físico das amostras de sedimentos e águas intersticiais;
- Caracterização sedimentológica das amostras de sedimentos (análise granulométrica);
- Medição dos parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica) em sedimentos e águas intersticiais;
- Determinação da composição química das amostras de sedimentos (elementos maiores e traço) e das águas intersticiais (catiões principais e vestigiais) por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado indutivamente (ICP-MS);
- Identificação de associações de diatomáceas em algumas das amostras de sedimentos selecionadas para o efeito;
- Interpretação dos resultados obtidos;
- Redação do documento final.

I.3. Estrutura do trabalho

Para além deste capítulo introdutório e das referências bibliográficas, o presente documento inclui mais 4 capítulos organizados da seguinte forma:

- **Capítulo 2:** Enquadramento regional, que se inicia com o enquadramento geográfico, geomorfológico e geológico da região do Baixo Vouga Lagunar (BVL) e termina com uma breve revisão dos trabalhos que têm vindo a ser desenvolvidos para assegurar uma gestão eficiente do BVL, assim como dos estudos científicos realizados em estuários, lagunas e plataforma continental de Portugal continental;

- **Capítulo 3:** Materiais e métodos, contendo uma descrição detalhada das técnicas e procedimentos analíticos usados na preparação e análise de amostras de sedimentos e águas intersticiais;

- **Capítulo 4:** Apresentação e discussão de resultados, em que se procede à caracterização das amostras de sedimentos e águas intersticiais, com base nos dados obtidos (parâmetros físico-químicos, análises granulométricas, análises químicas, estudo de diatomáceas) e se identificam os mecanismos que controlaram a dinâmica deposicional no setor estudado, recorrendo a diagramas de classificação e de variação;

- **Capítulo 5:** Conclusões, onde se sintetizam as principais conclusões da investigação realizada.

Capítulo II – Enquadramento regional

Neste capítulo faz-se um breve enquadramento geográfico e geomorfológico da região estudada, descrevem-se as principais características geológicas do sector setentrional da Orla Meso-Cenozóica Ocidental e aborda-se, em maior pormenor, a geologia da região do Baixo Vouga Lagunar (BVL). O capítulo termina com uma descrição dos trabalhos prévios realizados no BVL.

II.1. Enquadramento geográfico

A região do Baixo Vouga Lagunar (BVL) localiza-se na zona Centro Litoral de Portugal Continental, na desembocadura do Rio Vouga e faz parte do sistema lagunar da Ria de Aveiro. É abrangida pelas freguesias de Angeja, Cacia, União das freguesias de Beduído e Veiros, União das freguesias de Canelas e Fermelã e Salreu pertencentes aos concelhos de Albergaria-a-Velha, Aveiro e Estarreja (DGT, 2017) (Fig. II.1).

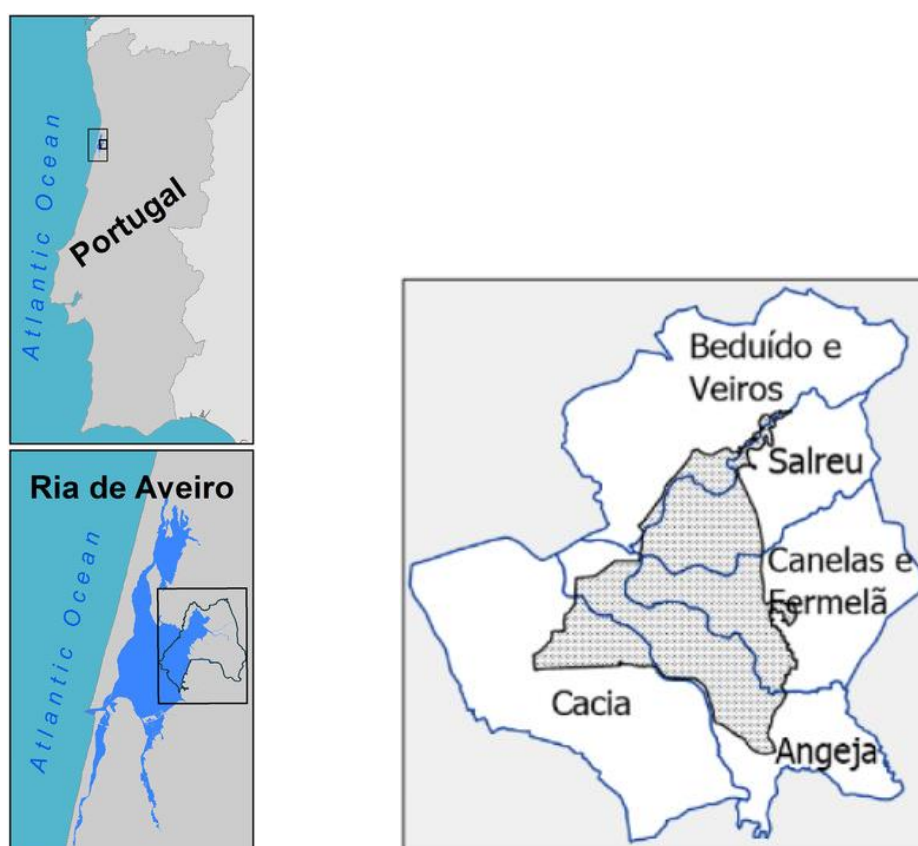


Figura II.1: Localização geográfica da região do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Martínez-López *et al.*, 2019).

Ocupando uma superfície de cerca de 4600 hectares, o BVL está limitado a norte pelo Esteiro de Estarreja, a sul pelo Rio Vouga a jusante de Angeja, a nascente pela EN 109 e, a poente, por um eixo na direção Vilarinho/Esteiro de Estarreja (Fig. II.2).

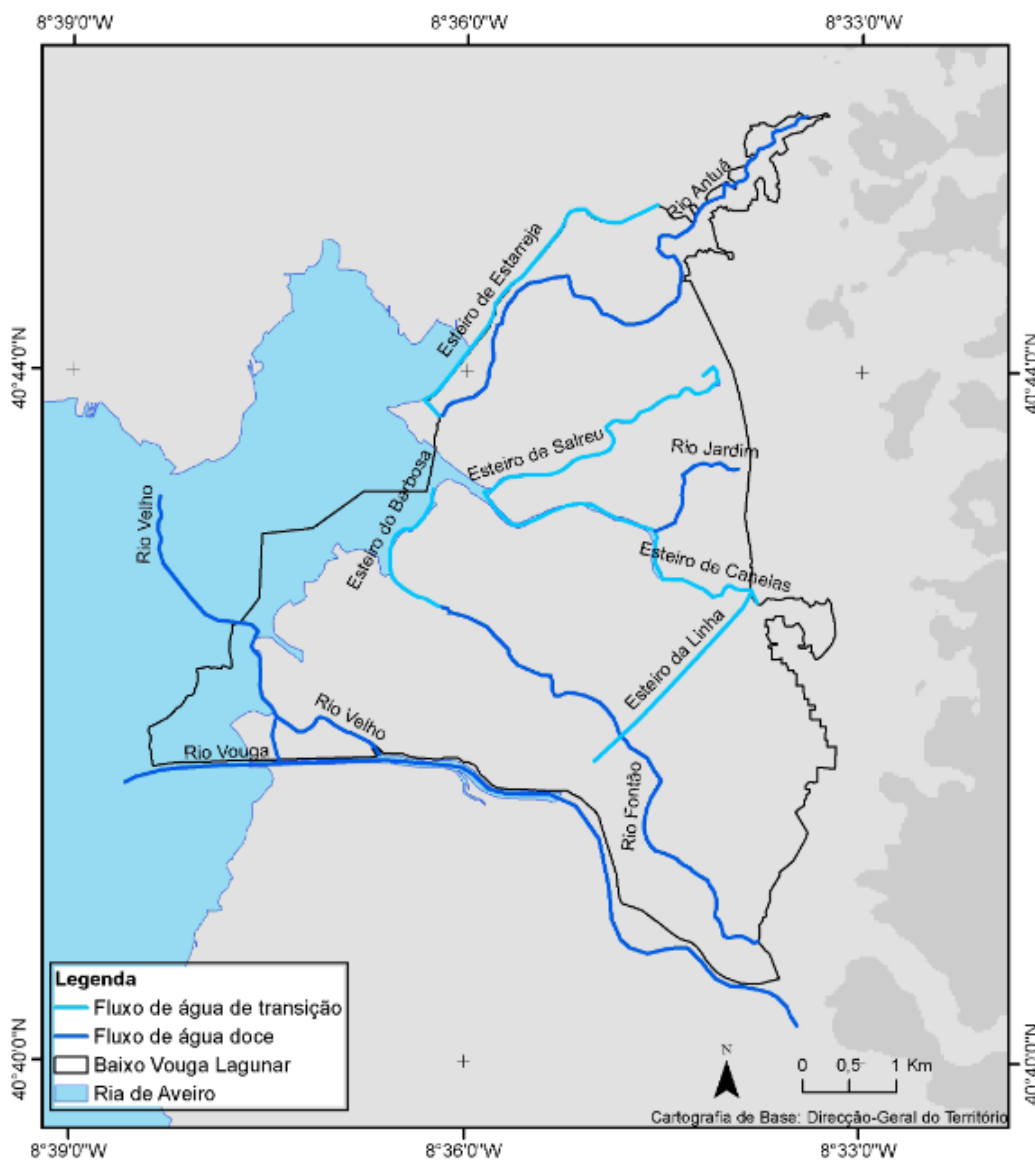


Figura II.2: Limites da região do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Rodrigues *et al.*, 2016).

II.2. Enquadramento geomorfológico

O sistema lagunar da Ria de Aveiro em que se inclui o BVL está integrado numa extensa zona aplanada, de baixa altitude e de grande uniformidade topográfica, que se estende por 45 km ao longo da costa ocidental de Portugal, desde Ovar a Mira. Em

termos geomorfológicos, esta vasta planície costeira está separada do mar por um estreito cordão dunar, paralelo à linha de costa, que a compartimenta em dois domínios:

- a) o domínio interno, protegido da ação dos processos marinhos, constituído pela laguna de Aveiro e a sua complexa rede de ilhas e canais, que comunicam com o mar através de um canal de maré com cerca de 400 metros de largura, aberto em 1808 e mantido artificialmente até à atualidade;
- b) e o domínio externo exposto ao oceano, formado por praias e dunas.

A formação da laguna de Aveiro, por norma impropriamente designada por “Ria de Aveiro”, é relativamente recente (tempos históricos) e está ligada ao estabelecimento de um cordão de areia (restinga), resultante da acumulação de sedimentos marinhos e fluviais, que dificultou a saída das águas do Rio Vouga para o mar.

Com os seus braços sinuosos circundando inúmeras ilhas e ilhotas, a laguna de Aveiro representa um dos mais belos acidentes geográficos da costa portuguesa.

II.3. Formação da Laguna de Aveiro

A evolução morfológica da laguna de Aveiro está documentada em vários registos escritos e trabalhos de cartografia antigos (e.g. Silva, 1875; Loureiro, 1904; Souto, 1923; Neves, 1935; Girão, 1951). Baseando-se nestes trabalhos e noutros mais recentes (e.g. Loura, 1984; Oliveira, 1987; Dias *et al.* 1994; Teixeira, 1994), admite-se atualmente que a formação da laguna se terá iniciado no século X, com o desenvolvimento de uma restinga arenosa enraizada na zona de Espinho, que cresceu de N para S acabando por isolar quase completamente a laguna do oceano Atlântico em meados do século XVIII (e.g. Corrochano, 1997; Dias *et al.*, 2000; Bastos, 2009; Martins, 2011).

Segundo Bastos (2009), o arranque e crescimento desta restinga ficou a dever-se, em grande medida, ao transporte para sul de sedimentos fornecidos pelo rio Douro, mercê da deriva litoral induzida pelas ondas dominantes que provêm do quadrante NW.

Os primeiros registos sobre a evolução do cordão arenoso encontrados em documentos históricos reportam-se ao século X. Nesta altura, o Oceano Atlântico banharia toda a área ocupada pela laguna e a linha de costa estaria situada junto às localidades de Esmoriz, Ovar, Estarreja, Aveiro, Ílhavo, Vagos e Mira, definindo uma baía litoral, com o rio Vouga a desembocar diretamente no oceano (Fig. II.3.A; e.g. Boto, 1997; Diogo, 2004; Bastos, 2009).

Por volta de 1200, a restinga já atingia os areais da praia da Torreira e, no século XV, teria progredido apenas alguns quilómetros, deslocando-se para a frente da localidade de S. Jacinto (Fig. II.3.B, Bastos, 2009).

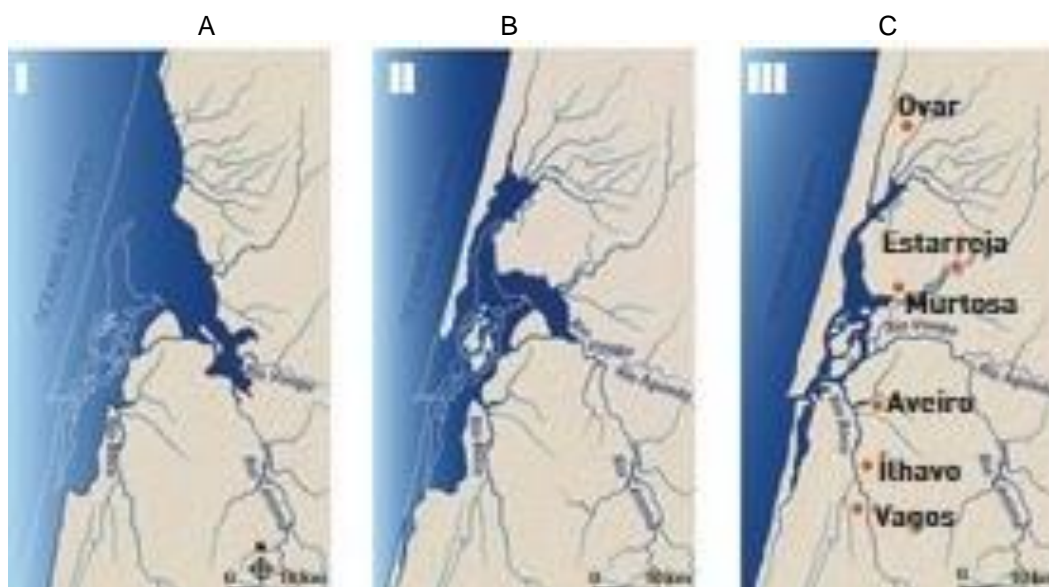


Figura II.3: Evolução do litoral de Aveiro. A - Quando a linha de costa formava uma baía em que desaguava o rio Vouga (antes do séc. X). B - No decurso da fase deltaica e proto-lagunar (séc. XIV). C - Na fase lagunar em que atualmente se encontra (séc. XIX) (adaptado de Oliveira, 1987). <https://sites.google.com/site/relevodolitoral/haff-delta>.

Com o contínuo crescimento da flecha arenosa para sul, a comunicação com o mar tornou-se cada vez mais difícil, fazendo-se por uma única abertura correspondente a uma barra natural, que divagou ao longo do tempo entre os areais da Torreira e as proximidades de Mira (Bastos, 2009).

Desde os finais do século XVI, começou a ser necessário criar embocaduras artificiais para promover a ligação mar – laguna (Bastos, 2009). No entanto, devido à progressão da restinga e ao forte acarreo de sedimentos, o canal de comunicação com o mar era constantemente colmatado e a sua reabertura artificial tendia a fechar-se.

Em meados do século XVIII, o cordão arenoso da restinga atingiu o areal de Mira, completando-se a formação da laguna e, no princípio do século XIX, a costa adquiriu a sua configuração atual, com a abertura artificial do canal da Barra (Fig. II.3.C; Bastos, 2009).

II.4. Enquadramento geológico

Do ponto de vista geológico, o BVL integra-se na Bacia Sedimentar de Aveiro, situada no sector setentrional da Orla Mesocenoica Ocidental. Como se ilustra na

Figura II.4, a Orla Mesocenozoica Ocidental (OMCO) é constituída por sedimentos de idade Mesozoica pertencentes à Bacia Lusitaniana, parcialmente recobertos por depósitos de cobertura de idade Cenozoica, os quais estão representados em grande extensão na chamada Bacia do Baixo Tejo e Sado (Fig. II.4).

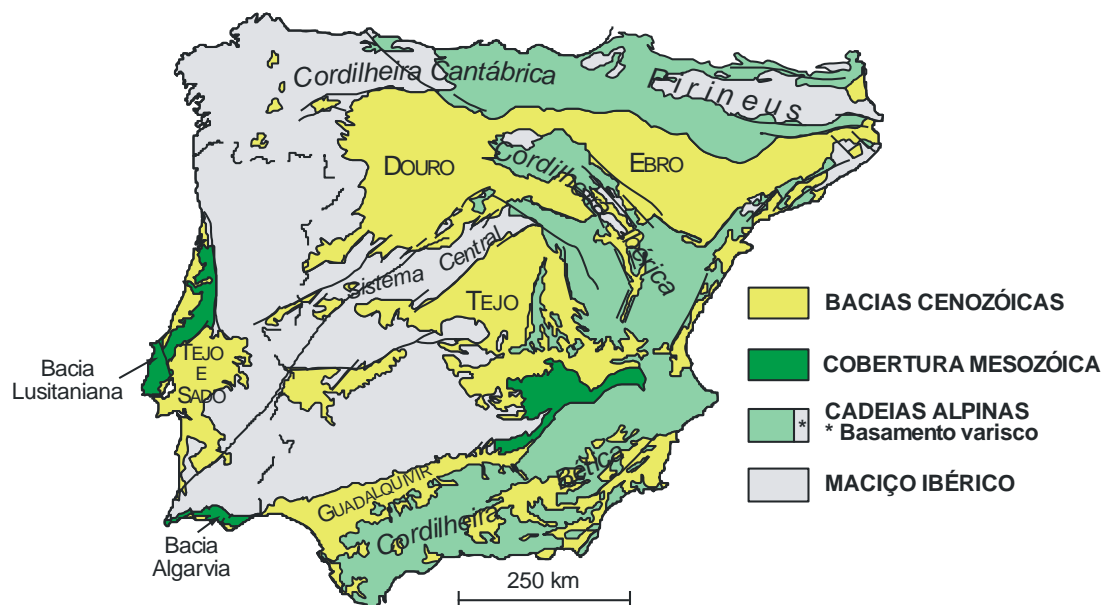


Figura II.4: Grandes unidades geológicas da Península Ibérica (simplificado de Vera *et al.*, 2004 e da Carta Geológica de Portugal, escala 1:500000 por B. Valle Aguado).

A Bacia Lusitaniana corresponde a uma depressão alongada com direção NNE-SSW, cuja origem está relacionada com os primeiros estádios da abertura do Atlântico Norte. É limitada a leste pela falha Porto-Coimbra-Tomar, que a separa das formações mais antigas (precâmbricas e paleozoicas) do Maciço Ibérico, a oeste, por um “horst” materializado atualmente pelos granitos e rochas metamórficas do arquipélago das Berlengas e pela falha da Arrábida, a sul (e.g. Kullberg *et al.*, 2006; 2013).

Com um comprimento de cerca de 300 km e uma largura da ordem dos 150 km, a Bacia Lusitaniana é composta por sedimentos com idades compreendidas entre o Triásico Superior e o Cretácico, que atingem uma espessura máxima de cerca de 5 km (e.g. Ribeiro *et al.*, 1979; Azerêdo *et al.*, 2003).

Segundo Kullberg *et al.* (2006; 2013) e referências aí contidas, desde o início da fragmentação continental da Pangea no Triásico Médio/Superior até à formação de crosta oceânica no final do Cretácico Inferior (Aptiano Superior), a Bacia Lusitaniana foi afetada por quatro episódios de rifting. O estiramento da crosta continental está bem

evidenciado pelas falhas normais que se desenvolveram nesta altura e pela sequência sedimentar acumulada na bacia.

Ao regime distensivo que caracterizou as primeiras fases de estruturação da Bacia Lusitaniana até ao Aptiano Superior, sucedeu-se um regime duradouro de levantamento e erosão, embora o registo de regimes tectónicos compressivos ativos, com reativação de falhas importantes tenha ocorrido principalmente no Miocénico no contexto da orogenia alpina (Ribeiro *et al.*, 1990).

Em termos sedimentares, a evolução paleogeográfica pós-rift da Bacia Lusitaniana é marcada por duas grandes etapas de enchimento, separadas entre si por uma descontinuidade com expressão à escala bacinal. A primeira destas etapas está centrada no corpo carbonatado do Albiano-Cenomaniano-Turoniano da Estremadura e Beira Litoral, com maior expressão nas regiões de Lisboa-Sintra-Ericeira, Nazaré-Leiria-Ourém e Baixo Mondego (e.g. Kullberg *et al.*, 2006; 2013). A segunda etapa de enchimento abrange o Campaniano e o Maastrichtiano e restringe-se ao setor setentrional da bacia, em particular às regiões do Baixo Mondego e Aveiro (e.g. Kullberg *et al.*, 2006; 2013).

Durante o ciclo alpino, a Península Ibérica foi afetada por dois eventos compressivos importantes: a compressão Pirenaica e a compressão Bética, de idades Cretácico terminal-Paleogénico e Miocénico, respetivamente (e.g. Kullberg *et al.*, 2006; 2013). Estes eventos compressivos foram inicialmente provocados pela rotação sinistrógrica da Península devido à abertura do Golfo da Gasconha e, mais tarde, pela convergência entre a África e a Eurásia. No final do Cretácico e durante o Paleogénico, a convergência entre a África e a Eurásia ocorreu segundo uma direção N-S a NNE-SSW, produzindo no interior da placa Ibérica, regimes distensivos secundários responsáveis pela formação de “grabens” com aquela orientação, como é o caso da Bacia do Baixo Tejo e Sado (e.g. Kullberg *et al.*, 2006; 2013). A direção de convergência rodou para NNW-SSE no Miocénico, sendo desta época as estruturas de inversão tectónica mais evidentes da Bacia Lusitaniana (e.g. Kullberg *et al.*, 2006; 2013).

II.5. Geologia da região do Baixo Vouga Lagunar

Como se pode observar na Figura II.5, a região do Baixo Vouga Lagunar (BVL) situa-se numa área predominantemente composta por formações sedimentares de idade Quaternária (Q^1 e Q^2), que assentam, a leste, sobre uma unidade de rochas metamórficas de idade neoproterozóica (NP^1 e NP^2), pertencente à Zona Ossa-Morena

(ZOM) do Maciço Ibérico. Mais para o interior, os materiais desta faixa metamórfica contactam com diferentes formações de outra das grandes unidades geotectónicas do soco Varisco - a Zona Centro Ibérica (ZCI) (NP_{ϵ} - Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico; O_a – Ordovícico e γ^{III} , γ^I_a , γ_z - intrusões graníticas), através de uma importante zona de cisalhamento de escala crustal (cisalhamento Porto-Tomar) (Fig. II.5).

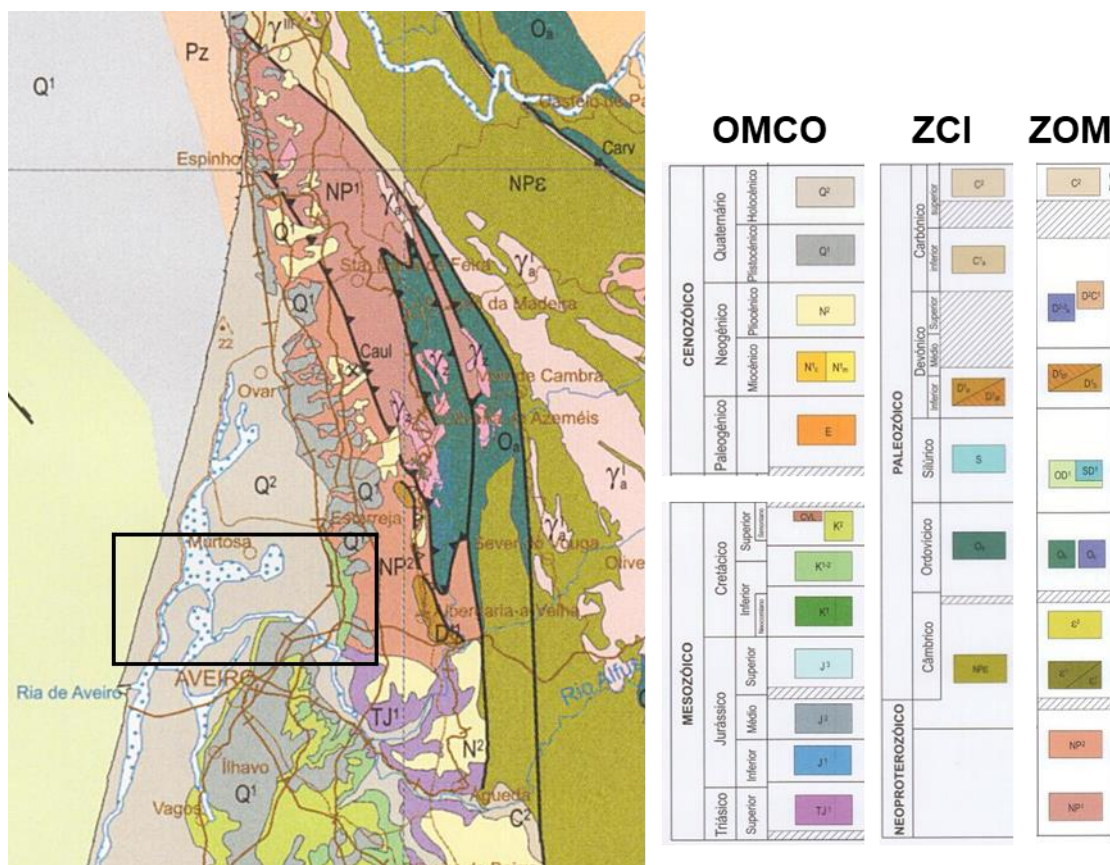


Figura II.5: Extrato da Carta Geológica de Portugal à escala 1:1000000 (edição 2010, LNEG-LGM, Lisboa) mostrando a geologia da região de Aveiro. OMCO – Orla Mesocenozóica Ocidental; ZCI – Zona Centro Ibérica; ZOM – Zona de Ossa Morena. A área em estudo está assinalada por um retângulo preto.

Na zona enquadrante do BVL afloram ainda sedimentos do Cretácico (K^{1-2} e K^2) e do Triásico (TJ^1) da Bacia Lusitaniana (Fig. II.5). Com base na informação constante na notícia explicativa da folha 16-A (Aveiro) da Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50.000 da autoria de Teixeira e Zbyszewski (1976), elaborou-se um mapa geológico síntese para a região do BVL em suporte ARCGIS, que se apresenta na Figura II.6. Descrevem-se em seguida as principais características das unidades geológicas representadas no setor em estudo.

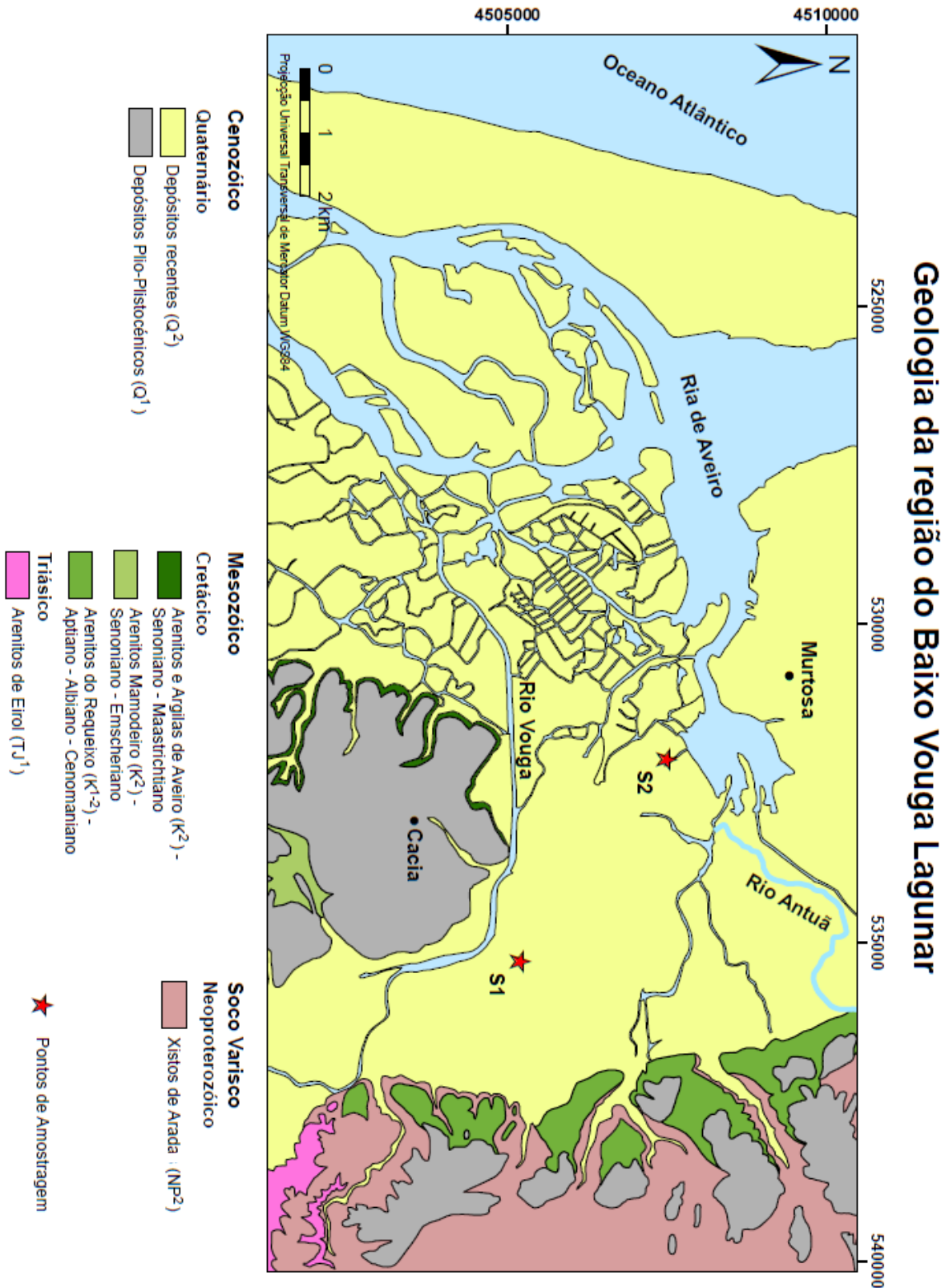


Figura II.6: Carta geológica simplificada da área em estudo mostrando a localização dos pontos de amostragem.

II.5.1 Quaternário (Q¹ e Q²)

Os depósitos sedimentares de idade quaternária compreendem dois subconjuntos: (1) níveis de terraços e praias antigas de idade Plio-Plistocénica (Q¹), que ocupam uma área relativamente extensa a este e a sul do BVL e (2) aluviões atuais, areias de praia e areias eólicas do Holocénico (Q²), que constituem todo o cordão dunar que margina a laguna de Aveiro, estendendo-se até cerca de 15 km para o interior da linha de costa (Figs. II.5 e II.6).

Segundo Almeida *et al.* (2000), os níveis de praia pliocénicos mostram uma composição muito grosseira (conglomerática a arenosa), com calhaus mais ou menos rolados e frequentes intercalações argilosas, enquanto os terraços fluviais costumam apresentar granulometria mais fina.

Já os depósitos de base do Quaternário estão representados por uma sequência granodecrescente, muito grosseira na base, onde ocorrem, frequentemente, clastos de xistos, granitos, metagrauvaques e liditos de grandes dimensões (> 20 cm), transitando na parte superior, a areões e areias, progressivamente mais finos e argilosos. A sequência termina com uma ou duas camadas de lodos orgânicos, com conchas ou restos vegetais (Almeida *et al.*, 2000).

Por fim, o manto arenoso dunar (Q²) que recobre as formações anteriores é constituído por areias finas, limpas, muito bem calibradas, em que a fração silto-argilosa não excede, em geral, 10%. Em quase toda a região, identifica-se um horizonte ferro-húmico associado à zona de variação do nível freático, que é formado por precipitados de óxidos e hidróxidos de ferro, agregando as partículas arenosas e origina uma couraça dura, com aspeto laterítico (Almeida *et al.*, 2000).

II.5.2. Cretácico (K² e K¹⁻²)

Na região de Aveiro, os sedimentos cretácicos repartem-se por três sequências principais: os “Arenitos e Argilas de Aveiro” do Senoniano-Maestrichtiano (K²), os “Arenitos do Mamodeiro” do Senoniano-Emscheriano (K²) e os “Arenitos do Requeixo” do Aptiano-Albiano-Cenomaniano (K¹⁻²) (Figs. II.5 e II.6).

De acordo com Teixeira & Zbyszewski (1976), os Arenitos e Argilas de Aveiro correspondem a uma série fluvio-marinha, compreendendo uma alternância de arenitos margosos e argilas, que está, em grande parte, coberta por depósitos modernos. A sequência pode ser observada nos vales das numerosas linhas de água que a sulcam ou nos barreiros onde estas rochas são exploradas para a indústria cerâmica.

Os “Arenitos do Mamodeiro” ocorrem a sul da zona de estudo. Fazem parte de uma espessa sequência de arenitos claros, de origem aparentemente continental, contendo intercalações de argila e de alguns leitos conglomeráticos (Teixeira e Zbyszewski, 1976).

Os “Arenitos do Requeixo” afloram entre Fermentelos, Azurva, Taboeira e Salreu e têm alguns desenvolvimentos na região de Requeixo (Teixeira e Zbyszewski, 1976). Esta unidade cretácica é constituída por arenitos, ora muito grosseiros, ora finos, por vezes argilosos, evidenciando tendência granodecrescente. A fração argilosa é predominante caulínica, o que lhes confere uma tonalidade esbranquiçada.

II.5.3. Triásico Superior (TJ¹)

Esta unidade, conhecida localmente por “Arenitos de Eirol” começa a aflorar a sul da ribeira do Fontão e na margem direita do Rio Vouga, desde Angeja a Frossos, seguindo para São João de Loure e continuando até à localidade de Eirol que lhe deu o nome. É constituída na base por conglomerados poligénicos com uma forte tonalidade avermelhada, contendo, por vezes, clastos de grandes dimensões de quartzo, quartzito e, pontualmente, de granito porfiróide. Aos conglomerados sobrepõem-se bancadas areníticas, quase sempre com lentículas de calhaus mal rolados, que se tornam progressivamente mais finas (siltíticas e argilíticas) com uma estratificação mais regular para o topo, como pode observar-se em Eirol e Requeixo.

II.5.4. Neoproterozóico (NP²) – Xistos de Arada

A formação mais antiga da região, de idade Ediacarana (Neoproterozoico terminal), ocorre ao longo de uma faixa muito estreita na periferia oriental da área em estudo (Figs. II.5 e II.6), desde a Ribeira do Fontão, em Angeja, até à passagem do Rio Antuã em Salreu.

Esta sequência, cartografada na folha 16-A (Aveiro) da Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50.000 como “Xistos de Arada” é atualmente interpretada como um prolongamento dos terrenos precâmbrios da Zona de Ossa Morena (ZOM) (LNEG-LGM, 2010; Fig. II.5). A oeste, a formação Xistos de Arada compreende essencialmente metapelitos escuros, muito finos, de baixo grau metamórfico, orientados na direção NNW-SSE, recobertos, em grande parte, por depósitos detríticos do Triásico, do Cretácico e do Cenozoico, enquanto, mais a este, é constituída por micaxistos polimetamórficos, com porfiroblastos de biotite, granada e estauroлите.

II.6. Solos da região do Baixo Vouga Lagunar (BVL)

Segundo a classificação portuguesa do Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário (SROA) (Cardoso, 1965), os solos do BVL repartem-se por três categorias principais: a) aluviossolos modernos; b) solos halomórficos e c) solos hidromórficos (Tabela II.1), cuja distribuição está representada no mapa da Figura II.7.

Tabela II.1: Classificação de solos do BVL (de acordo com a classificação do SROA).

Classificação de solos	Solos incipientes	Aluviossolos modernos	Não calcários	Textura ligeira	Húmicos	Alu
				Textura mediana		Au
				Não húmicos		A
						As
Solos Halomórficos	Salinidade moderada		Aluviões, não calcários	Textura mediana	-	As
	Salinidade elevada				-	Ass
Solos Hidromórficos	Para-aluviossolo		Aluviões ou colúviais	Textura mediana	-	Ca

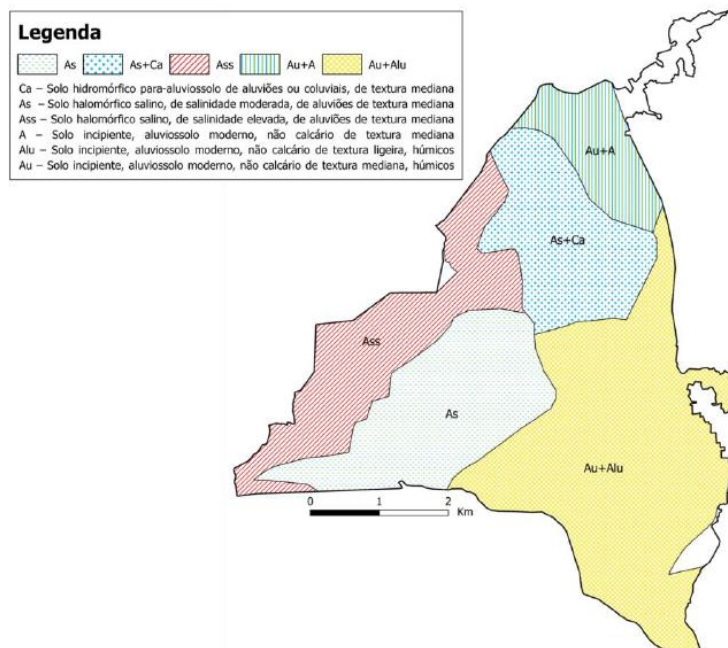


Figura II.7: Mapa esquemático mostrando a distribuição dos diferentes tipos de solos no BVL, adaptada de Andersen 2001- EIA (extraído de Melo, 2018).

Os aluviossolos modernos correspondem a solos incipientes (em formação), não hidromórficos, sem horizontes genéticos claramente diferenciados, que terão evoluído a partir de material sedimentar relativamente recente, de origem predominantemente fluvial, ainda que a sua deposição possa ter ocorrido em ambiente estuarino (Rogado e Perdigo 1986, citado por Andresen & Curado, 2001).

No sistema de classificação do SROA, os aluviossolos modernos incluem três subgrupos: a) aluviossolos não calcários, b) aluviossolos calcários e c) aluviossolos não calcários húmicos, que podem, por sua vez, ser divididos em várias famílias com base na sua textura (ligeira, mediana ou pesada).

Como se pode observar no mapa da Fig. II.7, os aluviossolos não calcários húmicos de textura mediana (Au), ou ligeira (Alu) ocupam uma extensa área na parte sudeste do BVL, abrangendo as zonas de Angeja, Fermelã, parte da zona do Rio das Mós e de Canelas e uma pequena área em Salreu. Já ao longo do limite norte do BVL, entre as zonas de Salreu e do Beduído, dominam os aluviossolos não calcários húmicos e não húmicos de textura mediana (Au + A) (Fig. II.7).

Os solos halomórficos apresentam como característica distintiva as suas elevadas quantidades em sais solúveis e/ou altos teores em sódio de troca nos complexos de adsorção e podem ser agrupados em dois conjuntos, dependendo dos seus conteúdos em cloreto de sódio: a) solos halomórficos de salinidade moderada (As), com $\text{NaCl} < 0,2$ e b) solos halomórficos de salinidade elevada (Ass), com valores de $\text{NaCl} > 0,2$ (Cardoso, 1965; in EIA, 2001).

No BVL, os solos halomórficos com salinidade moderada (As) ou elevada (Ass) têm, em geral, textura mediana. Os primeiros (As) ocorrem no setor sudoeste do BVL, ao longo da margem direita do rio Vouga e em parte dos perímetros de Rio de Mós e de Canelas, enquanto os segundos (Ass) constituem uma mancha alongada no bordo ocidental do BVL (Fig. II.7).

Por fim, os solos hidromórficos são solos que sofrem encharcamentos, temporários ou permanentes, o que potencia intensos fenómenos de redução nos perfis (Cardoso, 1965). A sua permeabilidade varia de moderada a fraca (ou mesmo nula) nos níveis argilosos e maciços. No BVL, estes solos (Ca) estão sujeitos a prolongados períodos de encharcamento, apresentam textura mediana, alguma acidez, raras concreções de ferro-manganês e abundantes rizoconcreções (Rogado, 1985). Ocorrem nas zonas de Salreu e Beduído, em associação com solos halomórficos de salinidade moderada (As + Ca; Fig. II.7).

II.7. Hidrologia e hidrogeologia

O BVL está inserido na Bacia Hidrográfica do rio Vouga. A bacia não apresenta a configuração dita “normal” (com um rio principal bem diferenciado e respetivos afluentes), pois é constituída por um conjunto de rios que desaguam muito perto da foz

do Vouga numa laguna que comunica com o mar - a Ria de Aveiro e por uma densa rede de canais mareais e de delta relacionados com a mesma laguna (APA, 2016; Melo 2018).

Dos cursos de água que atravessam o BVL, os mais importantes são os rios Vouga e Antuã e, com menor relevância, os rios Fontão e Jardim e algumas ribeiras. Para além desta rede primária de drenagem natural, há a sublinhar a influência dos esteiros de Estarreja, Salreu, Canelas, Barbosa e da Linha no padrão de drenagem do BVL (Fig. II.2).

Em termos hidrogeológicos, as formações de idade quaternária representam, na zona de estudo, o principal sistema aquífero, designado por Sistema Quaternário de Aveiro, que inclui três unidades: a) um aquífero freático instalado em depósitos do Pliocénico, de interesse reduzido devido à sua fraca permeabilidade, b) um aquífero, em grande parte confinado ou semi-confinado, relacionado com as formações de base do Quaternário e c) um aquífero freático superficial constituído essencialmente por dunas e aluviões modernos (Almeida *et al.*, 2000).

Os níveis piezométricos, quer o da base do Quaternário, quer o freático superficial encontram-se a reduzida profundidade, com amplitudes sazonais entre 1 a 3 metros entre o período seco e a estação chuvosa (e.g. Melo, 2018).

A interligação entre vários fatores, entre os quais se realçam a reduzida profundidade do nível freático, a morfologia aplanada da região, a sua litologia predominantemente arenosa e a permeabilidade dos terrenos, faz com que o BVL seja um sistema com uma capacidade muito limitada de atenuação dos contaminantes, tornando-o, por isso, extremamente vulnerável a episódios de contaminação (Melo, 2018).

II.8. Trabalhos Prévios

Sumarizam-se, em seguida, alguns dos trabalhos que têm vindo a ser desenvolvidos para assegurar uma gestão eficiente do BVL e minimizar os impactos ambientais negativos neste sistema lagunar.

Com efeito, a intrusão de água salgada e conseqüente degradação dos solos, em conjunto com o acelerado crescimento populacional, a forte industrialização, o uso de fertilizantes na agricultura e a exploração dos recursos estuarinos são dos fatores que mais têm contribuído para deteriorar a qualidade ambiental do BVL. Entre as

inúmeras tentativas feitas para proteger o BVL merecem particular referência as seguintes (extraído de Melo, 2018):

1972: criação do “Projeto de Desenvolvimento Agrícola do Vouga (PDAV)” pela Comissão de Planeamento da Região Centro. Este projeto, com mais de quatro décadas de existência, visa o aproveitamento agrícola do rio Vouga;

1975: elaboração do plano geral do “Aproveitamento Hidráulico da Bacia do Vouga”, que veio a ser implementado pela empresa COBA - Consultores de Engenharia e Ambiente, SA, numa área com cerca de 12000m²;

1984: criação do Gabinete de Estudos do Baixo Vouga. Data da mesma altura o “Esquema Geral do Aproveitamento do Baixo Vouga Lagunar” que contemplou obras de drenagem e construção de redes viárias e de rega, associadas a projetos de reestruturação fundiária para impedir a fragmentação e dispersão da propriedade, fomentando, assim, um melhor aproveitamento das potencialidades agrícolas da região;

1986: apresentação do “Estudo Complementar do Plano Integrado de Desenvolvimento do Baixo Vouga Lagunar”, em que dos 10 blocos delimitados na região do Baixo Vouga, se considera o bloco do Baixo Vouga Lagunar como prioritário;

1988: solicitação de um “Estudo de Impacte Ambiental e Socioeconómico do Projeto de Desenvolvimento Agrícola do Baixo Vouga Lagunar” à Universidade de Aveiro, que veio a ser apresentado em 1989. Na sequência deste estudo, a empresa COBA apresenta, em 1991, o “Anteprojecto de Desenvolvimento do Baixo Vouga Lagunar – 1ª Fase” e, em 1992, o “Projeto de Execução do Dique de Proteção Contra as Marés (Estudos 2ª Fase)”;

1995: início dos trabalhos de construção do troço médio do dique de proteção contra as marés, com cerca de 4 km de extensão (entre o rio Velho e a foz do rio Antuã). Os trabalhos decorreram até junho de 1999, tendo a obra vindo a ser objeto de queixa contra o Estado Português na Comissão Europeia. No seguimento da queixa apresentada, a Comissão Europeia considerou que o Estado Português estava em incumprimento por infração da Diretiva de Avaliação de Impacte Ambiental (AIA), Diretiva Aves e Diretiva Habitats;

2000: conclusão do “Anteprojecto dos sistemas primários de defesa e drenagem do Baixo Vouga Lagunar” pelo ex-Instituto de Hidráulica, Engenharia Rural e Ambiente (IHERA) e solicitação de um novo “Estudo de Impacte Ambiental (EIA)” à Universidade de Aveiro;

2001: conclusão do “Estudo de Impacte Ambiental (EIA)” realizado pela Universidade de Aveiro. No âmbito deste estudo, identifica-se a intrusão da água salgada como sendo um dos problemas de maior gravidade no BVL e recomenda-se que a situação de referência em vigor seja alterada, porque conduzirá ao abandono dos campos pelos agricultores. Apoiando-se nos dados obtidos e em modelo matemáticos, o EIA de 2001 refere que as dragagens e as obras do Porto de Aveiro têm tido efeitos nefastos significativos, nomeadamente no aumento da intrusão da água salgada nos campos agrícolas do BVL.

2002: aprovação da Declaração de Impacte Ambiental (DIA), sob condição que as medidas mitigadoras e de monitorização propostas no EIA sejam cumpridas;

2008: publicação pelo Instituto do Ambiente e Desenvolvimento da Universidade de Aveiro (IDAD) de um relatório sobre os Programas de Monitorização da Fauna e da Flora, com base em estudos realizados entre 2004 e 2007 a pedido da Direção Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural. No mesmo ano, também é publicado o Plano de Monitorização da Água do BVL pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento da UA e pela Escola Superior Agrária de Coimbra;

2011: publicação de notícia no Diário de Notícias anunciando a limpeza do canal e a recuperação e estabilização das margens do esteiro de Estarreja, numa primeira fase, e a intervenção nos cais de Canelas e de Salreu, numa segunda fase, ambas no âmbito do programa Polis Litoral Ria de Aveiro;

2012: aprovação (por unanimidade) na Assembleia da República de duas resoluções no sentido de se usarem verbas comunitárias para terminar as obras dos troços em falta do dique de proteção contra as marés;

2014: publicação de uma nota informativa da Câmara Municipal de Estarreja, dando conta que a proteção primária na margem Norte do Esteiro de Canelas, na zona de confluência deste com o Esteiro de Salreu, havia cedido devido ao mau tempo, abrindo um rombo de dimensões consideráveis;

2016: reparação dos estragos causados pelas inundações de janeiro e fevereiro de 2016 nas margens do rio Antuã e nos esteiros de Canelas e Salreu pela CM de Estarreja. Nesse mesmo ano, a Comunidade Intermunicipal da Região de Aveiro (CIRA) abre um concurso público internacional para fechar o dique do Baixo Vouga;

2017: adjudicação pela CIRA à empresa COBA de uma prestação de serviços para “Elaboração do Projeto de Execução do Sistema Primário de Defesa do Baixo Vouga Lagunar”. Na mesma data foi submetida a candidatura do projeto “Sistema

Primário de Defesa do Baixo Vouga Lagunar” ao Programa de Desenvolvimento Rural, PDR 2020 (PDR2020-343-032710), com apreciação positiva em agosto. De acordo com a Comunidade Intermunicipal da Região de Aveiro (2017), os principais aspetos que constituem a motivação e justificam o projeto são o controlo de inundações e encharcamento dos terrenos; o controlo da salinização e acidificação do solo; a garantia de acessibilidades e o não abandono dos campos agrícolas pelos agricultores.

Num plano mais geral, cabe mencionar ainda que, para minorar alguns dos problemas ambientais (poluição/contaminação e assoreamento) com efeitos nefastos nos estuários, Portugal aprovou legislação mais rigorosa, de que são exemplo a Lei nº 58/2005, os Decretos-Lei nº 74/90, 236/98, 226-A/2007 e 127/2013 e as Portarias nº 429/99 e 1450/2007.

Por outro lado, são também dignos de nota os numerosos trabalhos de investigação científica que, desde o início da década de 1980, têm vindo a ser realizados em estuários, lagunas e plataforma continental do país para avaliar a contaminação por metais vestigiais e a influência antrópica.

A título de exemplo, citam-se os trabalhos desenvolvidos por:

- Quevauviller *et al.* (1989); Cortesão & Vale (1995); Caçador *et al.* (1996; 2000); Morales (1997); Araújo *et al.* (1998); Pimentel & Costa (1998); Vale *et al.* (1998 a-b); Freire (1999); Freitas *et al.* (1999; 2008); Caeiro *et al.* (2005); Canário *et al.* (2005); Moreno *et al.* (2005); Moreira (2006); Sousa (2006); Ferreira (2007); Reboreda & Caçador (2007); Cardoso (2008); Vale *et al.* (2008); Reis *et al.* (2009); Caçador & Duarte (2011); Valença *et al.* (2012); González-Vila *et al.* (2013); Mil-Homens *et al.* (2013; 2014) e Moreira (2015) em regiões estuarinas e lagunares de Portugal;

- Araújo *et al.* (2002), Corredeira *et al.* (2008) e Mil-Homens *et al.* (2008) na plataforma continental e zonas costeiras;

- Pastorinho *et al.* (2010) nos canais da Ria de Aveiro.

Embora em menor número, são de destacar também pela sua relevância os estudos sobre as implicações das alterações climáticas e subidas do nível do mar em Portugal continental da autoria de Psuty & Moreira (2000); Andrade *et al.* (2006), Ferreira *et al.* (2008), Brito (2009), Sampath *et al.* (2011), Rilo *et al.* (2013) e Silva (2013).

Capítulo III – Materiais e métodos

Neste capítulo, descrevem-se os procedimentos de amostragem e os métodos analíticos usados neste trabalho. Por uma questão de metodologia, subdividiu-se o capítulo em quatro partes: (a) amostragem; (b) preparação dos testemunhos das sondagens em laboratório; (b) tratamento e análise das amostras de águas intersticiais e (c) tratamento e análise das amostras de sedimentos.

III.1. Amostragem

O trabalho de campo foi realizado em janeiro de 2020 e envolveu três saídas de campo: a primeira para reconhecimento geológico da região e as duas últimas para colheita de amostras. Para obter as amostras de sedimentos efetuaram-se duas sondagens (S1 e S2) em pontos diferentes da região do Baixo Vouga Lagunar (BVL) (Fig. II.6). A sondagem S1 foi feita num ponto situado a NE de Cacia, num campo agrícola marginado pela linha férrea que liga Aveiro ao Porto, enquanto a sondagem S2 incidiu num ponto localizado a NW do primeiro, ao lado de um dique de proteção contra as marés.

Ambas as sondagens foram realizadas pela empresa G.S.G. - Gabinete de Serviços Geotécnicos, Lda, usando um equipamento de marca *Apafor 30D* (30 cv), equipado com amostrador do tipo T2-76 mm e tubos de revestimento de 84/ 77 mm (diâmetro externo / interno, respetivamente) de modo a garantir a estabilidade do furo. Trata-se de um equipamento de pequenas dimensões e muito versátil, que permite executar sondagens à rotação com carotagem em solo e rocha até profundidades da ordem dos 25 metros (Fig. III.1a-b).

A intercalação de uma camada de areia na coluna sedimentar criou algumas dificuldades durante a perfuração, dificultando a recuperação do material, o que foi contornado através da introdução de uma aranha dentro do caroteador para impedir que o sedimento saísse depois de entrar no tubo.

A recolha dos testemunhos de sondagem foi feita para tubos com diâmetros diferentes (transparentes e cinzentos), sendo os de menor diâmetro (cinzentos) utilizados apenas para as amostras menos coesas (Figs. III.1 c-d).



Figura III.1: Amostragem. (a) e (b) Equipamento de sondagem; (c) e (d) tubos de recolha de sedimentos

As duas sondagens foram efetuadas até a uma profundidade de 12 metros, apresentando-se na Tabela III.1 a distribuição das amostras e as suas características principais.

Devido ao seu maior grau de compactação, os sedimentos mais finos, recolhidos nos tubos transparentes preservam melhor a sequência deposicional, contrariamente ao que se observou nas amostras de granulometria mais grosseira, recolhidas nos tubos cinzentos (mais estreitos) onde poderá ter ocorrido alguma mistura de amostra. Após a colheita, os tubos ou sacos foram fechados nas extremidades e etiquetados com a referência da sondagem, bem como a profundidade da recolha de cada tubo/saco.

Terminadas as sondagens, transportaram-se os testemunhos de sondagem para o Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e introduzidos numa arca

frigorífica para congelar, de modo a preservar as amostras e evitar a perda das águas intersticiais.

Tabela III.1: Descrição do tipo de tubos e a profundidade a que foram utilizados para a recolha das amostras na sondagem S1 e S2.

Profundidade	S1	S2
0.0-1.5 m	Amostra recolhida para tubos transparentes (material mais coeso)	0.0-1.0 m - aterro (saibro e pedras 1.0-6.0 m - Amostra recolhida para tubos transparentes (material mais coeso)
1.5-3.0 m		
3.0-4.5 m		
4.5-6.0 m	Amostra recolhida para tubos cinzentos (material menos coeso)	Não foi possível colher amostra
6-7.5 m		
7.5-9.0 m		
9.0-10.5 m	Amostra recolhida para um saco (muito pouca amostra)	Amostra recolhida para tubos cinzentos (material menos coeso)
10.5-12m	10.50-11.1m amostra recolhida para tubos cinzentos (material menos coeso)	
	11.1-12 m amostra recolhida para o saco (muito pouca amostra)	

III.2. Preparação dos testemunhos de sondagens no laboratório

No laboratório, cortaram-se os tubos de amostragem, ainda congelados, com uma rebarbadora em tarolos com 10 cm de comprimento (tubos transparentes) e 12 cm ou 15 cm de comprimento (no caso dos tubos cinzentos) (Fig. III.2).

Depois de cortadas, introduziram-se as amostras em sacos de plástico, devidamente etiquetados, com a referência da sondagem, o número de amostra (S2-1; S2-2; S2-3...) e o intervalo de profundidade a que correspondiam, tendo o cuidado de anotar também o topo e a base desses intervalos (Fig. III.2).



Figura III.2: Corte dos testemunhos de sondagem. (a) Rebarbadora (b) Tarolos

III.3. Tratamento e análise das amostras de água intersticial

O tratamento e análise das amostras de águas intersticiais envolveu as seguintes fases: (1) recolha de água intersticial do sedimento; (2) medição dos parâmetros físico-químicos; (3) determinação das concentrações das espécies catiónicas por ICP-MS.

III.3.1. Recolha de água intersticial do sedimento

As amostras de água intersticial foram extraídas logo após a amostra de sedimento ter descongelado, usando um amostrador *Rhizon* (*Rhizon samplers*) e uma seringa previamente lavada. Para o efeito, introduziu-se o amostrador no sedimento, encaixou-se a seringa no amostrador e abriu-se a seringa, criando uma pressão que permite que a água intersticial seja sugada pelo amostrador e entre na seringa. Depois de encher a seringa, recolheu-se a água para tubos de 50 ml.

Devido ao número limitado de amostradores *Rhizon* e seringas, lavaram-se os amostradores *Rhizon* e as seringas numa solução de água destilada com ácido nítrico (HNO_3) e passaram-se novamente por água MilliQ ultrapura, para evitar que as amostras seguintes fossem contaminadas (Fig. III.3 a-b).

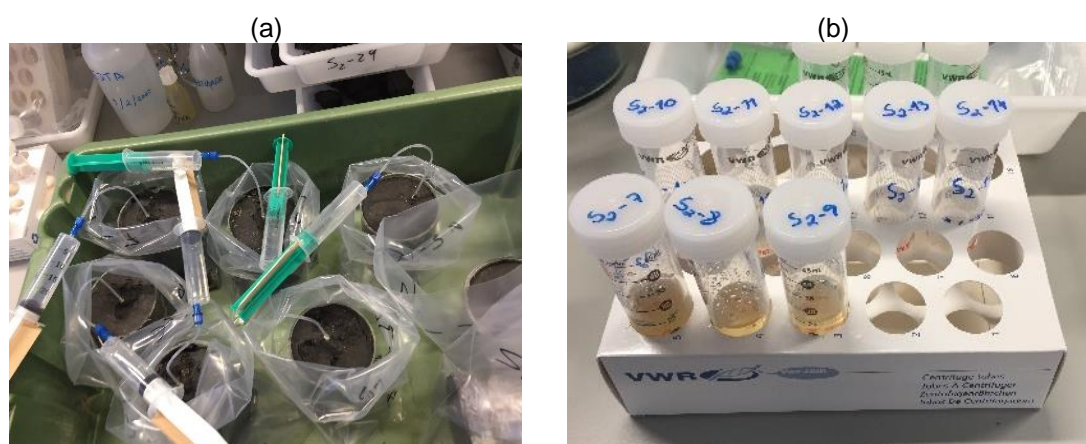


Figura III.3: Extração de água intersticial. (a) Amostradores Rhizon e seringas (b) Amostras de águas intersticiais

III.3.2. Medição dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica) foram medidos no laboratório com um equipamento digital portátil de marca *HANNA Instruments*[®] *HI9025* para o pH e *HANNA Instruments*[®] *HI9835* para a condutividade elétrica (Fig. III.4 a-b). Antes de iniciar a medição, procedeu-se à calibração dos instrumentos. Os valores obtidos foram anotados no livro de campo.

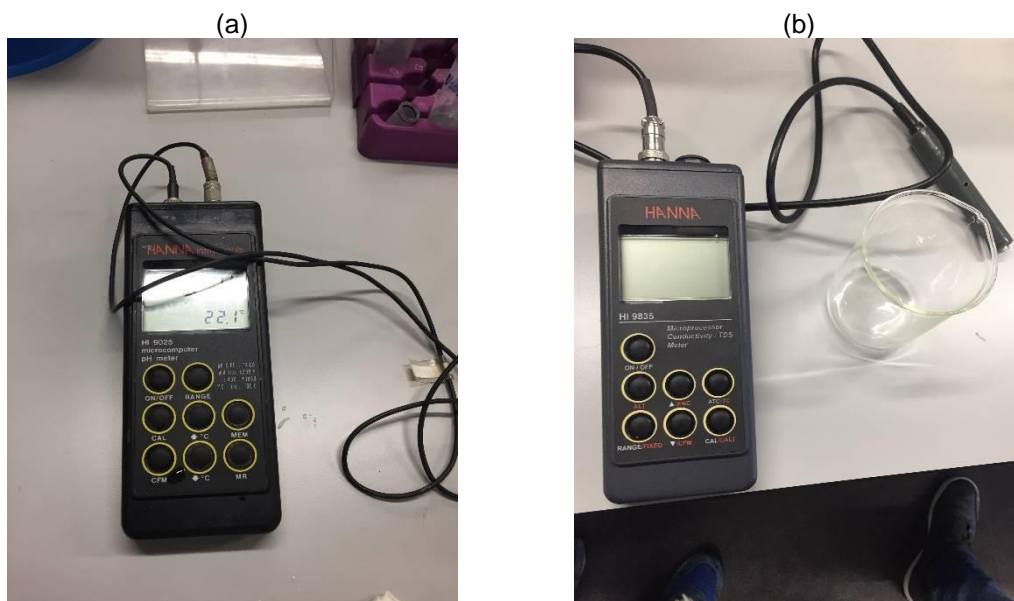


Figura III.4: Medição de parâmetros físico-químicos. (a) Medidor paramétrico de pH (b) Medidor paramétrico de condutividade elétrica

III.3.3. Análise de cátions por ICP-MS

A determinação dos teores dos principais cátions e elementos traço nas águas intersticiais foi efetuada por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado indutivamente (ICP-MS) no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro recorrendo a um equipamento da marca *Agilent Technologies 7700 Series* (Fig. III.5).

Para o efeito, injetaram-se as amostras de água no equipamento (após terem sido previamente acidificadas a $\text{pH} < 2$ com uma solução de ácido nítrico HNO_3) e efetuaram-se as leituras. As amostras com condutividade elétrica superior ao aceitável para leituras no equipamento foram diluídas previamente.



Figura III.5: Espectrómetro de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

III.4. Tratamento e análise das amostras de sedimentos

O tratamento e análise das amostras de sedimentos envolveu as seguintes etapas: (1) preparação física das amostras de sedimentos; (2) análise granulométrica; (3) determinação da densidade; (4) medição dos parâmetros físico-químicos; (5) determinação do teor em matéria orgânica; (6) moagem; (7) ataque e digestão química; (8) determinação das concentrações das espécies catiónicas por ICP-MS; (9) tratamento e análise de amostras biológicas.

III.4.1. Preparação física das amostras de sedimentos

A preparação física das amostras de sedimentos foi efetuada no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e compreendeu as seguintes fase:

1. Secagem dos sedimentos;
2. Desagregação e homogeneização;

O primeiro passo consistiu em retirar os tarolos de sedimentos (cortados previamente) dos sacos de plástico onde tinham sido armazenados, colocá-los em tabuleiros (devidamente etiquetados com as referências das amostras) e introduzir os tabuleiros numa estufa a 45°C (Fig. III.6a)

Depois de secas, as amostras foram desagregadas com ajuda de um rolo até ficarem bem homogeneizadas (Fig. III.6b). Durante o processo de homogeneização, teve-se a preocupação de não destruir o material de granulometria mais grosseira, nomeadamente as conchas.

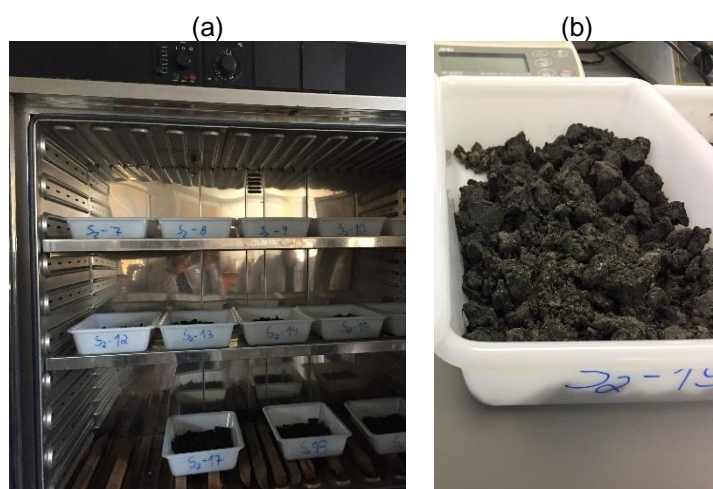


Figura III.6: Preparação física das amostras de sedimentos. (a) Secagem em estufa (b) Desagregação e homogeneização

III.4.2. Análise granulométrica

A determinação das frações com diferentes granulometrias nas amostras de sedimentos foi feita por peneiramento por via húmida, pois a passagem de água permite que as partículas de menores dimensões sejam arrastadas pelas aberturas da malha do peneiro. É um processo mais lento do que o peneiramento a seco, mas mais eficaz, garantindo que as partículas finas não ficando aderidas às partículas mais grosseiras.

Dado o grande número de amostras recolhidas, optou-se por criar amostras compósitas. Para o efeito, pesaram-se 20 g das primeiras 5 amostras da sequência (representando os primeiros 50 cm da sondagem) para um copo, perfazendo um total de 100 g de sedimento e atribuiu-se à primeira amostra a designação de Grano 1. Procedeu-se do mesmo modo para as amostras seguintes, numerando-as sequencialmente até à Grano 20, sendo as amostras Grano 1 a 9 correspondentes à sondagem S2 e as amostras Grano 10 até 20, à sondagem S1.

Cada amostra foi então introduzida numa bateria de peneiros de inox com malhas de 2mm, 1mm, 500 μ m, 250 μ m, 125 μ m, 90 μ m, 75 μ m e 63 μ m (Fig. III.7 a-b). Iniciou-se a agitação e foi-se adicionando água ao primeiro peneiro para as partículas menores passarem para o peneiro seguinte, até terminar o peneiramento.

Transferiram-se então os sedimentos retidos em cada peneiro para tabuleiros, copos ou vidro de relógios consoante a sua quantidade (devidamente identificados com a fração de cada malha), tendo o cuidado de lavar bem os peneiros para não haver perdas de amostra. A fração < 63 μ m, retida na base do peneiro, foi colocada num copo para secar, após o que se introduziram os tabuleiros, copos ou vidro de relógio na estufa a 40°C. Depois da secagem, procedeu-se à pesagem.

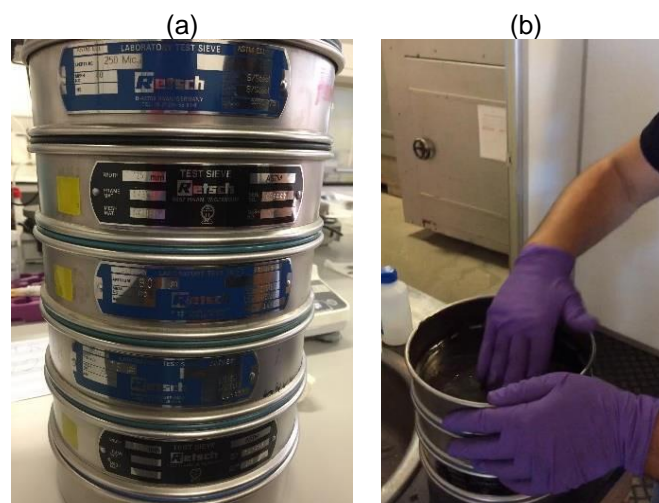


Figura III.7: Análise granulométrica. (a) Bateria de peneiros (b) Crivagem por via húmida.

A fração mais fina do sedimento ($< 63 \mu\text{m}$) foi sujeita a uma nova separação granulométrica usando um analisador de tamanho de partícula *SediGraph III Plus*, no Laboratório de Raio-X, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Fig.III.8).

Com este equipamento é possível medir partículas com dimensões na faixa de 0,1 a 300 μm através de uma técnica de sedimentação altamente precisa e reproduzível, que se baseia nas diferentes taxas de sedimentação induzidas pela gravidade em partículas de tamanhos distintos quando imersas num líquido com propriedades conhecidas.

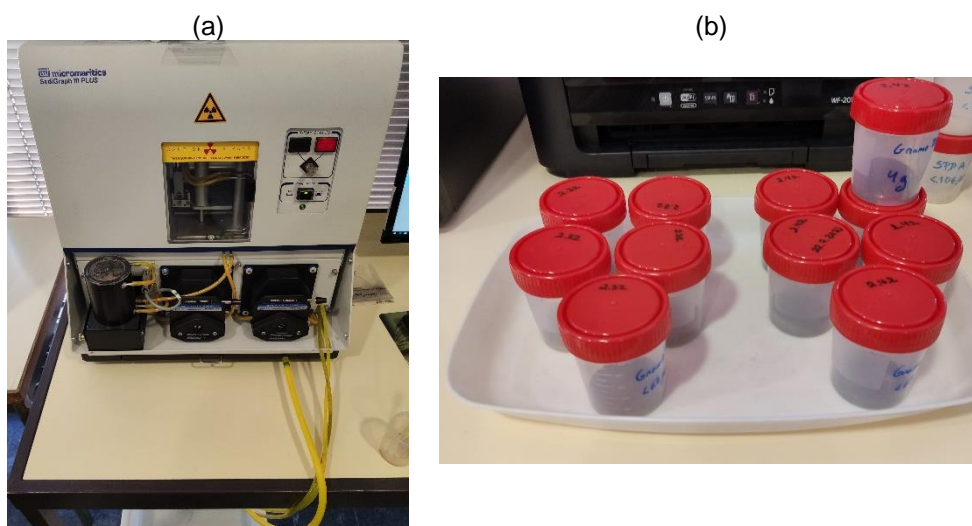


Figura III.8: (a) SediGrapher III Plus; (b) Amostras para análise.

III.4.3. Determinação da Densidade

Antes de efetuar as análises no *SedigGraph* é necessário determinar a densidade do material. Para isso, usou-se um picnómetro e uma placa de aquecimento e procedeu-se da seguinte maneira:

1. Pesou-se 5g da fração $< 2\text{mm}$ do sedimento, previamente seco;
2. Pesou-se o picnómetro vazio e seco (M1);
3. Pesou-se o picnómetro com a amostra (M2) (Fig.III.9a);
4. Adicionou-se água destilada ao picnómetro (com amostra) e aqueceu-se numa placa de aquecimento (Fig.III.9b) durante 10 minutos, até ferver para remover as bolhas de ar;
5. Deixou-se arrefecer e preencheu-se com água destilada o picnómetro até ao menisco e pesou-se (M3);

6. Lavou-se bem o picnómetro e preencheu-se só com água destilada até ao menisco e pesou-se novamente (M4);
7. Calculou-se a densidade real (DR) de acordo com a fórmula:

$$DR = \frac{M2 - M1}{(M4 - M1) - (M3 - M2)}$$

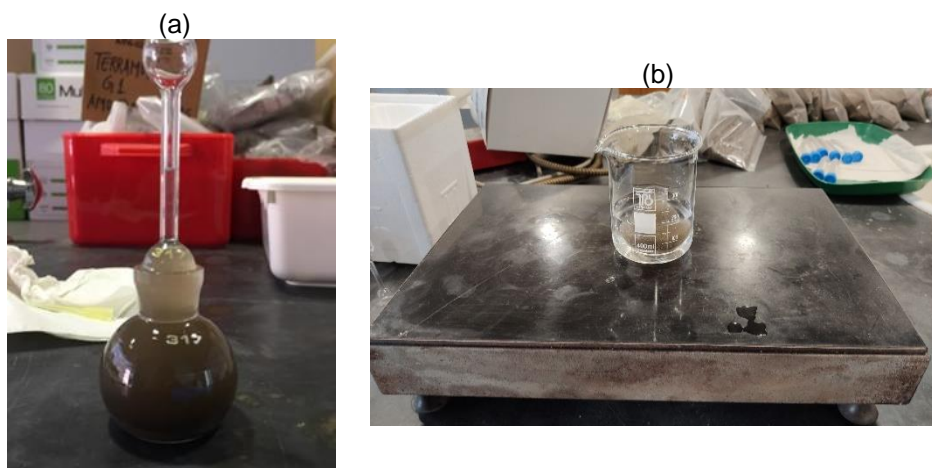


Figura III.9: Determinação da densidade. (a) Picnómetro; (b) Placa de aquecimento

III.4.4. Medição dos parâmetros físico-químicos

Para determinar os parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica) nos sedimentos, pesaram-se 5 g de amostra (pH) e 10 g de amostra (condutividade elétrica) para 2 tubos. Adicionou-se a cada tubo 25ml de água destilada, agitaram-se as amostras e deixaram-se em repouso durante 24h. No dia seguinte, mediram-se os valores do pH e da condutividade elétrica nas soluções com os mesmos medidores usados para as águas intersticiais (Fig. III.4a-b).

III.4.5. Determinação do teor em matéria orgânica (MO)

Na determinação do teor em matéria orgânica (MO) usou-se um método semi-quantitativo por perda ao rubro (Shumacher, 2002). Antes de iniciar o protocolo, selecionaram-se aleatoriamente 6 amostras (aproximadamente 20% do número total de amostras) para servir como duplicados e permitir calcular a precisão do método.

O procedimento iniciou-se com a pesagem dos cadinhos vazios e a anotação das suas respetivas massas (Fig. III.10a). Adicionaram-se então cerca de 5-10 g de amostra a cada cadinho e introduziram-se os cadinhos na estufa a 105°C durante aproximadamente 24h. Depois de os arrefecer num exsiccador, registaram-se as massas dos cadinhos + amostra seca. Seguidamente, inseriram-se os cadinhos numa mufla

(Fig. III.10b) a 430°C durante 16h e, após arrefecimento num exsiccador, pesaram-se na mesma balança analítica.

A partir dos dados obtidos, calcularam-se as massas da amostra seca e da cinza e determinou-se o teor em matéria orgânica (MO) através da seguinte expressão:

$$MO = \frac{[(\text{Massa amostra seca } (105\text{ }^{\circ}\text{C})) - (\text{Massa cinza } (430\text{ }^{\circ}\text{C}))]}{\text{Massa amostra seca } (105\text{ }^{\circ}\text{C})} * 100$$

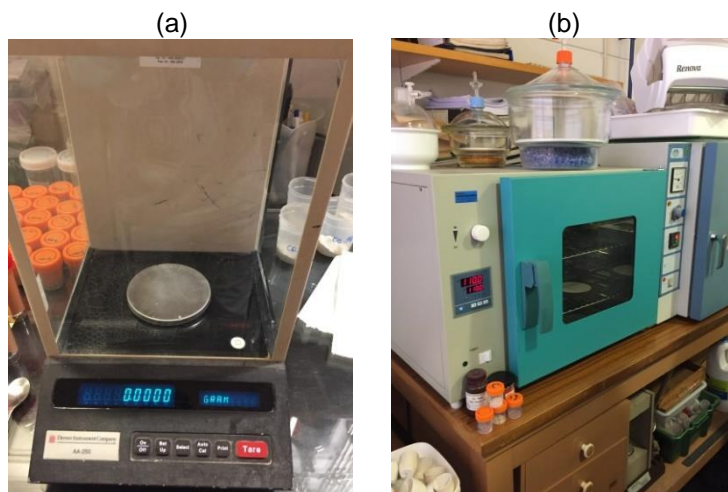


Figura III.10: Determinação da perda ao rubro. (a) Balança analítica; (b) Mufla.

III.4.6. Moagem

Não sendo possível determinar a composição química de todas as amostras colhidas devido ao seu elevado número, escolheram apenas 20 amostras de cada sondagem para analisar. A seleção baseou-se na representatividade das zonas com os valores de condutividade elétrica com maiores oscilações.

De cada amostra selecionada, pesaram-se cerca de 10 a 15 gramas e procedeu-se à sua moagem no moinho de ágata durante 5 minutos (Fig.III.11). Findo esse tempo, verificou-se se as amostras estavam suficientemente finas e, caso contrário, repetiu-se o processo mais uma vez. Depois de pulverizadas, armazenaram-se os pós em tubos devidamente etiquetados.

Entre cada moagem, teve-se o cuidado de lavar o moinho de ágata com papel embebido em álcool e secar com ar comprimido para evitar a contaminação da amostra seguinte.



Figura III.11: Moinho de agata.

III.4.7. Digestão ácida

O ataque químico dos pós obtidos na etapa anterior incluiu as seguintes etapas:

1. Pesagem de 0,25g de cada amostra para tubos de digestão (digitube) devidamente etiquetados

2. Além das amostras, pesaram-se também 0,25g de um material certificado de referência (Till 2 - sedimento) e um tubo sem amostra para funcionar como branco.

3. Colocação dos tubos num bloco de digestão (DigiPrep, SCP Science) na hotte (Fig.III.12a), após o que se adicionaram 4,5ml de HNO_3 e 1,5ml de HCl a cada tubo, seguindo o método USEPA 3051A (1998). Agitaram-se os tubos para auxiliar a reação e deixaram-se a reagir a frio durante 24h (com os tubos tapados).

4. Após as 24h de reação, ligou-se o digestor e aumentou-se a temperatura de forma sequencial (em patamares): 10 min até atingir os 50°C , ficando a essa temperatura durante 10 min; mais 10 min até atingir 75°C , permanecendo durante 10 min a essa temperatura e, novamente mais 10 min até atingir um máximo de 95°C , deixando-se arrefecer em seguida (Fig.III.12b). Repetiu-se este processo duas vezes.

III.4.8. Análise de catiões dos sedimentos por ICP-MS

Após a digestão ácida, as amostras foram transferidas para tubos de centrifuga previamente pesados, aos quais se adicionou água Mili-Q até perfazer um total de 50ml, pesando novamente esses mesmos tubos. A diferença de pesos permite-nos saber o volume final da solução.

Em seguida, centrifugaram-se os tubos durante 5 minutos a 3500 rotações por minuto e deixaram-se em repouso (Fig. III.12c). Como o equipamento de análise (ICP-MS) só comporta amostras com um volume de ácido de cerca de 1% de HNO_3 , foi necessário diluí-las 10x. Esta diluição foi feita diretamente nos recipientes usados para a análise.

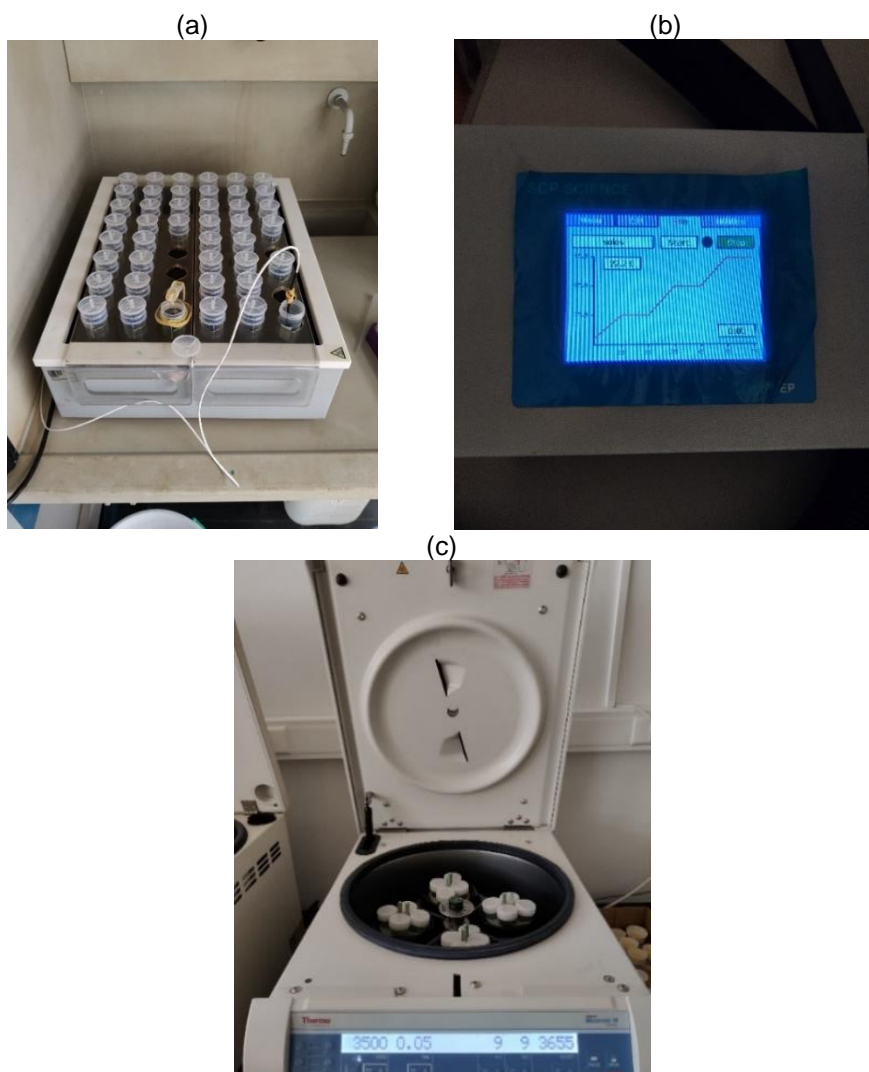


Figura III.12: (a) Bloco de digestão química; (b) Patamares temperatura e tempo usados na digestão; (c) Centrifuga

III.4.9. Controlo de qualidade

Para cada lote de amostras, avaliou-se a precisão e a exatidão do método analítico através da análise de duplicados, brancos analíticos e materiais de referência certificados, tendo-se obtido uma variabilidade inferior a 10% e valores dos brancos abaixo do limite de deteção.

As taxas de recuperação registadas para o material de referência (Till 2) estão dentro do intervalo de valores certificados.

III.4.10. Tratamento e análise de amostras biológicas (diatomáceas)

No que diz respeito ao tratamento de amostras para estudo de diatomáceas, seguiram-se os seguintes passos:

1. Selecionaram-se 8 amostras de sedimentos (4 da sondagem S1 e 4 da sondagem S2). Em ambas as sondagens, escolheu-se 1 amostra a cada 3 metros de profundidade de forma a cobrir todo o perfil;
2. Pesou-se 1g de cada uma das amostras previamente selecionadas para um tubo devidamente referenciado;
3. Adicionaram-se 10ml de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) a 5%;
4. Introduziram-se os tubos no bloco de digestão (dentro de uma hotte) a 50°C durante 3 horas;
5. Retiraram-se os tubos da hotte e deixaram-se arrefecer. Em seguida, adicionou-se água destilada até perfazer um total de 20ml (Fig. III.13a);
6. Colocou-se uma gota da solução em cima de uma lâmina de vidro e tapou-se com uma lamela igualmente de vidro (Fig. III.13b);
7. Deixou-se secar bem e observou-se ao microscópio ótico.

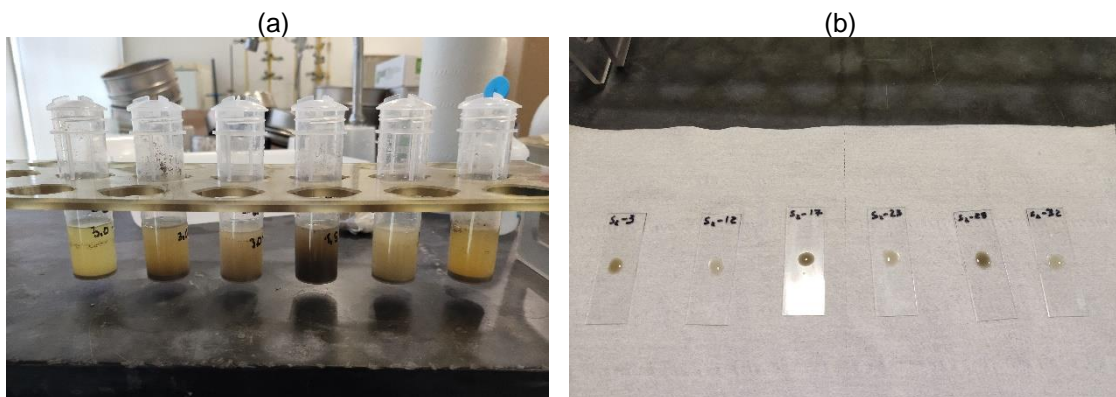


Figura III.13: (a) Tratamento das amostras biológicas; (b) Preparação das amostras para observação no microscópio.

Capítulo IV – Apresentação e discussão dos resultados

Este capítulo está dividido em 4 subcapítulos principais: a) no primeiro faz-se uma breve descrição dos ambientes deposicionais intermareais, b) no segundo, procede-se à caracterização sedimentológica e geoquímica dos sedimentos recolhidos nos testemunhos de sondagem; c) no terceiro, apresentam-se e discutem-se os resultados adquiridos nas águas intersticiais (parâmetros físico-químicos e teores nos catiões principais e vestigiais) e, por último, d) no quarto subcapítulo, tentam correlacionar-se os dados geoquímicos com os dados micropaleontológicos obtidos a partir do estudo de diatomáceas.

IV.1. Ambientes intermareais: rasos de maré e sapais

Os rasos de maré e os sapais são ambientes de transição entre o domínio marinho e o domínio terrestre. Enquanto os rasos de maré ocupam a zona intertidal entre o nível de baixa-mar de águas-mortas e o nível de preia-mar de águas-mortas, os sapais situam-se acima do nível de preia-mar de águas-mortas, sendo o seu limite inferior marcado pelo aparecimento de vegetação e o superior pelo nível de preia-mar de águas-vivas (Gao, 2009).

Em termos morfológicos, os rasos de maré e os sapais são caracterizados pela presença de uma superfície aplanada (inclinando suavemente para o estuário), cortada por diversos canais de maré meandriformes, comportando-se em muitos aspetos como os sistemas fluviais.

Sob o efeito das marés, estes domínios são frequentemente inundados durante o período de enchente (devido à entrada de água salgada / salobra através dos canais), particularmente em ciclos de marés vivas, ficando novamente expostos após a estofa da preia-mar (Davis & FitzGerald, 2004). Nos períodos de enchente, as marés transportam grandes volumes de sedimentos finos em suspensão em direção a terra, que se depositam nas superfícies aplanadas das áreas intertidais quando a velocidade das correntes diminui. Aquando da vazante, a água é drenada, primeiro ao longo da superfície do sapal e posteriormente através dos canais de maré e rasos de maré, transportando os sedimentos em direção ao estuário.

Nos meios intertidais, as partículas mais grosseiras (normalmente areias) tendem a acumular-se nas zonas mais baixas originando rasos arenosos, seguindo-se a deposição de uma mistura de areia e vasa (rasos de areia e vasa) e de sedimentos predominantemente lodosos (rasos lodosos) à medida que se caminha para terra. A cotas mais elevadas (sapais), as superfícies são cobertas por sedimentos finos (vasas) e colonizadas por plantas halófitas tolerantes a salinidades acima do normal (e.g. Gao, 2009).

De notar que a presença de uma cobertura vegetal nas áreas de sapal constitui um importante agente de dissipação da energia das marés e das ondas, promovendo, assim, a acumulação de sedimentos finos nestes ambientes, ao mesmo tempo que impede a ressuspensão do material depositado (e.g. Boorman, 2003).

Sendo a deposição de sedimentos nos ambientes intermareais um processo descontínuo no espaço e no tempo, a granulometria dos sedimentos acumulados é fortemente influenciada pelo tipo e quantidade de material fornecido ao sistema e pelo nível energético vigente, registando-se uma tendência de diminuição do tamanho das partículas das zonas de alta energia para as zonas mais abrigadas e menos energéticas (e.g. Moreira, 2015).

A sazonalidade do fluxo sedimentar é um fator importante a ter em consideração nestes ambientes, já que, em períodos de maior energia das correntes (estação chuvosa), a capacidade de erosão e redistribuição dos sedimentos finos transportados em suspensão se intensifica e, na estação seca, o aumento de salinidade promove a floculação e a acumulação dos sedimentos finos (e.g. Ranwell, 1972).

Enquanto a sedimentação dos rasos de maré varia de arenosa a lodosa, nos sapais predominam os sedimentos mais finos (misturas de vasa e restos vegetais), contendo, por vezes, fragmentos de conchas ou de plantas de dimensões maiores (e.g. Silva, 2013). Contudo, em sapais associados a barreiras ou afetados por galgamentos oceânicos pode ocorrer acumulação de areias (e.g. Silva, 2013).

Além dos efeitos da amplitude das marés, a taxa de acreção vertical de sedimentos nos ambientes intermareais também é influenciada pelo movimento de subida do nível médio do mar (NMM) e/ou eventos climáticos extremos (tempestades) que, aumentando os riscos de cheias e de intrusão salina superficial, são responsáveis pela erosão das áreas costeiras atuais, galgamentos oceânicos, perda de habitats, recuos da linha de costa e migração das zonas húmidas costeiras em direção a terra (e.g. Nicholls & Cazenave, 2010).

No caso específico da Ria de Aveiro, verifica-se que, desde a constituição da laguna em meados do século XVIII até à construção do canal artificial na sua embocadura em 1808, os eventos de cheias estavam essencialmente associados a caudais fluviais elevados, visto que a ligação com o Oceano Atlântico era frequentemente interrompida e a drenagem para o oceano praticamente inexistente (e.g. Lopes & Dias, 2013). Com a construção do canal artificial que liga a laguna ao oceano, a hidrodinâmica lagunar sofreu alterações profundas, deixando de ter um carácter predominantemente fluvial e passando a ser controlada pela amplitude de maré (e.g. Lopes & Dias, 2013).

Os trabalhos realizados posteriormente para manutenção do canal e melhoramento do acesso ao porto, em particular o aprofundamento do canal de navegação que ocorreu após a extensão do molhe norte em 1987 e as dragagens efetuadas no final da década de 90 modificaram drasticamente a dinâmica da maré no sistema, tornando-o mais vulnerável a riscos de cheias, aos efeitos de forçamentos oceânicos e às oscilações do nível do mar (e.g. Silva & Duck, 2001; Plecha *et al.*, 2007; Araújo *et al.*, 2008).

A região do Baixo Vouga Lagunar (BVL), onde se realizou a sondagem deste estudo, está localizada na periferia da laguna e corresponde a um meio intertidal de mesomaré, sujeito a um regime de marés semidiurno com uma amplitude média de 2 m, sendo o máximo de 3,2 m (marés vivas) e o mínimo de 0,6 m (marés mortas) (e.g. Sousa & Dias, 2007, Lopes & Dias, 2013). Devido ao aumento da amplitude de maré e do nível médio do mar ($1,15 \pm 0,68$ mm/ano; Araújo, 2005), a intrusão salina ao longo dos canais da laguna, assim como a área marginal inundada têm vindo a aumentar (Lopes & Dias, 2013).

Embora sem uma influência tão preponderante na hidrodinâmica lagunar, as descargas fluviais também contribuem para a inundação marginal da “Ria de Aveiro”, verificando-se que os eventos de inundação mais adversos ocorrem quando a precipitação é muito intensa e, conseqüentemente, os caudais fluviais se elevam (e.g. Lopes & Dias, 2013). Dos cursos de água que atravessam o BVL, os mais importantes são o rio Vouga, que desagua no Canal do Espinheiro e é responsável por aproximadamente 75% do débito sedimentar de origem fluvial na laguna, o rio Antuã (que desagua na bacia no Laranjo) e, com menor relevância, os rios Fontão e Jardim e algumas ribeiras. À rede primária de drenagem natural devem acrescentar-se ainda os esteiros de Estarreja, Salreu, Canelas, Barbosa e da Linha.

O estudo de colunas sedimentares em zonas húmidas costeiras pode fornecer informação crucial sobre a evolução desses ambientes ao longo do tempo, sobretudo quando existem dados de cronologia absoluta e/ou se conhecem com precisão as taxas de sedimentação (e.g. Cundy *et al.*, 1995; Hornberger *et al.*, 1999).

Apesar de não ter sido possível obter datações radiométricas para as amostras colhidas na sondagem S2, nem determinar as correspondentes taxas de sedimentação, o que criou algumas limitações na interpretação do registo sedimentar, tentaram atenuar-se estas falhas recorrendo aos valores (de taxas de acreção) publicados na literatura (Teixeira, 1994).

IV.2. Caracterização sedimentológica e geoquímica dos sedimentos

Como se referiu no Capítulo III, a análise granulométrica e a determinação dos teores em matéria orgânica foram realizados em amostras compósitas de sedimentos referenciadas sequencialmente como Grano 1, Grano 2 ... até Grano 9, enquanto a medição dos parâmetros físico-químicos e as análises geoquímicas incidiram em amostras pontuais da fração inferior a 2 mm recolhidas ao longo do perfil vertical.

IV.2.1. Análise sedimentológica

Apresentam-se na Tabela IV.1 os resultados das análises granulométricas efetuadas neste trabalho, ilustrando-se nas Figuras IV.1 e IV.2, a distribuição das diferentes frações granulométricas (expressas em % de areia, silte e argila) nas amostras compósitas da sondagem S2.

Tabela IV.1: Percentagens de massa das diferentes frações granulométricas nos sedimentos estudados.

Amostras	> 2mm	< 2mm	< 1mm	<500 µm	<250 µm	<125 µm	<90 µm	< 75 µm	<63 µm	<2 µm
Percentagem de massa (%)										
Grano 1	0,5	0,7	1,3	2,1	1,0	1,0	1,6	1,9	78,3	11,5
Grano 2	0,0	0,2	0,1	0,1	0,7	2,7	2,3	4,5	56,9	32,6
Grano 3	0,0	0,0	0,0	0,5	5,2	14,0	8,9	8,9	55,7	6,8
Grano 4	0,3	0,2	0,3	0,8	3,2	4,6	6,1	5,8	49,5	29,3
Grano 5	0,1	0,1	0,1	0,6	6,3	12,9	9,6	7,7	48,3	14,5
Grano 6	0,7	0,2	0,3	0,7	7,4	8,1	9,8	4,7	46,1	21,9
Grano 7	0,3	0,2	0,4	3,0	26,5	19,7	9,2	9,0	22,4	9,4
Grano 8	0,3	0,4	0,5	2,7	44,0	11,8	4,5	5,6	19,7	10,6
Grano 9	3,8	3,9	11,7	37,8	28,5	7,5	0,1	1,2	3,8	1,5

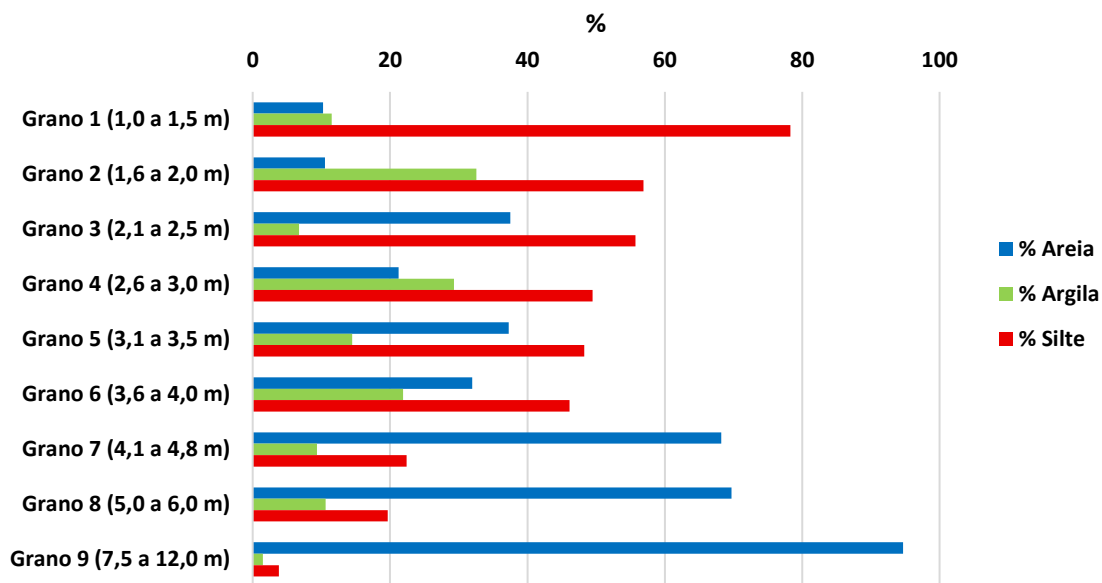


Figura IV.1: Variação das percentagens totais de areia, silte e argila nas amostras compósitas da sondagem S2.

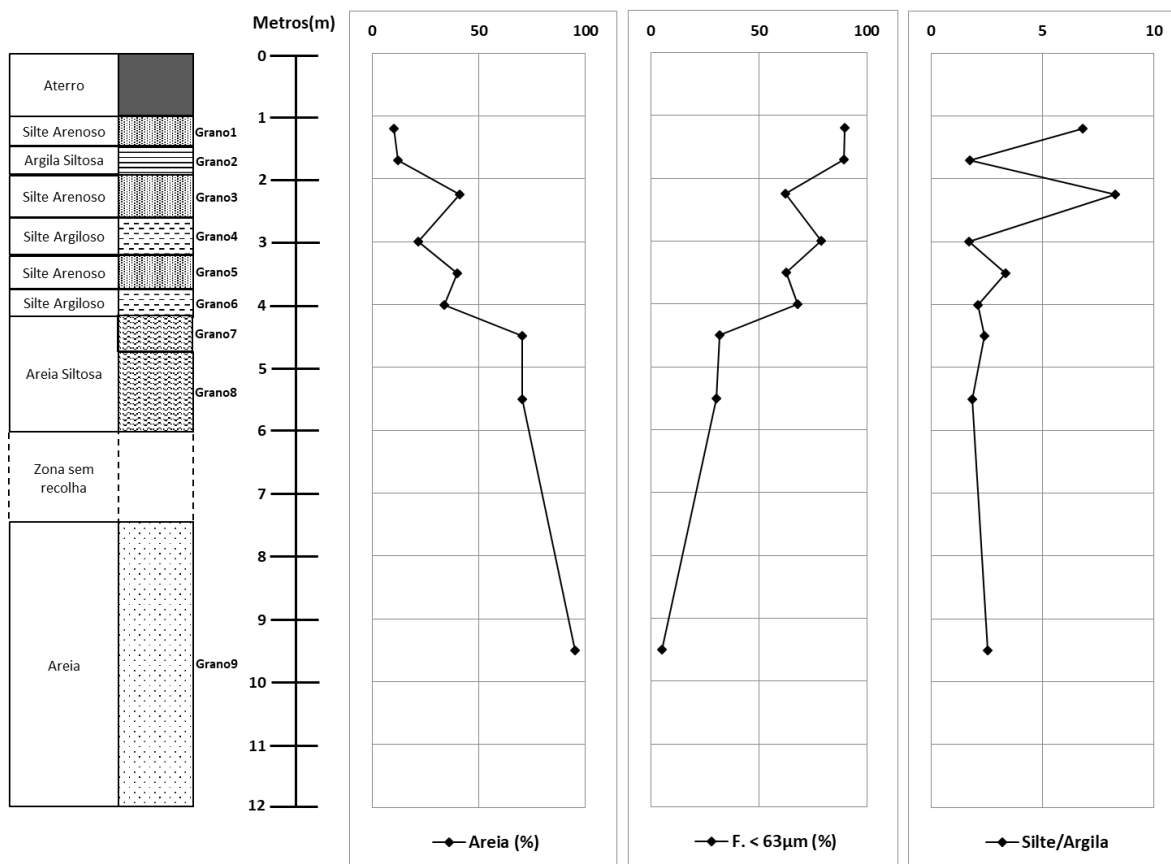


Figura IV.2: Variação da % da componente de areia, da % da componente fina (< 63 μm) e da razão silte/argila ao longo do perfil vertical.

De acordo com as proporções relativas de areia, silte e argila, as amostras analisadas podem ser agrupadas em cinco classes principais: areia (am. grano 9); areia siltosa (am. grano 7 e 8); silte arenoso (am. grano 1, 3 e 5); silte argiloso (am. grano 4 e 6) e argila siltosa (am. grano 2).

Como se pode observar na Figura IV.2, a distribuição das diferentes classes dimensionais no conjunto da coluna estratigráfica parece evidenciar uma tendência granodecrescente, caracterizada pelo predomínio da componente arenosa na base da sequência (com um valor máximo percentual de 95% a partir dos 7,5 metros de profundidade) e por uma diminuição progressiva de granulometria para o topo do perfil devido ao contínuo incremento da componente siltosa (que chega a perfazer 78,3% da amostra total no horizonte mais superficial). Já a componente argilosa mostra um padrão de variação muito mais irregular, embora se concentre preferencialmente nos níveis menos profundos, alcançando um máximo percentual de 32,6% na amostra grano 2, colhida entre os 1,5 e os 2 metros de profundidade (Figs. IV.1 e IV.2).

A Figura IV.2 revela ainda que a secção basal da sequência (a partir dos 4 m de profundidade) apresenta razões silte / argila pouco variáveis (1,8 - 2,6), enquanto os horizontes mais superficiais exibem fortes oscilações deste rácio (1,7 - 8,3), sendo os valores máximos de 6,8 e 8,3 correspondentes às amostras grano 1 e grano 3, respetivamente.

No diagrama de classificação textural de Pejrup (1988), os sedimentos estudados repartem-se entre as classes A, B e C de acordo com o seu conteúdo em areias, verificando-se que a relação percentual de sedimentos coesivos e não coesivos (e de nível energético) diminui da base da sequência (grano 9, 8 e 7) para o topo (grano 6, 5, 4, 3, 2 e 1) (Fig. IV.3). Por outro lado, independentemente da classe granulométrica a que pertencem, todas as amostras se projetam entre os domínios III e IV do diagrama (Fig. IV.3), indicando que a sua deposição ocorreu em condições de hidrodinamismo elevado (domínio III) a muito elevado (domínio IV).

Com base na sua distribuição neste diagrama, as amostras da sondagem S2 podem ser subdividas em dois conjuntos de fácies (Fig. IV.3):

- uma fácies A, abrangendo as amostras da base da sequência (grano 9, 8 e 7). Esta fácies, com componente arenosa dominante (classes A e B do diagrama) e % de silte excedendo a de argila (domínio III do diagrama), aponta para um ambiente de deposição sob influência marinha direta, onde a energia das ondas

e das correntes de maré se faz sentir com intensidade, dificultando a acumulação das partículas mais finas transportadas em suspensão;

- a fácies B está representada pelas amostras grano 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Com proporções significativamente superiores de silte (classe C), estes sedimentos associam-se a um meio de deposição menos energético (tipicamente lagunar), em que o contato entre água doce e água salgada favorece a deposição dos sedimentos finos por floculação.

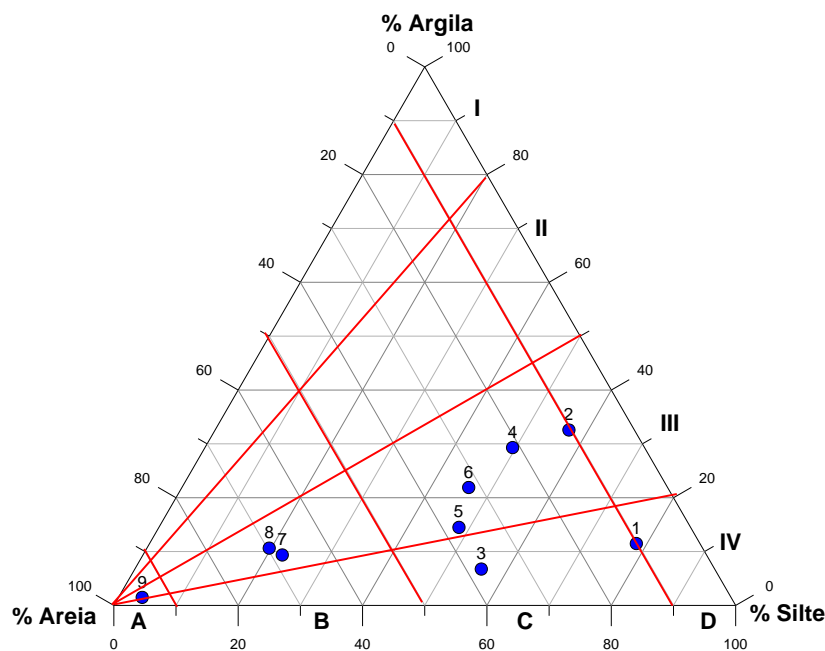


Figura IV.3: Projeção das amostras compostas da sondagem S2 no diagrama de Pejrup (1988)

O carácter tipicamente bimodal do padrão de distribuição granulométrica observado no perfil vertical da sondagem S2 leva a admitir a hipótese dos depósitos arenosos basais (facies A) corresponderem a níveis de praia anteriores à formação da laguna ou a remobilizações destes materiais, enquanto o aumento da importância da fração fina para o topo da coluna sedimentar (fácies B) marcaria a transição para um ambiente confinado intralagunar (rasos de maré / sapal).

Com efeito, assumindo que a taxa de sedimentação média neste setor do BVL foi de 1,0 cm/ano (Teixeira, 1994) ou ligeiramente inferior (0,70 cm/ano), é possível inferir que a deposição dos sedimentos encontrados a partir dos 4m de profundidade (grano 7, 8, e 9) ocorreu há mais de 1600 anos BP (a uma taxa de 1,0 cm /ano) ou de 1740 anos BP (a uma taxa de 0,7 cm /ano). Este limite temporal coincide, grosso modo, com o proposto para a constituição da laguna (final do século XVI a meados do século

XVIII), corroborando a hipótese da secção inferior da coluna sedimentar poder representar um estágio de desenvolvimento proto-lagunar.

De notar ainda que a presença de horizontes associados a um grau de hidrodinamismo muito elevado na parte superior da sequência (amostras grano 1 e 3; Fig. IV.3), sugere perturbações da deposição lagunar, que poderão estar relacionadas com os efeitos da abertura do canal artificial na embocadura da laguna em 1808 e com o aprofundamento do canal de navegação após a extensão do molhe norte em 1987.

IV.2.2. pH, condutividade elétrica e teor em matéria orgânica (MO)

Os valores de pH, condutividade elétrica e conteúdo em matéria orgânica nos sedimentos amostrados estão compilados nas Tabelas IV.2 e IV.3, respetivamente, mostrando-se na Figura IV.4 a sua variação ao longo da coluna sedimentar.

Como se pode verificar na Tabela IV.2 e na Figura IV.4, os sedimentos da base da sequência apresentam valores de pH bastante uniformes e predominantemente alcalinos (7,65 - 8,81) até cerca dos 4,5 m de profundidade. Entre os 4,5 e os 4,0 m de profundidade, o pH sofre uma redução abrupta para valores ácidos (4,74 - 5,48), mantendo-se próximo da neutralidade ou ligeiramente subalcalino nos sedimentos suprajacentes (pH = 6,65 - 7,59).

Já a condutividade elétrica (CE), expressa em mS/cm, é geralmente muito baixa (0,96 - 2,97 mS/cm) nos horizontes mais profundos da coluna sedimentar (abaixo dos 7,5 m de profundidade), tende a aumentar para valores entre 4,78 e 8,46 mS/cm até aos 4,5 m de profundidade, atinge um pico de 22,41 mS/cm aos 3,8 m de profundidade, passando a oscilar entre 6,14 e 18,83 mS/cm na maioria dos sedimentos localizados acima dos 3,5 m de profundidade, com dois máximos de 15,68 mS/cm e de 18,83 mS/cm a 2,7m e 1,1 m de profundidade e um mínimo de 4,61 mS/cm à profundidade de 1,3 m (Tabela IV.2 e Fig. IV.4).

Os teores em matéria orgânica (MO) nos sedimentos amostrados estão compreendidos entre 0,7% e 11,9% (Tabela IV.3). O valor mínimo ocorre na secção inferior do perfil (grano 9) e o máximo no nível mais superficial (grano 1) (Tabela IV.3 e Fig. IV.4). De uma forma geral, observa-se uma forte correlação positiva entre os teores em matéria orgânica e o conteúdo percentual da componente vasosa (< 63 µm). Segundo Keil *et al.* (1999), este tipo de correlação deve-se ao facto da fração fina conter minerais com elevada superfície específica, como é o caso das argilas, que facilitam a estabilização das longas cadeias moleculares associadas à matéria orgânica.

Tabela IV.2: Valores de pH e condutividade elétrica nos sedimentos estudados.

Profundidade (m)	Ref. Amostra	grano	pH	Condutividade (mS/cm)
1,0	S2-1	grano 1	7,19	8,30
1,1	S2-2	grano 1	6,69	18,83
1,2	S2-3	grano 1	7,00	9,73
1,3	S2-4	grano 1	7,46	4,61
1,5	S2-5	grano 1	7,37	6,14
1,6	S2-6	grano 2	7,50	7,19
1,7	S2-7	grano 2	7,48	8,00
1,8	S2-8	grano 2	7,53	9,28
1,9	S2-9	grano 2	7,43	7,86
2,0	S2-10	grano 2	7,39	8,18
2,1	S2-11	grano 3	7,10	8,21
2,2	S2-12	grano 3	7,18	8,18
2,3	S2-13	grano 3	7,13	9,46
2,4	S2-14	grano 3	7,13	10,10
2,5	S2-15	grano 3	7,59	10,95
2,6	S2-16	grano 4	7,33	14,20
2,7	S2-17	grano 4	7,05	15,68
2,8	S2-18	grano 4	7,25	13,66
2,9	S2-19	grano 4	7,32	11,50
3,0	S2-20	grano 4	7,33	7,30
3,1	S2-21	grano 5	7,18	8,38
3,2	S2-22	grano 5	7,17	8,70
3,3	S2-23	grano 5	7,25	10,70
3,4	S2-24	grano 5	7,32	8,28
3,5	S2-25	grano 5	7,71	8,10
3,6	S2-26	grano 6	7,49	15,18
3,7	S2-27	grano 6	7,41	17,75
3,8	S2-28	grano 6	7,40	22,91
3,9	S2-29	grano 6	6,65	12,37
4,0	S2-30	grano 6	4,74	15,33
4,1	S2-31	grano 7	5,34	13,67
4,2	S2-32	grano 7	5,02	12,98
4,5	S2-33	grano 7	5,48	12,18
4,6	S2-34	grano 7	7,65	8,46
4,8	S2-35	grano 7	7,73	7,98
5,0	S2-36	grano 8	7,75	8,30
5,2	S2-37	grano 8	7,72	7,75
5,4	S2-38	grano 8	8,00	4,78
5,7	S2-39	grano 8	7,78	6,35
5,9	S2-40	grano 8	7,75	7,92
6,0	S2-41	grano 8	7,71	7,30
zona sem recolha				
7,5	S2-42	grano 9	8,45	1,46
9,0	S2-43	grano 9	7,97	2,97
9,1	S2-44	grano 9	8,36	0,99
10,5	S2-45	grano 9	8,25	2,37
10,6	S2-46	grano 9	8,81	0,96
12,0	S2-47	grano 9	8,74	2,00

Tabela IV.3: Teores de matéria orgânica (MO) nos sedimentos estudados

Profundidade (m)	grano	Matéria Orgânica (%)
1,0 a 1,5	grano 1	11,89
1,6 a 2,0	grano 2	4,80
2,1 a 2,5	grano 3	4,56
2,6 a 3,0	grano 4	8,09
3,1 a 3,5	grano 5	4,74
3,6 a 4,0	grano 6	7,73
4,1 a 4,8	grano 7	4,07
5,0 a 6,0	grano 8	5,54
7,5 a 12,0	grano 9	0,72

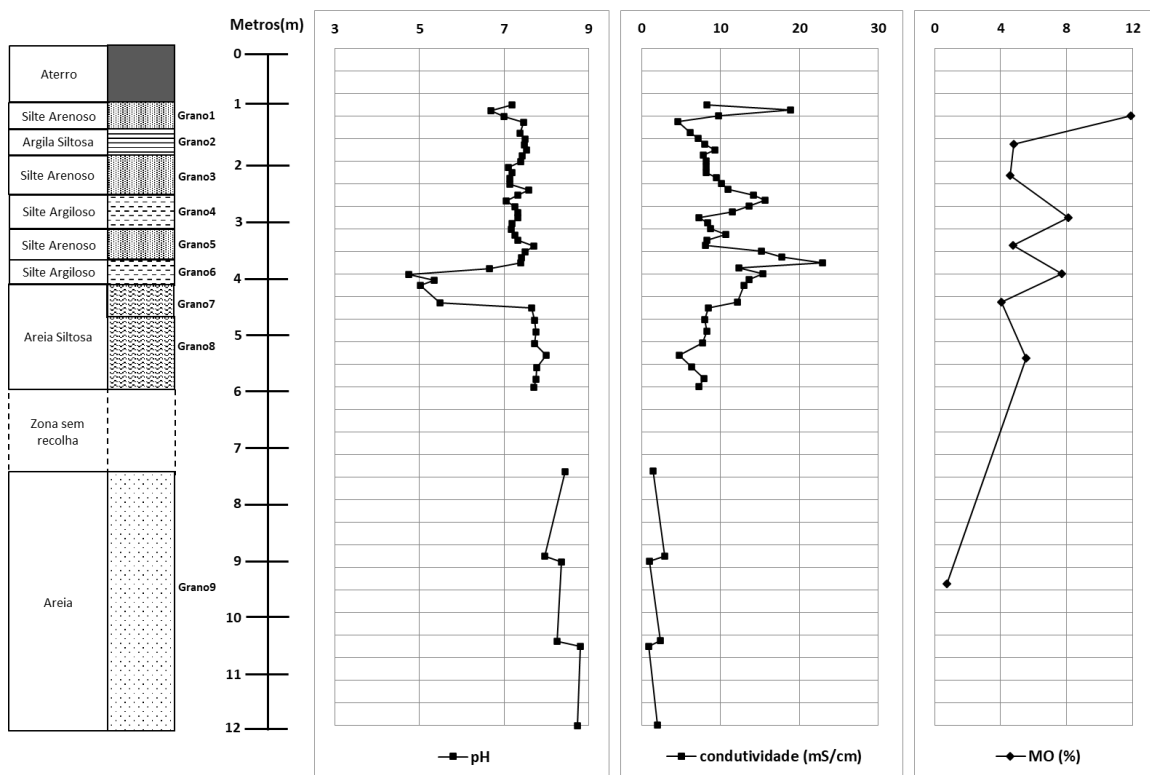


Figura IV.4: Variação do pH, condutividade elétrica e teor em matéria orgânica (MO) ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

Por outro lado, a acumulação de sedimentos finos ricos em matéria orgânica é fortemente promovida em ambientes lagunares, dominados por uma dinâmica de maré de baixa energia, pois em condições mais energéticas a matéria orgânica sofre remobilização. Já as etapas de sedimentação associadas a índices energéticos mais altos são caracterizadas pelo aumento dos conteúdos percentuais em areias e material bioclástico e pela diminuição dos teores em MO, refletindo uma maior abertura ao setor costeiro adjacente (Santos, 2002).

O pH mostra uma tendência geral de diminuição com o aumento da fração lodosa (Tabela IV.2 e Fig. IV.4). Esta tendência pode ser atribuída ao aumento dos teores em MO nos sedimentos mais finos, pois a matéria orgânica promove a diminuição do pH do meio (e.g. Lopes, 2013).

Sendo a condutividade elétrica (CE) um parâmetro dependente de um grande número de fatores estáticos e dinâmicos (salinidade do solo, mineralogia, textura, humidade, resistividade e temperatura), nem sempre é fácil interpretar este tipo de dados. Em geral, os valores de CE tendem a variar em função do tamanho do grão e do conteúdo em argila, atingindo máximos nos sedimentos com maiores percentagens de partículas finas (siltes e argilas), como acontece no presente caso (Fig. IV.4).

A relação existente entre a resistência que os sedimentos oferecem à passagem da corrente elétrica e os seus teores em sais minerais permite supor que os picos de condutividade elétrica observados no perfil estudado (aos 3,8m, 2,7m e 1,1 m de profundidade) resultem de processos de evaporação da superfície em períodos entre marés com conseqüente acumulação de sais.

Apesar de não ser possível estabelecer uma correlação direta entre os valores de pH, condutividade elétrica (CE) e matéria orgânica (MO) devido a diferenças no tipo de amostragem, os dados disponíveis permitem retirar algumas ilações importantes, que se passam a elencar:

a) os sedimentos mais grosseiros da base da sequência (grano 9) tendem a exibir os valores mais altos de pH (7,97 - 8,81) a par com condutividades elétricas baixas (< 2,97 mS/cm) e teores de MO muito reduzidos (0,7%);

b) os níveis arenoso-silticos suprajacentes (grano 8 e 7) apresentam, até cerca de 4,5 m de profundidade, valores de pH ligeiramente inferiores (7,65 - 8,00) aos das areias da amostra grano 9, condutividades elétricas um pouco mais altas (4,78 - 8,46 mS/cm) e teores de MO entre 4,07 e 5,54%;

c) na parte superior do horizonte grano 7 (dos 4,5 aos 4,0 metros de profundidade) ocorre uma diminuição brusca de pH (5,48 - 4,74), acompanhado por um incremento de condutividade elétrica (12,18 - 15,33 mS/cm), tendência esta que se mantém nos siltes argilosos da amostra grano 6 que, aos 3,8m de profundidade, registam um aumento do teor em MO (7,73%) e um pico de condutividade de 22,91 mS/cm.

d) entre os 3,5 m e 1,5 m de profundidade (grano 5, 4, 3 e 2), os valores de pH são razoavelmente uniformes (7,1 - 7,7), a condutividade elétrica varia entre 7,19 e 15,7

mS/cm e os teores de MO entre 4,6 e 8,1%, sendo os máximos de condutividade elétrica e de teores de MO atingidos nos siltes argilosos da amostra grano 4 (entre os 2,6 e os 3 m de profundidade);

e) a amostra grano 1 localizada no topo da coluna sedimentar é a que apresenta teores mais elevados de MO (11,89%). A condutividade elétrica varia entre 18,83 e 8,30 mS/cm e o pH é neutro (6,69 - 7,19).

As diferenças encontradas permitem concluir que as características do ambiente deposicional variaram ao longo do tempo. Deste modo, as unidades basais da sequência (grano 9, 8 e 7 da fácies A), contendo maiores percentagens de material grosseiro, baixos teores em matéria orgânica e valores de pH alcalino a subalcalino, parecem estar associadas a um ambiente deposicional de maior energia com uma influência marinha mais marcada, o que é corroborado pela abundância de bioclastos carbonatados (fragmentos de conchas de bivalves) nesta unidade.

A brusca diminuição do pH, o aumento da condutividade elétrica e dos conteúdos em matéria orgânica e a ausência de bioclastos carbonatados na transição das areias siltosas do horizonte grano 7 para os siltes argilosos do horizonte grano 6 sugere uma alteração das condições de sedimentação para um ambiente pantanoso e a consequente terrestrialização do sistema (com deposição de sedimentos finos, ricos em matéria orgânica).

Embora com algumas oscilações, os níveis mais altos da coluna sedimentar (grano 6, 5, 4, 3 e 2 da fácies B) correspondem a uma acumulação monótona de vasas a vasas ligeiramente arenosas, com pH próximo da neutralidade, teores em MO moderadamente altos e quantidades variáveis de fragmentos de conchas, materializando uma evolução para um ambiente intertidal de raso de maré lodoso ou baixo sapal.

Nesta secção do perfil, a ocorrência de variações na granulometria e nos parâmetros físico-químicos dos sedimentos sugere uma alternância de regimes mais e menos energéticos, sendo possível que os horizontes mais ricos em partículas de maiores dimensões (grano 5 e grano 3) se tenham depositado em resposta a um aumento do potencial de escoamento superficial provocado por eventos de inundação de maior intensidade (e.g. Hollins *et al.*, 2011). Em contrapartida, a intercalação de níveis de sedimentos mais finos (grano 6, 4 e 2), com condutividades elétricas mais elevadas e teores mais altos em MO aponta para condições de deposição num regime

de menor hidrodinamismo, em zonas rasas intertidais dominadas por uma dinâmica de maré de menor energia (rasos lodosos ou baixo sapal).

Por fim, o aumento dos teores de matéria orgânica na unidade de topo da sequência (principalmente nas amostras mais próximas da superfície) deve-se à maior concentração de fibras vegetais, cuja presença foi comprovada por observação macroscópica. Os altos conteúdos em MO nesta camada, assim como as suas características sedimentológicas (incremento da componente vasosa) e o desaparecimento de material carbonatado de origem bioclástica parecem marcar a transição para um ambiente de alto sapal inundado pelas marés durante períodos de tempo mais curtos (e.g. Allen, 2000; Woodroffe, 2003), em que as fortes taxas de evaporação potenciam a acumulação de sais e de matéria orgânica.

Em conclusão, a sucessão de ambientes registada na sondagem estudada aponta para uma diminuição progressiva da influência marinha e mostra que este setor do BVL tem conseguido fazer face à subida do NMM, correspondendo a uma área intertidal que se foi aproximando ao ambiente terrestre com o tempo.

IV.2.3. Geoquímica

As análises químicas de elementos maiores e menores (Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P) e de alguns elementos traço (Cu, Zn, As, Pb, Ni, V, Cr, Ba, Sr) nos sedimentos amostrados foram obtidas por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e estão compiladas nas Tabelas IV.4 e IV.5. As matrizes de correlação entre os diferentes elementos analisados são apresentadas na Tabela IV.6 e a sua distribuição vertical está ilustrada nas Figuras IV.5 a IV.9.

IV.2.3.1 Considerações gerais

As concentrações em elementos maiores, menores e traço nos sedimentos são, em grande parte, o reflexo da sua composição mineralógica e podem, por isso, fornecer indicações importantes sobre a natureza da rocha-mãe que lhes deu origem e sobre os processos envolvidos na sua formação (Yang *et al.*, 2004).

É de realçar, contudo, que enquanto a assinatura geoquímica dos sedimentos transportados pelos rios depende essencialmente das características da bacia hidrográfica (substrato do leito, mineralogia dos solos drenados e, em muitos casos, contaminação por efluentes industriais, urbanos e agrícolas), os sedimentos estuarinos

acumulam-se num meio onde há mistura entre água doce e salgada, pelo que as suas composições traduzem, com frequência, os efeitos do input marinho (e.g. Cl, Br, I, S).

A quantidade de material de origem terrígena nos sedimentos é geralmente inferida a partir do sinal de Al, Si, K, Ti, Fe, Mn e Rb, pois estes elementos são fortemente incorporados quer pelas fases minerais secundárias (minerais de argila, óxidos / hidróxidos de Fe e Mn) resultantes das reações de meteorização química de minerais primários, quer pelos minerais mais resistentes à alteração química (e.g. quartzo, feldspato potássico, moscovite).

Como consequência dos processos de seleção granulométrica, os sedimentos de granulometria mais fina estão normalmente enriquecidos em Al, K, Ti, Fe, Mn e Rb (devido à maior abundância de minerais argilosos e de hidróxidos de Fe e Mn nesta fração), enquanto o Si se concentra preferencialmente nos sedimentos mais grosseiros (contendo quartzo como constituinte dominante) (e.g. Haenssler *et al.*, 2014).

Embora o Fe e o Mn também estejam associados à componente litogénica dos sedimentos, constituindo óxidos / hidróxidos de Fe e Mn (presentes em maiores proporções na fração < 63 µm), o seu comportamento é fortemente controlado pelas condições redox e pH do meio (e.g. Kabata-Pendias, 2011; Haenssler *et al.*, 2014).

Em condições bem oxigenadas (com potencial redox elevado), o Fe e o Mn ocorrem sob a forma Fe (III) e Mn (IV) na estrutura de óxidos, hidróxidos e de alguns minerais de argila. A diminuição de oxigénio e do potencial redox com o aumento da profundidade é responsável pela criação de zonas anóxicas em que o Fe (III) é reduzido para Fe (II) e o Mn (IV) para Mn (II), ambos solúveis. O Fe²⁺ é menos estável do que o Mn²⁺ na coluna de água e pode reprecipitar como sulfuretos de ferro (FeS e FeS₂) desde que haja enxofre disponível ou, menos frequentemente como siderite (FeCO₃), provocando um abaixamento da razão Mn/Fe (e.g. Haenssler *et al.*, 2014).

A especiação do Mn e Fe é especialmente importante devido ao efeito indireto no comportamento de outros metais e metaloides, uma vez que a precipitação de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (com elevada área superficial) potencia a adsorção destes elementos vestigiais ou a sua incorporação na matriz como impurezas, enquanto a redissolução dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn pode induzir a sua libertação para a coluna de água (e.g. Moreira, 2015).

Para além da forte influência que os óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al (cristalinos, fracamente cristalinos e não cristalinos) exercem na imobilização de metais e metaloides vestigiais (e.g. Cu, Zn, As, Pb, Ni, V) nos sedimentos, estes elementos

também podem ser adsorvidos por minerais argilosos, precipitar sob a forma de carbonatos, fosfatos ou sulfuretos ou associar-se à matéria orgânica, sendo a sua retenção / libertação controlada pelo pH, potencial redox e salinidade do meio (e.g. Guo *et al.*, 1997).

O Ca e o Sr (que substitui facilmente o Ca na estrutura dos minerais ricos em cálcio) representam, em geral, a componente não clástica (carbonatada) dos sedimentos, embora haja casos em que as concentrações destes dois elementos traduzem um input terrígeno (e.g. alteração da plagioclase e/ou de rochas carbonatadas).

A precipitação autóctone de minerais carbonatados (nomeadamente calcite) é favorecida quando a água atinge o ponto de saturação em carbonato devido à diminuição do nível de água e/ou ao aumento da taxa de evaporação (e.g. Kylander *et al.*, 2011). Em contrapartida, a alteração de fases silicatadas primárias ricas em Ca (e.g. plagioclases) ou de rochas carbonatadas presentes no substrato rochoso da bacia hidrográfica é responsável pela origem alóctone do Ca e Sr (e.g. Kylander *et al.*, 2011).

De notar ainda que os eventos extremos (tempestades, inundações) podem provocar a incorporação de quantidades variáveis de partículas carbonatadas de origem biogénica (restos de conchas) provenientes das áreas subtidais adjacentes, elevando os teores em Ca e Sr nos sedimentos costeiros (e.g. González-Villanueva *et al.*, 2015).

Os estudos mineralógicos realizados em sedimentos do Baixo Vouga Lagunar mostram que as frações granulométricas da dimensão das areias apresentam um nítido predomínio de quartzo (com uma contribuição menor de feldspato, biotite e moscovite). A abundância destas fases minerais decrescem com a diminuição da granulometria dos sedimentos, ao mesmo tempo que aumentam as proporções de minerais argilosos (ilite, caulinite, clorite e interestratificados) e de óxidos/hidróxidos de Fe, Al e Mn, que se tornam os constituintes dominantes da fração argilosa (e.g. Rocha *et al.*, 2005).

IV.2.3.2 Elementos maiores e menores

Ao analisar a distribuição vertical dos teores em elementos maiores e menores na sondagem S2 (Tabela IV.4; Fig. IV.5 a IV.7) e as matrizes de correlação (Tabela IV.6) verifica-se que:

1. Os elementos terrígenos Al e K (tipicamente associados a aluminossilicatos, em particular a minerais argilosos) estão fortemente correlacionados entre si ($r = 0,91$; Tabela IV.6) e concentram-se preferencialmente nos horizontes com maiores conteúdos

em partículas finas (grano 1, 2, 4 e 6; Al = 1,1-2,8%; K = 0,31-0,46%, atingindo teores máximos nos sedimentos mais superficiais (grano 1) (Fig. IV.5). As suas abundâncias diminuem para valores entre 0,06-0,9% de Al e 0,03-0,3% de K nas fácies arenosas da base da sequência (grano 7, 8 e 9; Fig. IV.5), evidenciando bem o decréscimo de minerais argilosos e o aumento das proporções de quartzo nestas litologias.

2. O Mg exibe um padrão de variação semelhante ao do Al e K com os quais define fortes correlações positivas ($r_{Mg-Al} = 0,82$; $r_{Mg-K} = 0,94$; Tabela IV.6), sugerindo que este elemento também é preferencialmente incorporado na estrutura dos minerais argilosos (e.g. clorite, esmectites).

Tabela IV.4: Composição em elementos maiores e menores dos sedimentos estudados.

Ref. Amostra	Prof. (m)	grano	Al (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	P (mg/kg)
S2-2	1,1	grano 1	23298,89	26069,12	158,15	7336,09	3208,48	10827,68	4168,16	668,65
S2-3	1,2	grano 1	28529,94	22813,76	154,61	6200,78	2557,88	6630,49	4348,69	425,71
S2-4	1,3	grano 1	27934,72	24122,32	131,12	6160,21	2134,15	4854,47	4611,05	400,06
S2-8	1,8	grano 2	16478,63	14783,94	95,74	5600,93	1705,49	5056,76	4310,44	197,67
S2-11	2,1	grano 3	10400,31	13372,18	87,68	4560,31	1520,62	4542,96	3237,63	198,16
S2-15	2,5	grano 3	7496,18	9703,24	78,76	3713,05	3534,64	3509,10	2150,89	171,11
S2-17	2,7	grano 4	19845,05	27367,05	257,22	8987,61	7216,43	10603,00	4666,96	348,25
S2-20	3,0	grano 4	12657,18	13091,00	81,87	4712,89	1580,19	4839,62	3628,59	186,76
S2-23	3,3	grano 5	15184,64	16696,68	111,80	5678,16	2068,94	6215,04	3649,86	295,44
S2-25	3,5	grano 5	17933,55	17545,85	120,89	6330,02	5143,29	5914,43	4233,09	262,05
S2-28	3,8	grano 6	19641,44	24284,53	242,35	8454,49	12861,91	9369,65	4600,22	338,91
S2-29	3,9	grano 6	11025,64	18051,61	162,13	5711,86	7206,32	6633,52	3183,09	214,30
S2-30	4,0	grano 6	6053,96	10433,65	99,96	3315,05	1169,49	4227,77	1919,62	104,51
S2-32	4,2	grano 7	9412,23	16055,36	156,44	5136,60	1685,08	6295,01	2990,66	177,89
S2-34	4,6	grano 7	6084,68	9486,75	109,93	3662,78	9279,58	3440,79	2070,07	156,76
S2-38	5,4	grano 8	6032,56	9063,48	114,37	3461,69	9605,53	3421,14	1801,75	171,75
S2-40	5,9	grano 8	8722,55	12215,20	149,74	4530,69	12259,11	3932,92	2636,05	190,70
S2-42	7,5	grano 9	2569,02	3528,50	34,89	1287,05	14230,26	1196,12	838,77	83,21
S2-43	9,0	grano 9	6726,43	10164,94	94,03	3732,94	18981,36	2365,31	2087,95	204,17
S2-46	10,6	grano 9	624,92	650,08	9,15	357,83	56139,01	1126,43	266,28	40,00
		Máximo	28529,94	27367,05	257,22	8987,61	56139,01	10827,68	4666,96	668,65
		Mínimo	624,92	650,08	9,15	357,83	1169,49	1126,43	266,28	40,00

Tabela IV.5: Composição em elementos traço dos sedimentos estudados.

Ref. Amostra	Prof. (m)	grano	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Sr (mg/kg)
S2-2	1,1	grano 1	77,10	263,39	146,09	128,05	21,97	29,54	27,62	32,90	41,34
S2-3	1,2	grano 1	19,71	99,75	38,37	65,87	17,80	29,46	23,90	41,39	34,60
S2-4	1,3	grano 1	14,53	88,53	26,29	31,91	18,05	34,12	25,61	45,09	30,54
S2-8	1,8	grano 2	13,78	47,89	18,28	27,44	11,73	27,17	25,68	38,59	31,41
S2-11	2,1	grano 3	8,81	44,13	10,81	19,01	10,40	21,53	17,91	24,29	23,41
S2-15	2,5	grano 3	5,74	44,05	12,10	14,11	9,74	13,91	11,31	18,42	18,24
S2-17	2,7	grano 4	16,31	100,14	13,86	23,63	23,11	28,50	25,11	27,32	44,37
S2-20	3,0	grano 4	12,35	44,43	11,17	19,55	9,36	24,32	22,21	30,95	39,29
S2-23	3,3	grano 5	10,72	71,97	14,45	16,89	16,83	24,44	20,58	26,22	22,96
S2-25	3,5	grano 5	11,87	66,49	19,15	16,99	15,43	28,30	23,53	27,86	30,49
S2-28	3,8	grano 6	14,86	89,43	13,51	26,63	21,61	27,64	24,40	29,49	56,82
S2-29	3,9	grano 6	8,75	66,63	11,93	11,06	14,22	20,28	18,25	19,87	37,68
S2-30	4,0	grano 6	4,70	38,99	5,15	5,53	8,03	10,50	10,96	11,51	10,25
S2-32	4,2	grano 7	7,25	61,85	8,24	8,83	12,92	15,85	16,94	17,64	14,98
S2-34	4,6	grano 7	6,05	40,72	4,59	6,08	8,21	10,07	11,09	14,48	38,93
S2-38	5,4	grano 8	4,70	38,49	4,37	6,22	8,25	9,57	10,99	10,67	40,42
S2-40	5,9	grano 8	6,58	50,98	6,69	8,55	11,20	13,73	15,41	17,33	53,15
S2-42	7,5	grano 9	1,79	14,17	1,28	4,53	3,04	4,29	4,84	10,69	58,14
S2-43	9,0	grano 9	7,84	41,73	4,25	6,93	9,52	12,77	13,04	14,20	78,62
S2-46	10,6	grano 9	1,30	3,39	0,25	2,66	1,06	0,84	1,06	4,11	230,37
		Máximo	77,10	263,39	146,09	128,05	23,11	34,12	27,62	45,09	230,37
		Mínimo	1,30	3,39	0,25	2,66	1,06	0,84	1,06	4,11	10,25

Tabela IV.6: Coeficientes de correlação de Spearman.

	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba	Pb
Na	1,00																
Mg	0,93	1,00															
Al	0,72	0,82	1,00														
P	0,79	0,76	0,86	1,00													
K	0,80	0,94	0,91	0,74	1,00												
Ca	-0,44	-0,54	-0,48	-0,39	-0,61	1,00											
V	0,76	0,88	0,94	0,78	0,98	-0,59	1,00										
Cr	0,81	0,92	0,90	0,78	0,99	-0,62	0,98	1,00									
Mn	0,86	0,89	0,60	0,59	0,71	-0,39	0,61	0,67	1,00								
Fe	0,91	0,96	0,91	0,86	0,92	-0,53	0,91	0,91	0,85	1,00							
Ni	0,93	0,97	0,86	0,86	0,90	-0,49	0,87	0,88	0,87	0,98	1,00						
Cu	0,67	0,51	0,57	0,87	0,47	-0,24	0,52	0,57	0,33	0,60	0,59	1,00					
Zn	0,80	0,67	0,68	0,94	0,59	-0,34	0,62	0,67	0,53	0,76	0,76	0,96	1,00				
As	0,59	0,43	0,55	0,85	0,41	-0,23	0,47	0,51	0,24	0,54	0,53	0,99	0,95	1,00			
Sr	-0,36	-0,48	-0,36	-0,29	-0,51	0,98	-0,47	-0,51	-0,38	-0,45	-0,43	-0,14	-0,25	-0,13	1,00		
Ba	0,58	0,73	0,93	0,72	0,90	-0,55	0,94	0,90	0,43	0,79	0,72	0,47	0,53	0,45	-0,42	1,00	
Pb	0,64	0,51	0,68	0,90	0,52	-0,27	0,58	0,60	0,32	0,63	0,61	0,96	0,93	0,96	-0,15	0,59	1

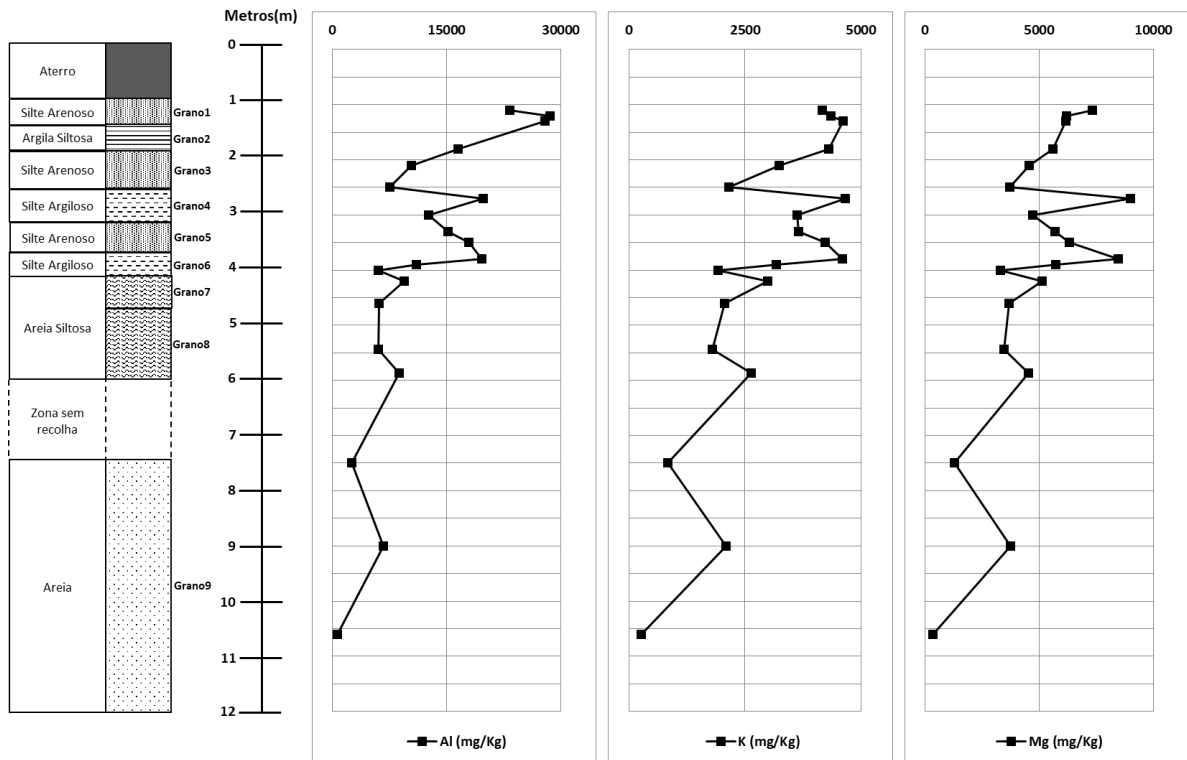


Figura IV.5: Variação dos teores de Al, K e Mg ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

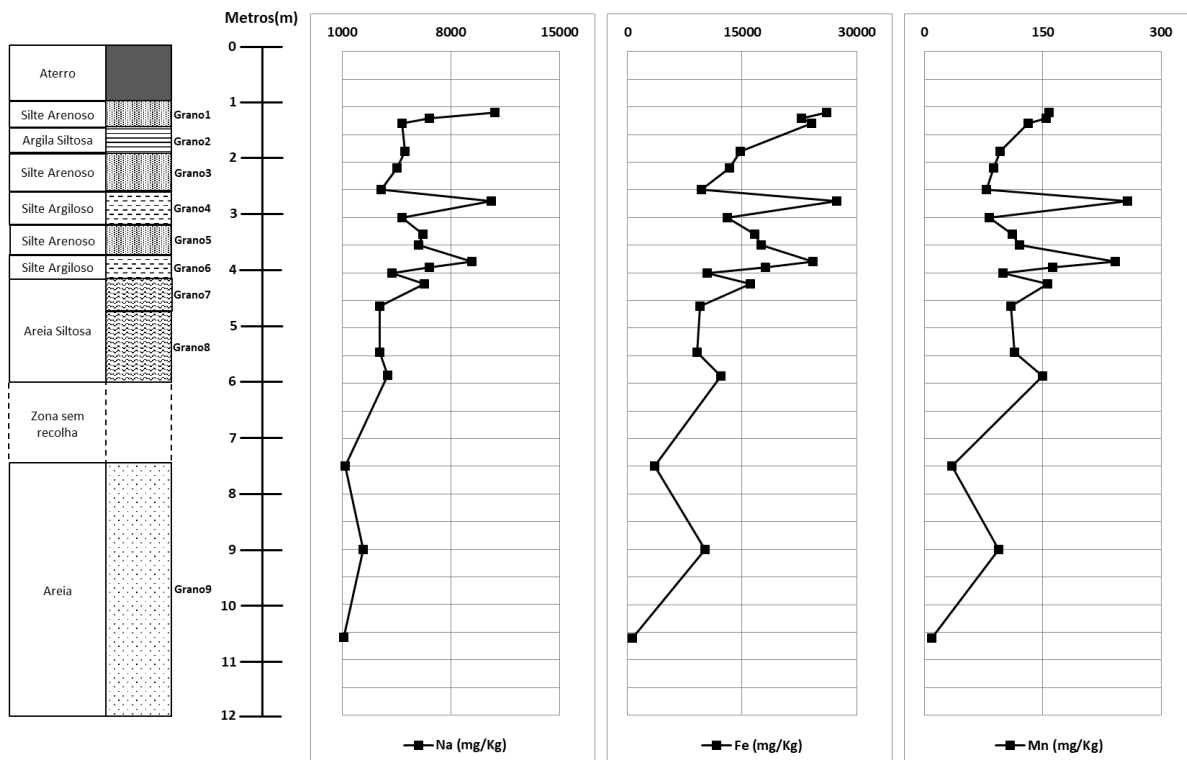


Figura IV.6: Variação dos teores de Na, P e Ca ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

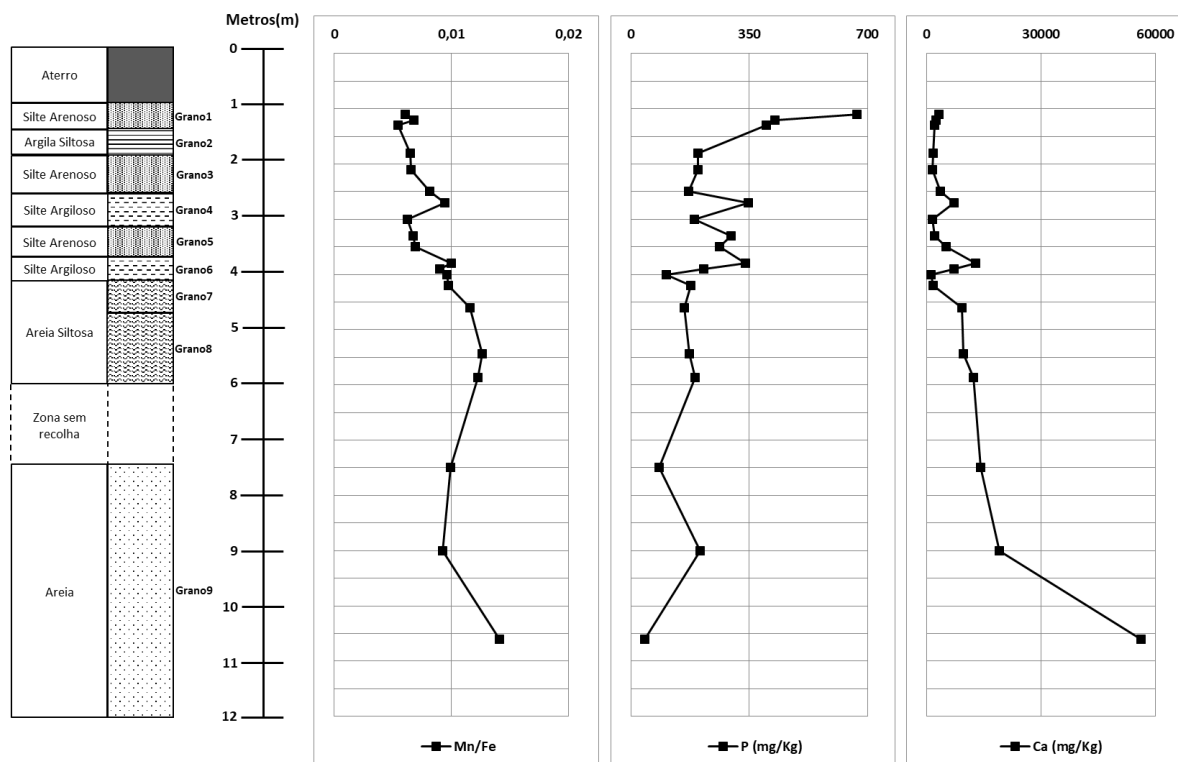


Figura IV.7: Variação das razões Mn/Fe e dos teores de P e Ca ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

Com efeito, os três picos de Mg (Mg = 0,85%; 0,89% e 0,73%) ocorrem a profundidades de 3,8 m (grano 6), 2,7 m (grano 4) e 1,1 m (grano 1), respetivamente (Fig. IV.5), correspondendo a níveis enriquecidos na fração lodosa. Nota-se, contudo, que estes horizontes também apresentam valores mais elevados em Na, pelo que não se pode excluir totalmente a possibilidade dos incrementos nos teores em magnésio resultarem, em parte, da influência de águas salobras/salgadas, que possuem concentrações tipicamente elevadas nestas duas espécies iónicas (Mg^{2+} , Na^+).

3. O Na, tal como o Mg, é tendencialmente menos abundante (< 0,39%) nos níveis arenosos da base da coluna sedimentar (grano 9, 8 e 7) e aumenta para os níveis suprajacentes, definindo três picos bem marcados a profundidades de 3,8m (grano 6, Na = 0,94%), 2,7m (grano 4, Na = 1,06%) e 1,1m (grano 1, Na = 1,08%), onde a componente vasosa é dominante (Fig. IV.6). Como foi referido anteriormente, as fortes correlações positivas entre este elemento e o Mg ($r_{Mg-Na} = 0,93$; Tabela IV.6) podem refletir a sua retenção nas mesmas fases suporte (minerais argilosos) e/ou estar associadas a inputs marinhos.

4. O Fe e o Mn mostram comportamentos idênticos ao longo do perfil vertical ($r = 0,85$; Fig. IV.6). As concentrações de ambos os elementos aumentam progressivamente das fácies mais grosseiras, compostas essencialmente por quartzo (grano 9, 8 e 7, Fe < 1,6%; Mn < 0,02%) para as fácies predominantemente vasosas da secção superior da coluna sedimentar (grano 6 a 1, Fe > 0,97%; Mn > 0,01%), em que os óxidos / hidróxidos de Fe e Mn ocorrem em maior quantidade.

Apesar das unidades de granulometria mais grosseira (> 63 μm) da base da sequência (grano 9, 8 e 7) possuírem os mais baixos conteúdos em Fe e Mn (devido à fraca representação de óxidos / hidróxidos de Fe/Mn), os sedimentos destes horizontes são caracterizados por razões Mn/Fe relativamente altas (Fig. IV.7). Tendo em conta que a razão Mn/Fe é um bom indicador da oxigenação do meio (e.g. Haenssler *et al.*, 2014), a elevação das razões Mn/Fe nestas fácies aponta para um ambiente deposicional sob influência marinha direta (com disponibilidade de oxigénio).

Por outro lado, a descida da razão Mn/Fe na transição dos sedimentos da amostra grano 7 para a grano 6 (a cerca de 4 m de profundidade) indicia um episódio de diminuição do potencial redox, que poderá estar a marcar o início da deposição lagunar num ambiente confinado pouco profundo (condições subóxicas a anóxicas).

Na secção superior do perfil, os teores máximos em Fe e Mn e as razões Mn/Fe mais altas estão registados nos sedimentos finos localizados a profundidades de 3,8m, 2,7m e 1,1m (Figs. IV.6 e IV.7), sugerindo que a sua deposição ocorreu em zonas rasas intertidais dominadas por uma dinâmica de maré (e sujeitas a fortes variações das condições redox).

5. O padrão de variação do P na sondagem S2 é semelhante ao do Fe (Figs. IV.6 e IV.7), como é bem evidenciado pelo elevado grau de correlação entre estes dois elementos ($r = 0,86$; Tabela IV.6). Dado que o fósforo é um elemento facilmente adsorvido à superfície de óxidos e hidróxidos de ferro em condições oxidantes por causa da sua afinidade com o Fe^{3+} , não é de estranhar que as concentrações mais altas de P (P = 668 mg/kg a 338 mg/Kg) ocorram nos horizontes mais enriquecidos em óxidos / hidróxidos de Fe e Mn (3,8m, 2,7m e 1,1m de profundidade; Fig. IV.7). No entanto, a possibilidade do P estar ligado a minerais argilosos (que também têm grande capacidade de adsorção para este elemento) não pode ser descartada, até porque o nível de correlação entre o P e o K é bastante alto ($r = 0,74$).

6. O Ca é o único dos elementos maiores analisados, cujos teores decrescem com a diminuição da granulometria dos sedimentos, i.e., da base para o topo da coluna

sedimentar, embora se observem dois pequenos máximos a 2,7m e 3,8 m de profundidade (Fig. IV.7). Assumindo que o cálcio existente nos sedimentos estudados está essencialmente associado à componente bioclástica (fragmentos de conchas), pode concluir-se que os depósitos arenosos basais (grano 9, 8 e 7) se devem ter formado num ambiente oxigenado de maior abertura à influência marinha, o que também é evidenciado pelos baixos valores de MO e CE obtidos nestes sedimentos (secção IV.2.2).

Por outro lado, as oscilações dos teores em Ca na secção superior do perfil refletem possivelmente a alternância de períodos de maior aporte de sedimentos fluviais (desprovidos de restos de conchas), com períodos de maior input de sedimentos marinhos (ricos em bioclastos).

A existência de picos de Ca nalguns dos níveis vasosos da parte superior da sequência (aos 3,8m e 2,7m de profundidade), onde também se registam aumentos dos valores de condutividade elétrica, dos teores em MO e das razões Fe/Mn poderá estar relacionada com a natureza do próprio ciclo de maré, sendo a transferência de bioclastos promovida em fases mais energéticas no meio do ciclo de maré e a deposição de sedimentos finos durante os períodos de estagnação da maré ou de estofa de maré.

IV.2.3.3 Elementos traço

Com base no nível de correlação que estabelecem entre si e com alguns elementos maiores (Al, K, Fe, P, Ca), bem como na semelhança dos seus padrões de variação, agruparam-se os elementos traço analisados nas amostras recolhidas na sondagem S2 em três grandes conjuntos: (a) elementos preferencialmente correlacionados com o Fe, Al e P (Zn, Cu, Pb e As); (b) elementos com forte afinidade com o Fe, Al e K (caso do V, Cr, Ni e Ba) e (c) elementos com perfis de distribuição vertical análogos ao do Ca (Sr) (Tabela IV.6; Figs. IV.8 a IV.11).

1. Os metais e metaloides do primeiro grupo (Zn, o Pb, o As e o Cu) ocorrem numa gama mais alargada de concentrações do que os do segundo grupo (Zn = 3 - 263 mg Kg⁻¹; Pb = 3 - 128 mg Kg⁻¹; As = 0 - 146 mg Kg⁻¹; Cu = 1 - 77 mg Kg⁻¹; Tabela IV.5). Os seus teores tendem a aumentar da base da sondagem em direção à superfície, atingindo os valores máximos aos 1,1m de profundidade (grano 1), onde sofrem um incremento acentuado (Fig. IV.8).

Ao longo da coluna sedimentar, observa-se ainda uma marcada redução das abundâncias dos quatro elementos a cerca de 4,0m de profundidade (na passagem das

amostras grano 7 para grano 6), assim como dois picos bem definidos a profundidades de 3,8m (grano 6) e 2,7m (grano 4) (Fig. IV.8; Tabela IV.5).

Para além das fortes correlações positivas que estes elementos definem entre si ($r > 0,93$; Tabela IV.6), também mostram boas correlações com o Fe ($r > 0,54$; Tabela IV.6) e com o Al ($r > 0,55$; Tabela IV.6), evidenciando bem a influência que os óxidos e hidróxidos de Fe e os minerais argilosos exercem na sua retenção (onde se fixam por adsorção). É de realçar ainda que o elevado grau de correlação dos quatro metais com o P ($r > 0,85$; Tabela IV.6) pode estar relacionada com a sua adsorção pelos óxidos e hidróxidos de Fe (onde o P é incorporado) ou com a formação de quelatos com a MO (à qual o P também se liga) (Varenes, 2003).

Com efeito, a presença de um máximo de Zn, Pb, As e Cu na amostra S2-2 (1,1 m de profundidade), que corresponde a uma vasa rica em fibras orgânicas e raízes de vegetação halófitas com teores altos em matéria orgânica (11,9%; Tabela IV.3), parece revelar que a matéria orgânica desempenhou, em conjunto com os óxidos / hidróxidos de Fe e minerais argilosos, um papel importante na retenção destes metais na camada mais superficial da sondagem.

A acumulação / imobilização do Zn, Pb, As e Cu em sedimentos estuarinos depende das condições redox e do pH do meio, sendo fortemente favorecida em ambientes com potenciais redox altos e pH neutros a alcalinos (Guo *et al.*, 1997). Deste modo, a diminuição brusca dos conteúdos destes metais nos sedimentos recolhidos a cerca de 4,0 m de profundidade (que coincide com um decréscimo de Fe e Al, Figs. IV.5 e IV.6) poderá ser atribuída à diminuição de pH registada neste horizonte (Fig. IV.4), corroborando a hipótese da sua deposição ter ocorrido numa área confinada de águas estagnadas (condições subóxicas a anóxicas, pH ácido), em que os óxidos e hidróxidos de Fe são destabilizados devido à redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} .

Em contrapartida, os picos observados a profundidades de 3,8m (grano 6) e 2,7m (grano 4) estão associados a sedimentos ricos em óxidos / hidróxidos de Fe e minerais argilosos que, como se referiu anteriormente, parecem ter-se depositado em ambiente tipicamente lagunar de raso de maré lodoso ou sapal (condições redox variáveis, pH neutros a alcalinos). Nestes ambientes, a confluência da água fluvial doce (que transporta os metais) com a água estuarina salobra potencia a floculação dos quatro metais. O facto do Zn ser dos elementos que apresenta maior taxa de floculação (Karbassi & Ayaz, 2007) permitiria explicar ainda as suas altas concentrações nestes sedimentos.

Já a ausência de enriquecimentos em Zn, Pb, As e Cu nas unidades de granulometria um pouco mais grosseira (grano 5 e grano 3) intercaladas na secção superior do perfil (Fig. IV.8) sugere um regime mais energético de deposição, possivelmente relacionado com eventos de cheias e / ou de intrusão salina superficial, que inibiu a acumulação de material particulado fino (óxidos / hidróxidos de ferro, minerais argilosos e matéria orgânica).

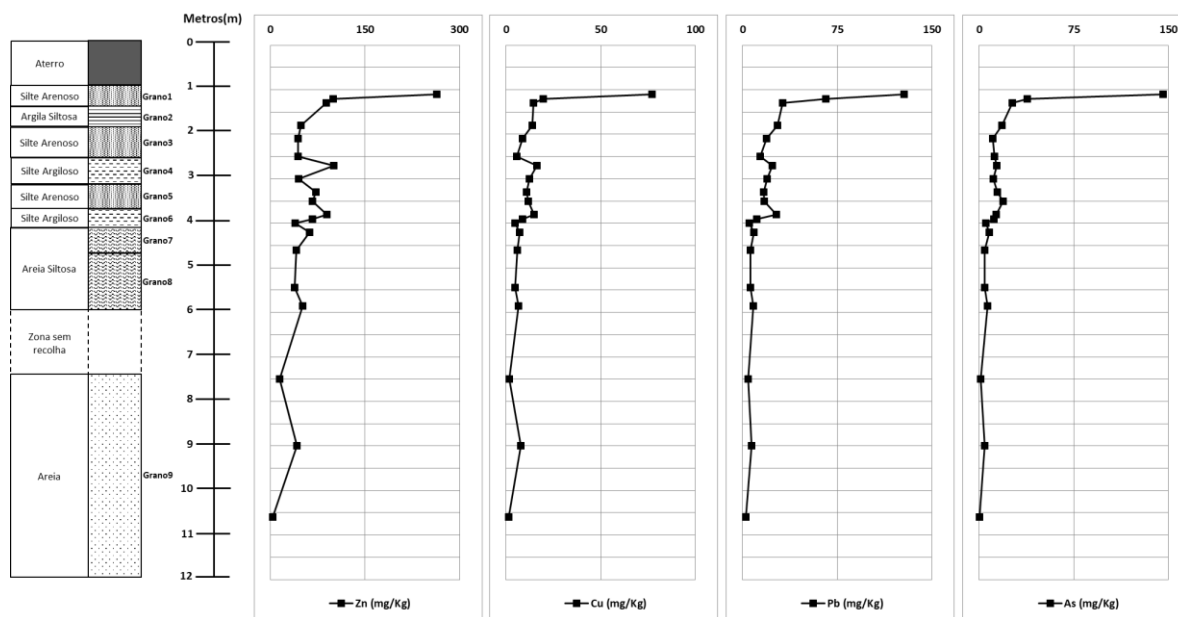


Figura IV.8: Variação dos teores de Zn, Cu, Pb e As ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

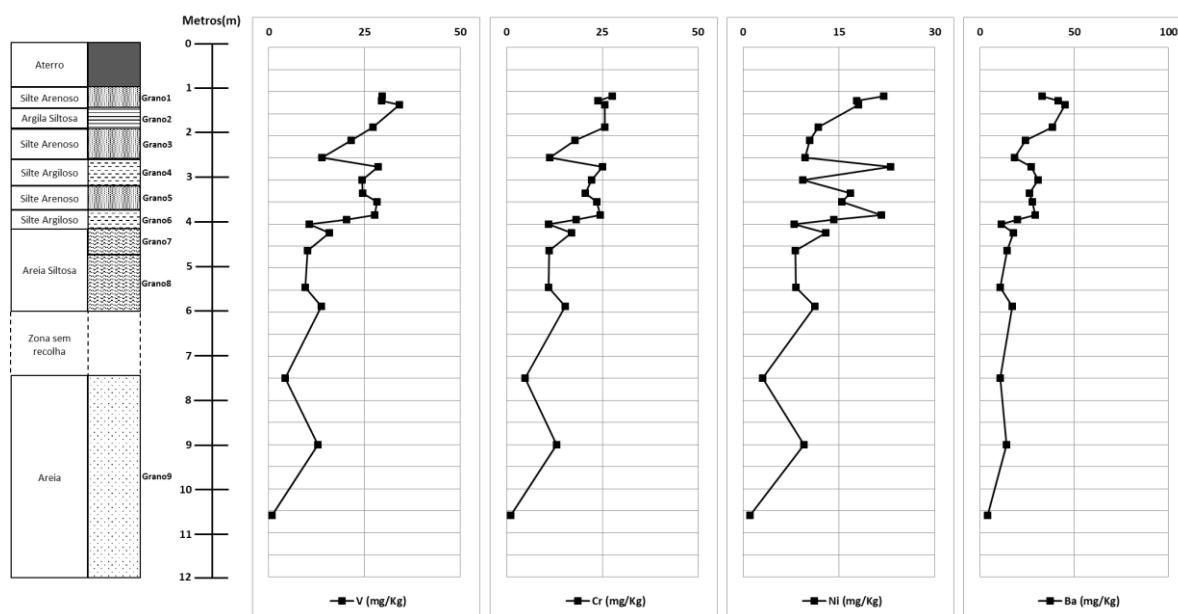


Figura IV.9: Variação dos teores de V, Cr, Ni e Ba ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

Cabe referir, por fim, que a presença de um horizonte com teores muito altos em Zn, Pb, As e Cu no topo da sondagem (1,1m de profundidade) leva a supor que estes sedimentos foram sujeitos a contaminação antrópica uma vez que geralmente, em condições normais, apresentam uma baixa mobilidade vertical.

À semelhança de outros sistemas costeiros, a laguna de Aveiro e a região envolvente têm sofrido uma redução da sua qualidade ambiental devido a atividades antrópicas (e.g. Martins *et al.*, 2013). Entre as principais fontes de poluentes incluem-se as descargas das indústrias (alimentares, têxteis, papel, curtumes, produtos químicos, metalomecânicas, madeira, cerâmica) localizadas nas margens da laguna e dos rios e ribeiras que a ela afluem, as explorações minerais e os esgotos urbanos, com especial relevo para os efluentes de unidades fabris do Complexo Industrial de Estarreja (e.g. Martins *et al.*, 2013).

Existe, assim, uma forte probabilidade da elevação das concentrações em Zn, Pb, As e Cu a 1,1 m de profundidade (am. S2-2) ter origem antrópica. Quando se comparam os seus teores com as diretrizes estabelecidas para avaliar da qualidade do sedimento (Tabela IV.7), verifica-se que o Zn, Pb e Cu estão próximo de atingir níveis de toxicidade, enquanto o As ultrapassa claramente os limites aceitáveis.

Tabela IV.7: Comparação dos teores de Cu, Zn, As, Pb, Ni e Cr, da amostra S2-2 com os valores máximos recomendáveis no Decreto-lei nº 118/2006, ISQG e PEL (CCME, 1997), ERL e ERM (Long *et al.*, 1995).

	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Amostra S2-2	77,10	263,39	146,09	128,05	21,97	27,62
Dec. Lei 118/2006	100-200	300-450	-	300-450	75-110	200-300
ISQG ¹	18,7	124	7,24	30,2	-	52,3
PEL ²	108	271	41,6	102	-	160
ERL ³	34	150	8,2	46,7	20,9	81
ERM ⁴	270	410	70	218	51,6	370

¹ISQG - Interim Sediment Quality Guideline, limiar abaixo do qual não são esperados efeitos biológicos adversos

²PEL - Probable Effect Level, nível acima do qual ocorrem frequentemente efeitos tóxicos

³ERL – Limiar abaixo do qual a probabilidade de toxicidade é reduzida

⁴ERM - Nível acima do qual a probabilidade de toxicidade é elevada

O As constitui, assim, o elemento ao qual se associa um maior risco de toxicidade para os organismos vivos, embora os sedimentos da amostra S2-2 também revelem alguns sinais de contaminação em Zn, Pb e Cu.

2. Os elementos do segundo grupo (V, Cr, Ni e Ba) apresentam um comportamento semelhante, em muitos aspetos, ao dos metais do primeiro grupo (Zn, Pb, As e Cu), diferenciando-se destes pelas seguintes características principais:

- (a) estão presentes no conjunto da sondagem num intervalo bastante mais estreito de teores ($V = 1 - 34 \text{ mg kg}^{-1}$; $Cr = 1 - 28 \text{ mg kg}^{-1}$; $Ni = 1 - 23 \text{ mg kg}^{-1}$; $Ba = 4 - 45 \text{ mg kg}^{-1}$; Tabela IV.5; Fig. IV.9);
- (b) definem fortes correlações positivas com o K, além do Fe e do Al (Tabela IV.6);
- (c) não mostram um enriquecimento preferencial no topo da sequência (Fig. IV.9).

Entre a base e o topo do perfil, as suas concentrações tendem a aumentar, definindo dois picos a profundidades de 3,8m (grano 6) e 2,7m (grano 4) e uma depressão aos 4,0m, tal como já se tinha observado com o Zn, Pb, As e Cu (Figs. IV.8 e IV.9).

As tendências de variação do V, Cr, Ni e Ba ao longo da coluna sedimentar e o seu grau de correlação com o K, Al e Fe (Tabela IV.6) revelam que a distribuição destes elementos foi predominantemente controlada pela fração aluminossilicatada (minerais argilosos) e pelos óxidos / hidróxidos de Fe. O facto de exibirem correlações muito elevadas com o K ($r > 0,90$) e o Al ($r > 0,86$) sugere, contudo, que a sua afinidade com os minerais argilosos é superior à do Zn, Pb, As e Cu.

Em contraste com os metais e metalóides do grupo 1, nenhum destes quatro elementos está muito enriquecido na amostra S2-2 (colhida a 1,1m de profundidade) (Fig. IV.9). Como se pode verificar na Tabela IV.7, os teores em Ni e Cr nesta amostra situam-se próximo ou abaixo dos limiares abaixo dos quais não são esperados efeitos biológicos adversos (ISQG e ERL; Tabela IV.7), pelo que se pode considerar que mesmo os sedimentos com concentrações mais altas em Ni e Cr (am. S2-2) não estão contaminados nestes dois metais.

A presença de picos de V, Cr, Ni e Ba a profundidades de 3,8m (grano 6) e 2,7m (grano 4) e de um mínimo aos 4,0m (grano 6) parecem refletir a maior ou menor abundância de minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe e matéria orgânica nos sedimentos vasosos, o que está intimamente relacionado com variações nas condições redox e de pH do meio.

O Ba, quando não é incorporado na barite (de origem biogénica ou diagenética), pode estar ligado à calcite (e.g. conchas de foraminíferos) ou associar-se aos

aluminossilicatos e óxidos e hidróxidos (FeOOH ou MnOOH) por co-precipitação ou adsorção. A sua imobilização nos óxidos e hidróxidos é favorecida em condições de pH altas e diminui significativamente com a descida do pH.

O Cr surge no ambiente em dois estados de oxidação termodinamicamente estáveis: Cr³⁺ e Cr⁶⁺. Apesar do estado hexavalente ser o mais estável em condições aeróbias, raramente se encontra Cr⁶⁺ em meios aquáticos (e.g. Moreira, 2015). Na presença de matéria orgânica em decomposição, o Cr⁶⁺ é reduzido para Cr³⁺ e adsorvido pelo material particulado ou, no caso de não ser adsorvido, tende a formar grandes complexos polinucleares não solúveis (e.g. Moreira, 2015). Em condições anóxicas, o Cr⁶⁺ é reduzido para Cr³⁺ por ação do S²⁻ e Fe²⁺, mas a sua captação por estes sulfuretos é muito limitada (e.g. Moreira, 2015). A pH superiores a 6, o Cr³⁺ precipita como (Fe,Cr)(OH)₃ e acumula-se nos sedimentos finos.

O Ni está presente sob a forma de iões solúveis em águas marinhas bem oxigenadas e é reduzido para vários tipos de iões hidratados em condições anóxicas. Em condições oxidantes, o Ni é frequentemente retido nos sedimentos por adsorção aos óxidos de Fe, Al e Mn e minerais argilosos, enquanto, em ambiente redutor, tende a co-precipitar com os sulfuretos (Varenes, 2003). A sua mobilidade diminui, em geral, com o aumento do pH (sendo relativamente solúvel a pH inferior a 6,5 e insolúvel a pH superior a 6,7).

Em condições oxidantes, o V ocorre essencialmente como oxoaniões de vanadato, que se ligam facilmente aos óxidos e hidróxidos de Fe, à matéria orgânica e aos minerais argilosos por adsorção, se o ambiente for neutro ou alcalino. Em ambiente ácido, predomina a sua forma catiónica que se encontra complexada com ácidos orgânicos, estando disponível para as plantas (Kabata-Pendias, 2011).

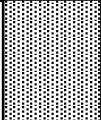
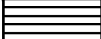
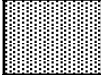
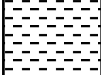
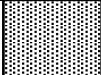
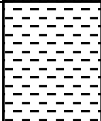
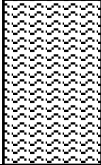
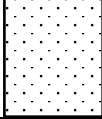
Deste modo, é possível atribuir os picos de V, Cr, Ni e Ba nas amostras recolhidas a 3,8m e 2,7m de profundidade à retenção preferencial destes elementos em óxidos / hidróxidos e minerais argilosos depositados em condições de pH superiores a 6 - 7, pois essas são as condições de pH prevaletentes ao longo da presente sondagem (excetuando entre os 4,5 e os 4,0m de profundidade). Em contrapartida, o empobrecimento observado na passagem dos sedimentos da amostra grano 7 para a grano 6 deverá estar relacionado com a brusca diminuição de pH registada neste horizonte.

Devido a diferenças no seu comportamento em distintas condições redox, alguns elementos traço (e.g. V, Cr, Ni, Cu, Zn) constituem indicadores sensíveis da

paleoxigenação do meio (e.g. Schaller *et al.* 1997; Wang & Zhai, 2008). A razão V/V+Ni é um dos parâmetros mais usados para inferir as condições redox do ambiente (e.g. Wang & Zhai, 2008).

Apresenta-se na Tabela IV.8 e na Figura IV.10, a variação das razões V/V+Ni nos sedimentos da sondagem estudada. Os resultados obtidos mostram que as amostras do nível de base da coluna sedimentar (10,6m de profundidade) são as únicas que exibem razões V/V+Ni inferiores a 0,46, indiciando condições aeróbicas. Todas as restantes amostras se projetam nos campos das fácies quase anaeróbicas (V/V+Ni = 0,46 - 0,60) ou mesmo anaeróbicas (V/V+Ni > 0,60).

Tabela IV.8: Teores de V e Ni e razões V/V+Ni nos sedimentos da sondagem S2.

		grano	Profundidade estimada (m)	Ref. Amostra	V (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V/(V+Ni)
Silte Arenoso		Grano1	1,1	S2-2	29,54	21,97	0,57
			1,2	S2-3	29,46	17,80	0,62
			1,3	S2-4	34,12	18,05	0,65
Argila Siltosa		Grano2	1,8	S2-8	27,17	11,73	0,70
Silte Arenoso		Grano3	2,1	S2-11	21,53	10,40	0,67
			2,5	S2-15	13,91	9,74	0,59
Silte Argiloso		Grano4	2,7	S2-17	28,50	23,11	0,55
			3,0	S2-20	24,32	9,36	0,72
Silte Arenoso		Grano5	3,3	S2-23	24,44	16,83	0,59
			3,5	S2-25	28,30	15,43	0,65
Silte Argiloso		Grano6	3,8	S2-28	27,64	21,61	0,56
			3,9	S2-29	20,28	14,22	0,59
			4,0	S2-30	10,50	8,03	0,57
Areia Siltosa		Grano7	4,2	S2-32	15,85	12,92	0,55
			4,6	S2-34	10,07	8,21	0,55
		Grano8	5,4	S2-38	9,57	8,25	0,54
Areia		Grano9	5,9	S2-40	13,73	11,20	0,55
			7,5	S2-42	4,29	3,04	0,59
			9,0	S2-43	12,77	9,52	0,57
			10,6	S2-46	0,84	1,06	0,44

Verifica-se ainda que, entre os 9 e os 4m de profundidade, as razões V/V+Ni se mantêm relativamente constantes (no domínio quase anaeróbico), enquanto nos horizontes suprajacentes ocorre uma flutuação significativa de valores entre condições

subóxicas (com baixa disponibilidade de oxigénio) a anóxicas (sem oxigénio), tal como se tinha inferido a partir da variação das razões Mn/Fe (Fig. IV.10).

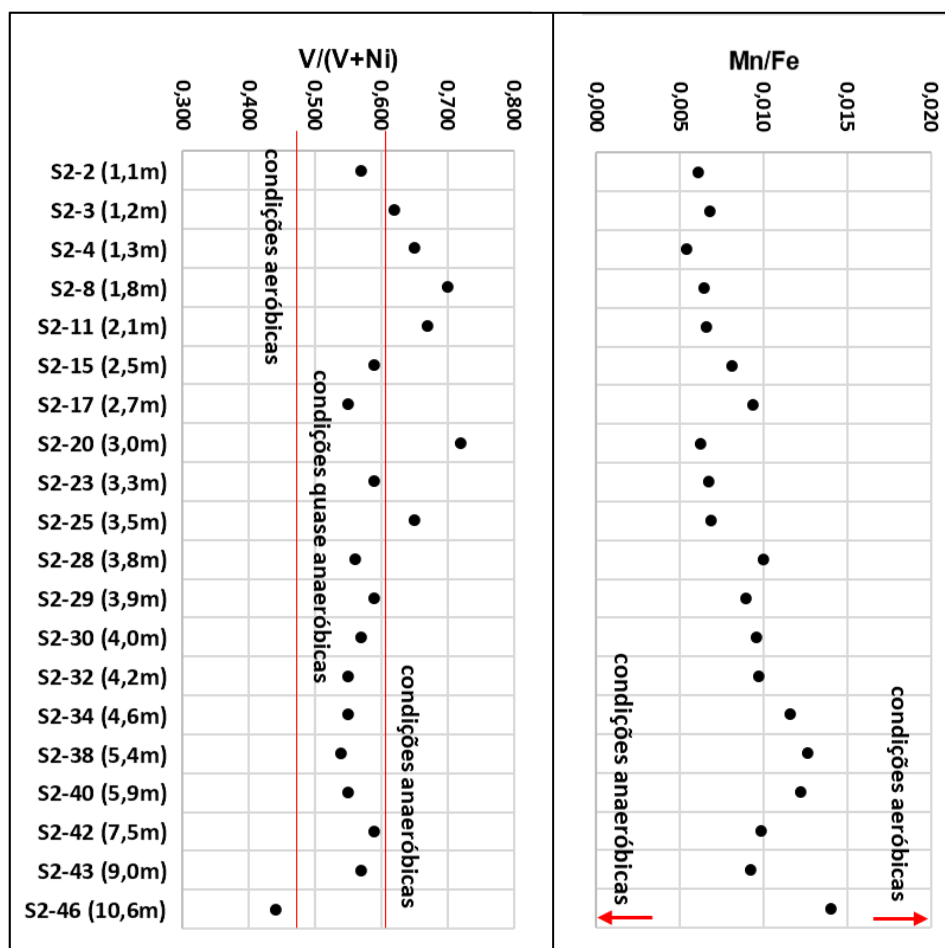


Figura IV.10: Variação das razões V/V+Ni e Mn/Fe ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

As oscilações observadas na secção superior da sequência são típicas de ambientes interdiciais, em que o estado de oxidação dos sedimentos está continuamente a mudar devido à alternância de períodos de emersão e imersão, impedindo a estruturação de uma zonação redox estável (e.g. Wang & Zhai, 2008).

Apesar de não ser possível estabelecer relações diretas entre a composição elementar dos sedimentos e os seus teores em matéria orgânica porque se usaram escalas de amostragem diferentes (ver secção IV.2.2), o papel da matéria orgânica nas reações de oxidação-redução que ocorrem em ambientes intermareais não pode ser subestimado.

Nestes ambientes, a decomposição da matéria orgânica (autóctone ou alóctone) depende das espécies aceitadoras de eletrões presentes no sedimento ($O_2 \rightarrow NO_3^- \rightarrow$

$Mn^{4+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow O_4^{2-} \rightarrow CO_2^-$) e ocorre de forma sequencial com o aumento de profundidade, gerando uma estratificação em três camadas: a) na camada superficial óxica, a oxidação da matéria orgânica dá-se por redução do oxigénio dissolvido, b) na camada subóxica, através da redução do nitrato e dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e c) na zona anóxica, por meio da redução do sulfato e metanogénese (e.g. Moreira, 2015).

Ao condicionarem as diferentes vias de oxidação da matéria orgânica, as alterações das condições redox ao longo da coluna sedimentar podem afetar profundamente a distribuição dos elementos, provocando a sua retenção em óxidos / hidróxidos de Fe (na zona óxica e subóxica) e em sulfuretos (na zona anóxica) ou a sua libertação para a coluna de água.

Por isso, é muito provável que o comportamento do Zn, Pb, As, Cu, V, Cr e Ni nos sedimentos estudados tenha sido, pelo menos em parte, controlado pelos processos de decomposição da matéria orgânica, pois qualquer destes metais se liga facilmente a substâncias húmicas.

3. Dos elementos traço analisados, o Sr é o único cujo padrão de variação mimetiza o do Ca (Figs. IV.7 e IV.11). Ocorre em concentrações variando entre 10 e 230 $mg\ kg^{-1}$ (Tabela IV.5) e exibe fortes correlações positivas com o Ca ($r = 0,98$) e negativas com todos os restantes elementos (Tabela IV.6). Tal como o Ca, as concentrações de Sr tendem a diminuir da base para o topo do perfil e definem um mínimo aos 4,0m de profundidade e dois pequenos máximos a 2,7m e 3,8m de profundidade (Fig. IV.11).

Devido a semelhanças de carga e de raio iónico, o ião Sr^{2+} (1,18 Å) tem grande afinidade com o Ca^{2+} (1,00 Å), substituindo-o na estrutura dos minerais ricos em cálcio (plagioclase, calcite, aragonite, dolomite). No caso em estudo, a variabilidade do Ca (e do Sr) parece estar predominantemente relacionada com a fração bioclástica (conchas/carapaças carbonatadas de organismos marinhos), uma vez que os enriquecimentos dos dois elementos ocorrem nos horizontes em que se encontraram restos de conchas em maior quantidade (Tabela IV.9).

Assim, e como se sugeriu anteriormente, a presença de teores mais elevados de Ca e Sr nos níveis basais da sequência poderá refletir um ambiente de deposição de maior abertura à influência marinha, enquanto o decréscimo das concentrações de Ca e Sr na secção superior do perfil aponta para um meio de deposição menos energético dominado por uma dinâmica de maré (lagunar), sendo possível que a irregularidade do padrão de distribuição vertical dos dois elementos na parte superior da coluna

sedimentar resulte da alternância entre períodos de maior aporte de sedimentos fluviais (desprovidos de restos de conchas) com períodos de maior input de sedimentos marinhos (ricos em bioclastos).

A razão Sr/Ba tem sido usada por muitos autores como um indicador da salinidade do meio e da contribuição relativa de águas doces ($Sr/Ba < 1$) e salobras ($Sr/Ba > 1$) em ambientes intermareais (e.g. Wang & Zhai, 2008). Como se pode verificar através da comparação entre a Figura IV.11 e a Tabela IV.9, as razões Sr/Ba nos sedimentos analisados tendem a aumentar com o incremento da componente bioclástica de origem marinha.

Tabela IV.9: Teores de Sr e Ba e razões Sr/Ba nos sedimentos da sondagem S2.

		grano	Profundidade estimada (m)	Ref. Amostra	Sr (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Sr/Ba				
Silte Arenoso		Grano1	1,1	S2-2	41,34	32,90	1,26				
			1,2	S2-3	34,60	41,39	0,84				
			1,3	S2-4	30,54	45,09	0,68				
Argila Siltosa		Grano2	1,8	S2-8	31,41	38,59	0,81				
Silte Arenoso		Grano3	2,1	S2-11	23,41	24,29	0,96				
			2,5	S2-15	18,24	18,42	0,99				
Silte Argiloso		Grano4	2,7	S2-17	44,37	27,32	1,62				
			3,0	S2-20	39,29	30,95	1,27				
Silte Arenoso		Grano5	3,3	S2-23	22,96	26,22	0,88				
			3,5	S2-25	30,49	27,86	1,09				
Silte Argiloso		Grano6	3,8	S2-28	56,82	29,49	1,93				
			3,9	S2-29	37,68	19,87	1,90				
			4,0	S2-30	10,25	11,51	0,89				
Areia Siltosa		Grano7	4,2	S2-32	14,98	17,64	0,85				
			4,6	S2-34	38,93	14,48	2,69				
		Grano8	5,4	S2-38	40,42	10,67	3,79				
5,9	S2-40		53,15	17,33	3,07						
Areia		Grano9	7,5	S2-42	58,14	10,69	5,44				
			9,0	S2-43	78,62	14,20	5,54				
			10,6	S2-46	230,37	4,11	56,06				

- Presença de conchas de organismos marinhos visíveis a olho nu nas amostras.

- Ausência de conchas de organismos marinhos visíveis a olho nu nas amostras.

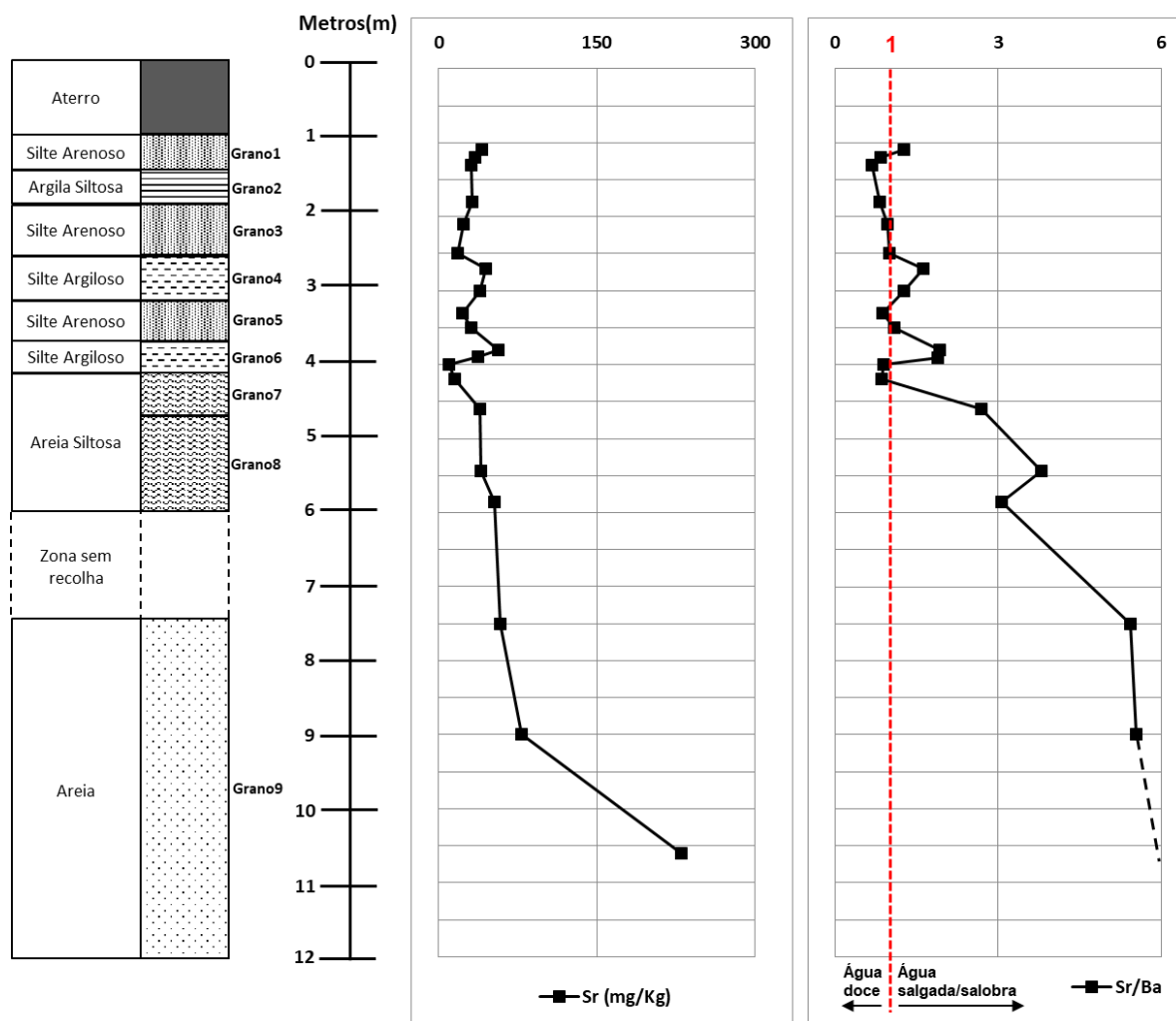


Figura IV.11: Variação dos teores de Ca e das razões Sr/Ba ao longo do perfil vertical da sondagem S2.

O facto do Ca e o Sr estarem essencialmente ligados à componente bioclástica na sequência estudada permite usar a razão Sr/Ba como indicador paleoambiental.

Deste modo, as elevadas razões Sr/Ba registadas nos níveis arenosos da base do perfil (Fig. IV.11) vêm apoiar a suposição da deposição destes sedimentos ter ocorrido num ambiente com forte influência marinha. Por outro lado, a brusca redução das razões Sr/Ba a cerca de 4,0m de profundidade (Fig. IV.11) sugere uma mudança das condições de sedimentação para um ambiente lagunar de baixa salinidade em que o input fluvial foi dominante. Já as oscilações das razões Sr/Ba entre os 4,0m de profundidade e a superfície (Fig. IV.11) poderão ser atribuídas a constantes variações no aporte de sedimentos fluviais ($Sr/Ba < 1$) e marinhos ($Sr/Ba > 1$) provocadas pela dinâmica da maré, confirmando as conclusões acima retiradas.

IV.3. Caracterização físico-química e geoquímica das águas intersticiais

Sendo as águas intersticiais um dos principais veículos de difusão e troca de elementos químicos na interface sedimento – água e ao longo da própria coluna sedimentar, procedeu-se à extração das águas intersticiais das amostras de sedimentos, mediram-se os parâmetros físico-químicos e determinaram-se as concentrações de algumas espécies catiónicas dissolvidas por ICP-MS (Capítulo III).

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas IV.10 a IV.12, as matrizes de correlação entre as diferentes espécies químicas analisadas na Tabela IV.13 e a sua distribuição vertical está ilustrada nas Figuras IV.12 a IV.15.

IV.3.1. Parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica)

Como se pode verificar na Tabela IV.10 e na Figura IV.12, os valores de pH nas águas intersticiais mostram um padrão de variação irregular, sobretudo nos níveis superiores da sequência, embora com uma amplitude de valores bastante reduzida (pH = 7,2 – 8,2).

O caráter predominantemente subalcalino das águas intersticiais e a menor variabilidade dos seus valores de pH relativamente aos sedimentos sugerem que ocorreu um maior grau de homogeneização dos níveis de pH nas águas intersticiais. De qualquer modo, a existência de flutuações de pH mais vincadas no segmento superior do perfil é típica de ambientes intertidais, em que se sucedem períodos de maior influência marinha (elevando o pH) com períodos de maior afluência de águas continentais (baixando o pH).

A condutividade elétrica nas águas intersticiais varia entre um mínimo de 15,08 mS/cm e um máximo de 43,2 mS/cm (Tabela IV.10) e tende a aumentar em direção à superfície, definindo dois picos bem evidentes entre 4,2 – 3,9m (CE = 41,4 – 43,2 mS/cm) e 2,9 - 2,5m (CE = 40,1 – 42,4 mS/cm) de profundidade (Fig. IV.12).

Sendo a condutividade elétrica (CE) um parâmetro que varia em função do total de sais dissolvidos, é expectável que as águas contidas nos poros dos sedimentos com maior capacidade de retenção de elementos químicos sejam aquelas que apresentam condutividades elétricas mais altas. O incremento dos valores de CE da base para o topo da sequência estudada pode, por isso, ser explicado pelas diferenças de textura e composição mineralógica entre os sedimentos de base (areias, compostas essencialmente por quartzo) e os que ocupam a secção superior da coluna sedimentar (vasas, ricas em minerais de argila, óxidos / hidróxidos de Fe e Mn e MO).

Tabela IV.10: Valores de pH e condutividade elétrica nas águas intersticiais.

Profundidade (m)	Ref. Amostra	grano	pH	Condutividade (mS/cm)
1,0	S2-1	grano 1	7,70	23,43
1,1	S2-2	grano 1	7,68	25,56
1,2	S2-3	grano 1	7,95	29,32
1,3	S2-4	grano 1	7,63	30,30
1,5	S2-5	grano 1	7,30	31,10
1,6	S2-6	grano 2	7,48	31,80
1,7	S2-7	grano 2	7,97	35,30
1,8	S2-8	grano 2	8,02	34,40
1,9	S2-9	grano 2	7,80	32,90
2,0	S2-10	grano 2	7,50	36,90
2,1	S2-11	grano 3	7,56	37,50
2,2	S2-12	grano 3	7,50	39,90
2,3	S2-13	grano 3	7,62	39,50
2,4	S2-14	grano 3	7,43	39,30
2,5	S2-15	grano 3	7,22	40,10
2,6	S2-16	grano 4	7,22	41,80
2,7	S2-17	grano 4	7,38	42,30
2,8	S2-18	grano 4	7,40	41,80
2,9	S2-19	grano 4	7,25	42,40
3,0	S2-20	grano 4	8,10	33,60
3,1	S2-21	grano 5	8,07	34,00
3,2	S2-22	grano 5	7,93	35,70
3,3	S2-23	grano 5	8,07	35,90
3,4	S2-24	grano 5	7,35	36,30
3,5	S2-25	grano 5	8,00	35,50
3,6	S2-26	grano 6	8,04	36,80
3,7	S2-27	grano 6	7,63	35,20
3,8	S2-28	grano 6	8,04	36,80
3,9	S2-29	grano 6	8,13	41,90
4,0	S2-30	grano 6	7,53	43,20
4,1	S2-31	grano 7	8,02	40,30
4,2	S2-32	grano 7	7,86	41,40
4,5	S2-33	grano 7	7,60	39,30
4,6	S2-34	grano 7	7,62	29,46
4,8	S2-35	grano 7	7,27	34,90
5,0	S2-36	grano 8	7,52	36,40
5,2	S2-37	grano 8	7,56	35,70
5,4	S2-38	grano 8	7,35	33,10
5,7	S2-39	grano 8	7,73	31,40
5,9	S2-40	grano 8	7,60	28,05
6,0	S2-41	grano 8	7,60	25,20
zona sem recolha				
7,5	S2-42	grano 9	7,92	19,23
9,0	S2-43	grano 9	8,16	20,22
9,1	S2-44	grano 9	8,05	16,95
10,5	S2-45	grano 9	7,99	19,66
10,6	S2-46	grano 9	7,76	15,08
12,0	S2-47	grano 9	7,49	26,46

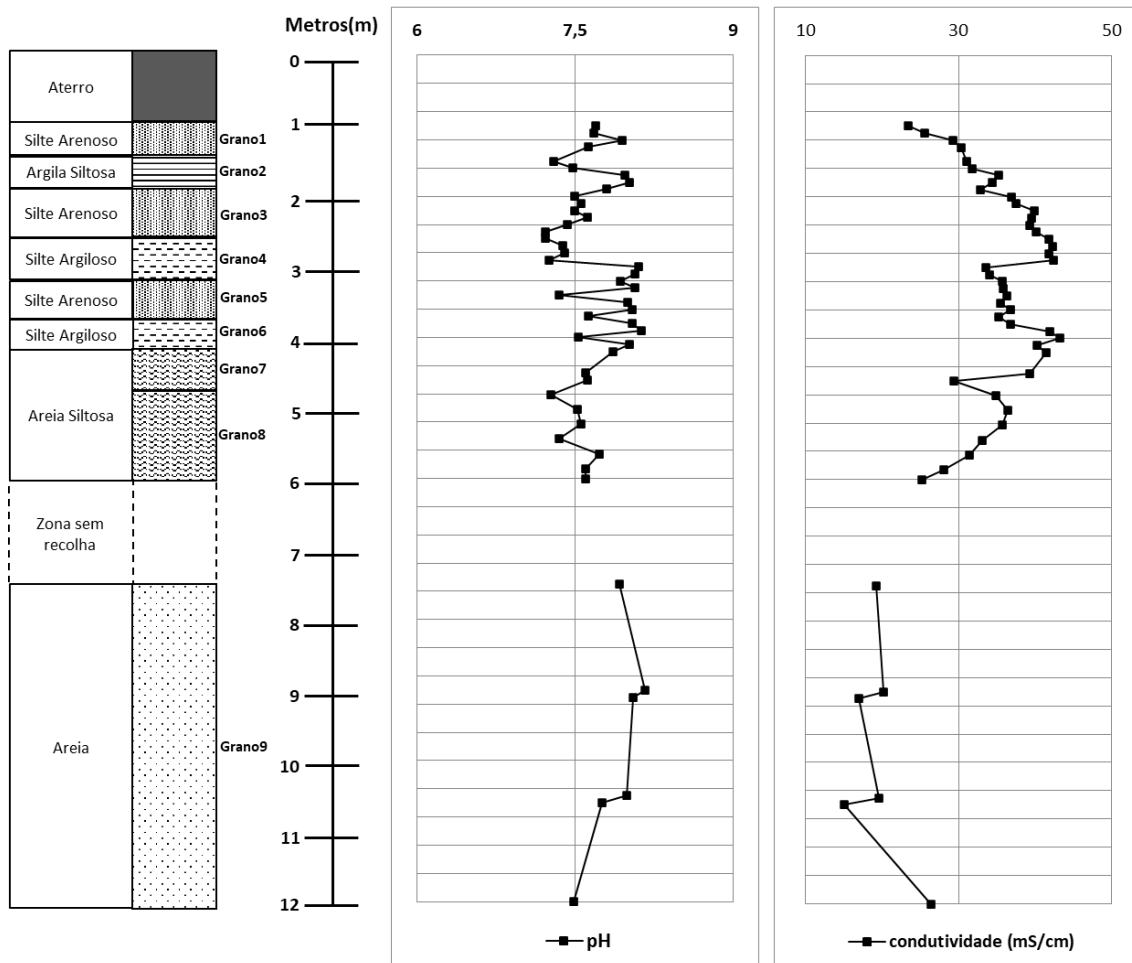


Figura IV.12: Variação do pH e condutividade eléctrica nas águas intersticiais.

Os dois picos de condutividade eléctrica observados entre os 4,2 – 3,9m e os 2,9 - 2,5m de profundidade (Fig. IV.12) coincidem aproximadamente com horizontes em que se acumularam sedimentos com forte predominância da componente silto-argilosa (grano 6 e 4) e onde também se registaram máximos de CE (secção IV.2.2). No entanto, a proximidade dos valores de CE destas águas intersticiais com os da água do mar (aproximadamente 50 mS/cm a 25°C) aponta para eventos importantes de entrada de água salgada no sistema (intrusão salina).

IV.3.2. Geoquímica de águas intersticiais

Em termos geoquímicos, as amostras de águas intersticiais são caracterizadas por concentrações baixas a muito baixas em todas as espécies químicas (Tabelas IV.11 e IV.12).

Dos elementos analisados, o Na é o mais abundante (0,26 – 1,01%). Como se pode verificar na Tabela IV.11 e Figura IV.13, as águas intersticiais dos níveis arenosos basais estão, em geral, mais empobrecidas em Na ($\text{Na} < 0,71\%$) do que as dos sedimentos vasosos suprajacentes ($\text{Na} > 0,78\%$).

Na secção superior da coluna sedimentar, as concentrações máximas de Na ocorrem a profundidades de 4,0m ($\text{Na} = 0,99\%$) e 2,7m ($\text{Na} = 1,01\%$) e definem um mínimo aos 4,6m de profundidade ($\text{Na} = 0,62\%$) e outro nos horizontes mais superficiais ($\text{Na} = 0,50 - 0,64\%$) (Fig. IV.13).

Enquanto os baixos teores de Na nas águas intersticiais do segmento inferior do perfil são facilmente explicados pela textura (arenosa) dos sedimentos que as alojam e a fraca concentração deste elemento nestas unidades, a variabilidade do comportamento do Na no troço superior da coluna sedimentar parece refletir, pelo menos em parte, o regime de transporte-reação induzido pela inundação dos sedimentos intertidais.

Tabela IV.11: Teores em Na, Mg, Ca, K, Fe, Mn e P nas águas intersticiais.

Profundidade (m)	Ref. Amostra	grano	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	P ($\mu\text{g/L}$)
1,1	S2-2	grano 1	5079,99	510,47	178,60	191,18	1956,92	175,92	457,08
1,2	S2-3	grano 1	6164,57	683,71	86,00	226,15	6055,74	2,68	931,71
1,3	S2-4	grano 1	6446,40	719,85	81,88	238,31	1944,01	0,50	217,68
1,8	S2-8	grano 2	7957,20	978,01	95,94	283,76	988,99	125,94	3216,96
2,1	S2-11	grano 3	8938,05	1116,97	466,75	314,50	470,11	301,22	572,28
2,5	S2-15	grano 3	9453,99	1206,90	424,31	327,39	112,59	314,62	190,96
2,7	S2-17	grano 4	10129,10	1366,19	484,81	344,49	932,84	657,82	3559,62
3,0	S2-20	grano 4	7839,68	961,38	155,73	291,65	1448,09	5,62	551,04
3,3	S2-23	grano 5	8496,76	1067,21	165,30	305,63	339,76	1,10	175,37
3,5	S2-25	grano 5	8465,99	1051,81	334,11	303,87	487,88	114,61	224,68
3,8	S2-28	grano 6	8946,08	1173,06	429,63	315,48	1229,72	735,01	4024,25
3,9	S2-29	grano 6	9988,58	1382,19	516,95	329,75	147,25	651,18	3757,46
4,0	S2-30	grano 6	9982,61	1401,85	537,93	322,64	620,52	276,52	3284,85
4,2	S2-32	grano 7	9641,61	1327,88	527,97	318,77	165,29	122,57	2931,92
4,6	S2-34	grano 7	6185,19	805,40	349,62	228,89	297,54	184,26	1166,38
5,4	S2-38	grano 8	7122,18	965,95	446,73	281,97	167,59	133,29	2424,35
5,9	S2-40	grano 8	5992,76	731,59	349,53	259,72	166,90	78,93	2367,79
zona sem recolha									
7,5	S2-42	grano 9	3506,99	377,58	212,38	164,66	164,99	25,70	2294,48
9,0	S2-43	grano 9	3537,86	387,96	218,13	165,29	289,15	52,80	2221,82
10,6	S2-46	grano 9	2598,77	314,26	179,27	116,45	150,62	200,93	387,04
		Máximo	10129,10	1401,85	537,93	344,49	6055,74	735,01	4024,25
		Mínimo	2598,77	314,26	81,88	116,45	112,59	0,50	175,37

Tabela IV.12: Teores em As, V, Cr, Ba e Sr nas águas intersticiais.

Profundidade (m)	Ref. Amostra	Grano	As (µg/L)	V (µg/L)	Cr (µg/L)	Ba (µg/L)	Sr (µg/L)
1,1	S2-2	grano 1	355,34	7,90	4,09	17,30	3930,75
1,2	S2-3	grano 1	74,45	20,94	4,90	10,11	3740,73
1,3	S2-4	grano 1	46,25	5,89	4,84	5,89	3637,80
1,8	S2-8	grano 2	14,32	16,71	6,94	34,76	5578,40
2,1	S2-11	grano 3	2,14	4,15	4,86	38,58	9316,16
2,5	S2-15	grano 3	2,22	1,64	4,29	32,87	9366,62
2,7	S2-17	grano 4	9,59	7,12	4,70	43,52	10878,22
3,0	S2-20	grano 4	5,81	6,38	4,53	9,18	5458,55
3,3	S2-23	grano 5	1,49	1,52	4,03	9,28	6138,27
3,5	S2-25	grano 5	2,03	1,72	4,10	20,66	7958,27
3,8	S2-28	grano 6	6,02	3,87	9,11	37,82	9654,80
3,9	S2-29	grano 6	3,30	3,60	5,00	33,79	11125,23
4,0	S2-30	grano 6	3,28	2,13	4,99	27,58	11112,16
4,2	S2-32	grano 7	4,91	3,12	4,67	26,13	10621,94
4,6	S2-34	grano 7	8,83	3,26	2,89	35,13	6693,66
5,4	S2-38	grano 8	10,12	2,40	3,77	24,75	8778,50
5,9	S2-40	grano 8	6,17	2,41	3,17	24,45	6970,67
zona sem recolha							
7,5	S2-42	grano 9	12,02	9,64	2,48	14,36	3889,19
9,0	S2-43	grano 9	5,44	3,88	2,31	14,08	4019,10
10,6	S2-46	grano 9	14,92	36,74	1,25	10,10	3398,84
		Máximo	355,34	36,74	9,11	43,52	11125,23
		Mínimo	1,49	1,52	1,25	5,89	3398,84

Tabela IV.13: Coeficientes de correlação de Spearman.

	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	As	V	Cr	Ba	Sr
Fe	1,00											
Mn	-0,19	1,00										
Mg	-0,18	0,56	1,00									
Ca	-0,48	0,65	0,71	1,00								
Na	-0,10	0,52	0,99	0,63	1,00							
K	-0,13	0,48	0,96	0,62	0,98	1,00						
P	-0,19	0,58	0,41	0,52	0,33	0,32	1,00					
As	0,38	-0,10	-0,35	-0,31	-0,29	-0,34	-0,26	1,00				
V	0,34	-0,13	-0,52	-0,50	-0,54	-0,61	-0,17	0,12	1,00			
Cr	0,26	0,50	0,59	0,18	0,64	0,63	0,44	-0,02	-0,24	1,00		
Ba	-0,32	0,76	0,64	0,73	0,60	0,60	0,57	-0,22	-0,32	0,46	1,00	
Sr	-0,38	0,68	0,91	0,93	0,86	0,84	0,54	-0,37	-0,53	0,42	0,77	1,00

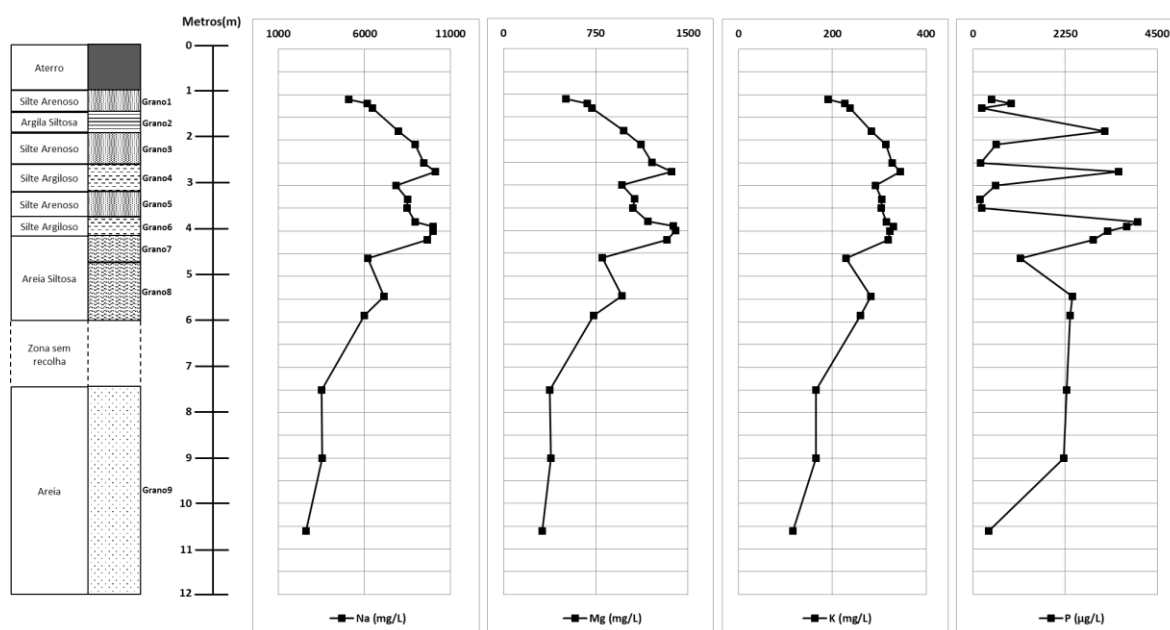


Figura IV.13: Variação vertical dos teores de Na, Mg, K e P nas águas intersticiais.

Durante os eventos de inundação pela maré, a água da maré infiltra-se através da superfície do sedimento, provocando movimentos de água intersticial no seu interior e rompendo o equilíbrio dinâmico da água intersticial, sobretudo nas camadas de maior permeabilidade. Isto significa que as oscilações dos teores de sódio nas águas intersticiais do segmento superior da sequência podem não estar exclusivamente relacionadas com os conteúdos em Na da fração sólida dos sedimentos, mas traduzir também os efeitos da maré.

Deste modo, é possível que os dois picos de Na a profundidades de 4,0m e 2,7m estejam associados a episódios de intrusão salina (ou a taxas de submersão mais altas) e o declínio dos teores deste elemento aos 4,6m de profundidade e nos horizontes superficiais correspondam a períodos de menor input marinho e consequente terrestrialização do sistema.

O Mg e o K exibem um comportamento muito semelhante ao do Na nas águas intersticiais, como é bem patenteado pelas fortes correlações positivas entre os três elementos ($r_{Na-Mg} = 0,99$; $r_{Na-K} = 0,98$; $r_{Mg-K} = 0,96$; Tabela IV.13) e a distribuição vertical dos seus teores ao longo da sondagem (Fig. IV.13). Dado que a sua solubilidade é muito inferior à do Na, as concentrações dos dois elementos nas águas intersticiais são consideravelmente mais baixas do que as do sódio (Mg = 0,03 – 0,14%; K = 0,01 – 0,03%). No entanto, a variabilidade dos teores destas espécies químicas nas águas

intersticiais parece ter sido controlada pelo mesmo tipo de processos que se invocaram para o Na.

O P exibe um padrão de variação muito oscilatório nas águas intersticiais e não está bem correlacionado com nenhuma das outras espécies químicas (Fig. IV.13 e Tabela IV.13). Os teores de P variam entre 175,37 µg/L e 4024,25 µg/L, atingindo valores máximos aos 3,8m, 2,7m e 1,8m de profundidade (Fig. IV.13).

Apesar dos fracos níveis de correlação com os outros elementos (em particular com o Fe), o P parece mostrar alguma afinidade com o Mn e o Ba ($r_{P-Mn} = 0,58$; $r_{P-Ba} = 0,57$; Tabela IV.13), levando a supor que a sua maior mobilização para as águas intersticiais ocorreu em horizontes sedimentares enriquecidos nas fases minerais que concentram estes elementos (óxidos/hidróxidos de Fe-Mn e aluminossilicatos), o que acontece aos 3,8m, 2,7m de profundidade (secção IV.2.3.2).

É possível que a competição entre a fração litogénica do sedimento, a matéria orgânica e a componente bioclástica (aos quais o P também se liga e que também estão presentes nestes horizontes), tenha sido responsável pela irregularidade da sua distribuição nas águas intersticiais e pela ausência de correlações fortes entre o P e os restantes elementos.

O perfil vertical do Fe dissolvido é caracterizado por valores uniformes e muito baixos desde a base da sequência até cerca de 4,0m de profundidade ($Fe < 297,4 \mu\text{g/L}$), após o que o Fe passa a apresentar um comportamento mais flutuante, definindo dois pequenos máximos aos 3,8m e 3,0m de profundidade e um pico muito pronunciado aos 1,2m de profundidade (Fig. IV.14 e Tabela IV.13).

Dada a baixa solubilidade do Fe em condições subóxicas e de pH subalcalino, como as que parecem ter prevalecido durante a deposição de grande parte desta sequência, é compreensível que este elemento ocorra em concentrações vestigiais na maioria das amostras de água de poro.

Já a presença de picos de Fe aos 3,8m, 3,0m e 1,2m sugere que as reações de decomposição da matéria orgânica promoveram a redução dos óxidos e hidróxidos de Fe presentes nestes horizontes, libertando iões Fe^{2+} para as águas intersticiais, o que deverá estar associado aos efeitos das variações constantes da fronteira redox provocadas por diferentes taxas de submersão e/ou frequentes inundações de maré.

Em contraste com o que se observou nos sedimentos, o padrão de distribuição do Mn, Ba, V e Cr nas águas intersticiais não mimetiza o do Fe, nem o do K, como é

confirmado pelos baixos níveis de correlação entre estes elementos (Figs. IV.14 e IV.15; Tabela IV.13).

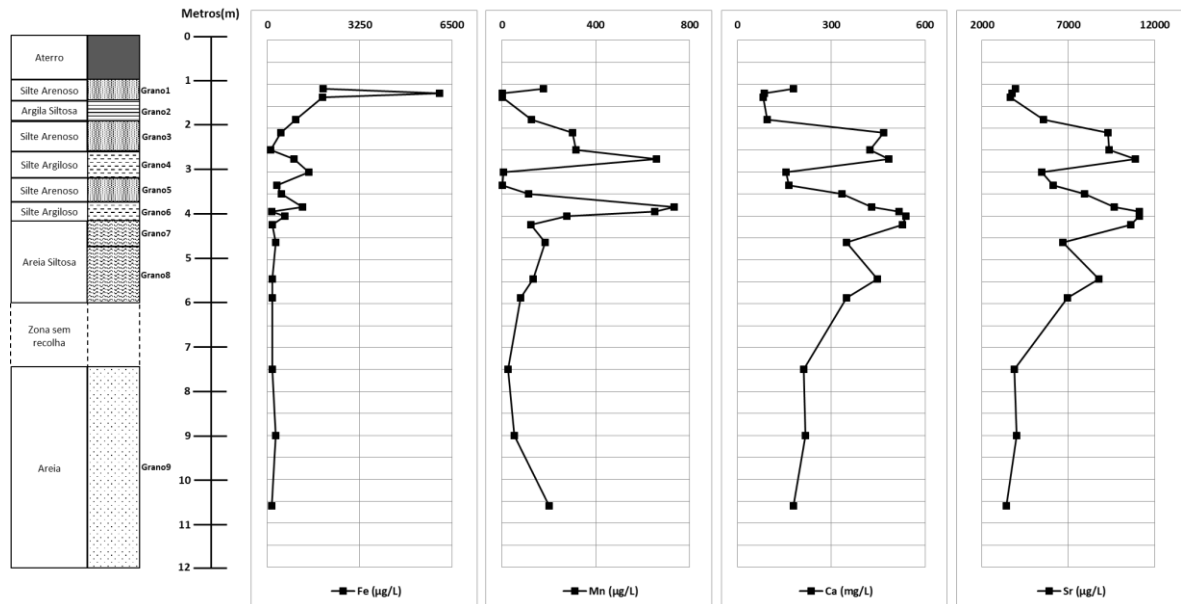


Figura IV.14: Variação vertical dos teores de Fe, Mn, Ca e Sr nas águas intersticiais.

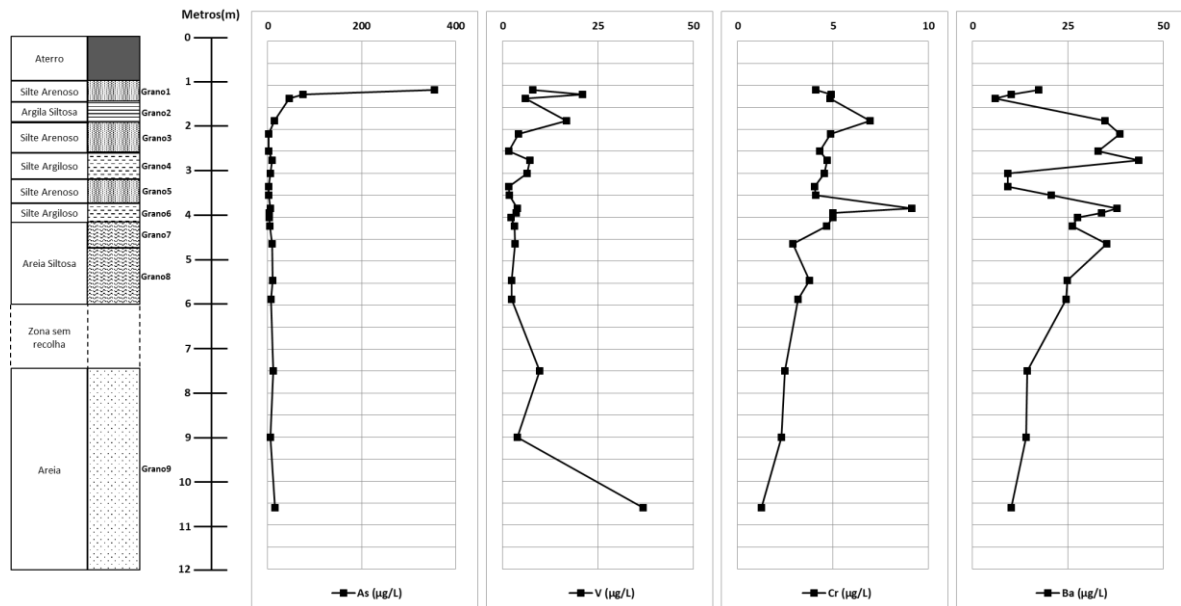


Figura IV.15: Variação vertical dos teores de As, V, Cr e Ba nas águas intersticiais.

Para além de diferenças significativas na amplitude dos picos, os teores máximos destes elementos ocorrem em posições distintas e variáveis na coluna sedimentar: o Mn aos 3,8m e 2,7m de profundidade; o Ba aos 4,6m, 3,8m e 2,1m; o V

aos 1,8m e 1,2m e o Cr aos 3,8m e 1,8m (Fig. IV.15; Tabela IV.12), o mesmo acontecendo com as posições em que atingem valores mínimos (Fig. IV.15; Tabela IV.12),

Sabendo que o comportamento do Mn, V e Cr nos sedimentos estudados foi predominantemente controlado pelos óxidos / hidróxidos de Fe e Mn e pela fração aluminossilicatada (minerais argilosos), é provável que o desfasamento entre os seus perfis resulte de diferenças nas suas cinéticas de oxidação / redução (mais lentas ou mais rápidas), como apontado por vários autores (e.g. Carroll *et al.*, 2002; Moreira 2015). Em ambientes intertidais, estas diferenças podem ser bastante amplificadas pela maior ou menor penetração da água da maré no sedimento e conseqüentes alterações das condições redox e de pH do meio.

O caso do Ba é um pouco distinto, pois a distribuição vertical dos seus teores nas águas intersticiais assemelha-se às do Ca e do Sr (Figs.IV.14 e IV.15), com os quais define fortes correlações positivas ($r_{Ba-Ca} = 0,73$; $r_{Ba-Sr} = 0,77$; Tabela IV.13). Além da sua associação aos aluminossilicatos e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, o bário também se pode ligar à calcite, pelo que parece plausível admitir que a composição em Ba das águas intersticiais foi, em grande parte, condicionada pela componente bioclástica dos sedimentos.

Com efeito, os picos de Ca e Sr nas águas de poro coincidem aproximadamente com os de Ba e tendem a ocorrer a profundidades entre 4,2-4,0m e entre 2,7-2,1m (Figs. IV.14 e IV.15), em horizontes onde a fração bioclástica está ausente ou pouco representada (Tabela IV.9), o que sugere que os fragmentos de conchas/carapaças carbonatadas contidas nestes sedimentos poderão ter sofrido dissolução parcial, contribuindo com Ca, Sr (e Ba) para as águas intersticiais.

Tal como se verificou nos sedimentos, o As está intensamente enriquecido nas águas intersticiais recolhidas próximo do topo da sondagem, atingindo um valor máximo de 355,34 µg/L na amostra S2-2 (1,1m de profundidade), constituindo mais uma evidência da sua origem antrópica.

IV.4. Caracterização das amostras biológicas (diatomáceas)

O estudo de diatomáceas realizado no âmbito deste trabalho incidiu em apenas algumas das amostras de sedimentos da sondagem S2 (S2-3; S2-12; S2-17; S2-23; S2-28; S2-32; S2-42; S2-47). Devido ao mau estado de conservação das frústulas de

diatomáceas presentes nas amostras S2-23 e S2-47, não foi possível proceder à sua identificação.

As diatomáceas são algas unicelulares eucarióticas com paredes celulares siliciosas (frústulas), compostas por duas valvas (epivalva e hipovalva). É com base na forma, tamanho e ornamentação das valvas que se identificam as diferentes espécies de diatomáceas (Round *et al.*, 1990).

Existe um número muito elevado de espécies de diatomáceas ($\cong 10^4$), o que advém, muito provavelmente, da grande diversidade de ambientes que colonizam. Podem viver em águas salgadas, salobras ou doces, com formas de vida variando de planctónicas (flutuam na coluna de água), a ticoplanctónicas (passam uma parte da vida associadas a um substrato e outra a flutuar na coluna de água) a bentónicas (fixadas ou associadas a um substrato). O tipo de substrato que colonizam também é variável e inclui plantas vasculares ou outras algas (diatomáceas epifíticas), rochas (diatomáceas epilíticas), areia (diatomáceas epipsâmicas), lodo (diatomáceas epipélicas) e animais (diatomáceas epizóicas) (Round *et al.*, 1990).

Devido à sua sensibilidade à penetração da luz, condições de humidade, temperatura, velocidade de corrente, salinidade, pH, oxigénio, nutrientes inorgânicos, carbono orgânico e nitrogénio orgânico, as diatomáceas constituem excelentes indicadores paleoambientais (e.g. Van Dam *et al.*, 1994).

No conjunto das amostras analisadas, a flora de diatomáceas é composta por um total de 34 espécies, pertencendo a 20 géneros. Os géneros mais bem representados são *Cocconeis* (3 espécies), *Diploneis* (5 espécies) e *Nitzschia* (4 espécies). Ilustram-se na Figura IV.17, dois exemplos de espécies do género *Diploneis* encontradas nos sedimentos da sondagem S2.

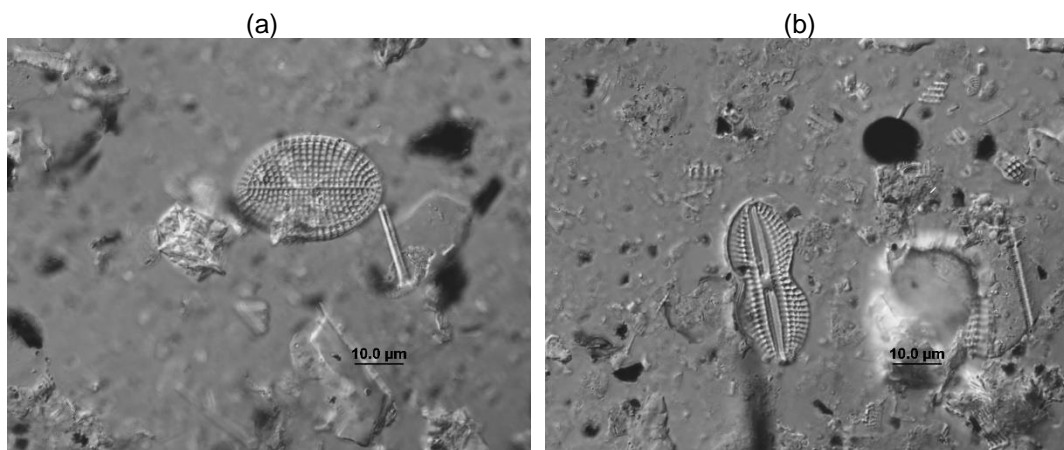


Figura IV.16: (a) *Diploneis elliptica*; (b) *Diploneis bombus*.

Recorrendo ao levantamento bibliográfico sobre a preferência ecológica de cada uma das espécies, elaborou-se uma tabela onde se indicam as espécies identificadas nas diferentes amostras de sedimentos e os seus respetivos habitats (Tabela IV.14).

Conforme se pode observar na Tabela IV.14, os dados obtidos não são muito conclusivos, embora a ocorrência de espécies de água doce, salobra e salgada na maioria das amostras seja compatível com um ambiente sedimentar de transição entre o domínio marinho e o domínio terrestre.































O predomínio de espécies de diatomáceas exclusivas de água doce na amostra S2-3 (1,2m de profundidade), assim como a maior abundância de frústulas neste horizonte (Tabela IV.14), aponta para um meio de deposição com maior influência de água doce e tempos de inundação curtos, em concordância com o ambiente de alto sapal inferido para a unidade de topo da sequência.


As espécies características de água doce também ocorrem nas amostras S2-17 (2,7m de profundidade) e S2-28 (3,8m de profundidade), onde também se identificaram espécies de água doce, salobra e salgada (Tabela IV.14), o que sugere que a acumulação destes sedimentos ocorreu em zonas rasas com tempos de submersão mais prolongados (raso lodoso / baixo sapal) e maior capacidade de troca de água com o mar, tal como se concluiu nas secções precedentes deste estudo.


Na amostra S2-32 (4,2m de profundidade) voltam a dominar as espécies de água doce (Tabela IV.14), que poderão estar relacionadas com a instalação dum domínio pantanoso de água doce na transição das fácies arenosas da base da coluna sedimentar para as vasas da secção superior do perfil.


Por fim, a escassez de diatomáceas nos sedimentos localizados a 2,2m e, principalmente, a 7,5m de profundidade (am. S2-12 e S2-42, respetivamente), a quase ausência de espécies típicas de água doce nestes horizontes e, no caso da amostra S2-42, a presença de fragmentos de conchas/carapaças carbonatadas são indicativos de um paleoambiente com forte influência marinha. Esta interpretação também está de acordo com a proposta ao longo deste trabalho.

Tabela IV.14: Principais associações de diatomáceas nas amostras da sondagem S2.
(baseado em WORMS - world register of marine species).

	Habitat	Grano 1 (S2-3) (1,2 metros)	Grano 3 (S2-12) (2,2 metros)	Grano 4 (S2-17) (2,7 metros)	Grano 6 (S2-28) (3,8 metros)	Grano 7 (S2-32) (4,2 metros)	Grano 9 (S2-42) (7,5 metros)
<i>Achnanthydium minutissimum</i>		x					
<i>Actinoptychus splendens</i>			x			x	
<i>Amphora holsatica</i>					x		
<i>Aulacoseira distans</i>				x			
<i>Aulacoseira granulata</i>						x	
<i>Caloneis molaris</i>		x					
<i>Cocconeis distans</i>				x	x	x	
<i>Cocconeis euglypta</i>				x	x		
<i>Cocconeis scutellum</i>				x			
<i>Cocconeis sp.</i>				x			
<i>Cyclotella meneghiniana</i>		x					x
<i>Diploneis bombus</i>							x
<i>Diploneis didyma</i>			x	x	x		
<i>Diploneis elliptica</i>			x				
<i>Diploneis ovalis</i>		x					
<i>Diploneis smithii</i>			x				
<i>Encyonema minutum</i>		x					
<i>Fallacia pygmaea</i>						x	
<i>Fragilaria fasciculata</i>				x	x		
<i>Fragilaria pulchella</i>		x			x		
<i>Frustulia vulgaris</i>		x					
<i>Gomphonema acuminatum</i>		x					
<i>Navicula cari</i>		x					
<i>Navicula lanceolata</i>				x			
<i>Neidium bisulcatum</i>		x					
<i>Nitzschia compressa</i>			x	x	x	x	
<i>Nitzschia constricta</i>				x	x		
<i>Nitzschia hungarica</i>				x			
<i>Nitzschia linearis</i>		x				x	
<i>Pinnularia borealis</i>		x					
<i>Pinnularia rupestris</i>		x					
<i>Psammodium oblongellum</i>		x					
<i>Rhopalodia brebissonii</i>		x					
<i>Tabellaria flocculosa</i>		x					

 Diatomácea típica de ambiente marinho.

 Diatomácea típica de ambiente de água doce.

 Diatomácea típica de ambiente de água salobra.

Capítulo V- Conclusões

Neste capítulo é feita uma síntese dos principais resultados sedimentológicos, geoquímicos e biológicos obtidos nas amostras de sedimentos e águas intersticiais da sondagem realizada no Baixo Vouga Lagunar.

A região do Baixo Vouga Lagunar, pertencente à Bacia Cenozoica, é essencialmente ocupada por formações sedimentares do Quaternário. O presente trabalho incidiu sobre o estudo de uma sondagem (12 metros), amostrada na periferia da laguna de Aveiro, em meio intertidal de mesomaré.

Em termos granulométricos, a sondagem estudada revela uma tendência granodecrescente, caracterizada por depósitos basais com componente arenosa predominante e por um aumento da importância da componente siltosa para o topo do perfil. A distribuição granulométrica permite subdividir as subamostras da sondagem S2 em duas fácies: fácies A (4 a 12 metros de profundidade), representada pela base da sequência e que se terá depositado sob influência marinha direta; e fácies B (0 a 4 metros de profundidade), que abrange o topo da coluna sedimentar e que se terá depositado em ambientes menos energéticos, i.e., lagunares. Tal distribuição leva a admitir a hipótese de os depósitos arenosos basais corresponderem a níveis de praia anteriores à formação da laguna ou a remobilizações destes materiais, enquanto que o predomínio da fração fina (silto-argilosa) nos sedimentos da secção superior do perfil marcaria a transição para um ambiente confinado intralagunar (rasos de maré / sapal).

Os parâmetros físico-químicos medidos ao longo do perfil vertical apoiam as ilações retiradas a partir da análise granulométrica. A secção basal (fácies A) apresenta baixos conteúdos em matéria orgânica, valores de pH alcalino a subalcalino e abundantes fragmentos de conchas de bivalves, sugerindo ambientes deposicionais de elevada energia e com influência marinha. Por outro lado, as unidades de topo (fácies B) são pautadas por teores de matéria orgânica e condutividades elétricas mais elevados, valores de pH mais próximos da neutralidade e ausência generalizada de bioclastos carbonatados, apontando para que a sedimentação se tenha dado em ambientes de baixa energia.

As unidades basais (fácies A) possuem razões Mn/Fe relativamente altas, compatíveis com um ambiente deposicional sob influência marinha direta (oxigenado), ao passo que as unidades de topo (fácies B) apresentam valores mais baixos deste rácio,

apontando para deposição lagunar num ambiente confinado pouco profundo (condições subóxicas a anóxicas). Estas interpretações são apoiadas pelas razões $V/V+Ni$, que indiciam que os níveis de base da coluna sedimentar (fácies A) se terão depositado em condições aeróbias / quase anaeróbicas, ao passo que os sedimentos de topo (fácies B) apresentam oscilações significativas nos valores deste rácio e indicam condições subóxicas a anóxicas. A razão Sr/Ba , utilizada como um indicador da salinidade do meio e da contribuição relativa de águas doces e salobras no meio, revela razões Sr/Ba mais elevadas (superior a 1) nos sedimentos arenosos basais, apoiando a suposição da deposição destes sedimentos estar diretamente ligada com uma forte influência marinha, e apresenta alternância das razões Sr/Ba entre superior e inferior a 1 nos sedimentos acima dos 4m deixando vincada a alternância da influência fluvial ou marinha na deposição dos sedimentos.

As análises das águas intersticiais mostram, na sua generalidade, uma conformidade com as ilações retiradas das análises dos sedimentos. Os parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica) traduzem, nos seus valores ao longo do perfil, influências marinhas, de água doce e granulométricas. Os dados geoquímicos apresentam geralmente correlações mais baixas entre si (quando comparado com as correlações dos elementos químicos nos sedimentos) revelando influência direta do contacto com os grãos adjacentes, reações diretas com a matéria orgânica e com os fragmentos bioclásticos (caso do P e Ba), reações de oxidação/redução que permitem o aumento das concentrações destes elementos nas águas (Fe; Mn; V e Cr) e influência antrópica demonstrada, por exemplo, nas elevadas concentrações superficiais de As tanto nos sedimentos como nas águas intersticiais.

A identificação de diatomáceas observadas em algumas amostras distribuídas ao longo do perfil, relacionada com os seus respetivos habitats mostra a alternância de influências marinhas, de água doce e de água salobra na sondagem, vincando essencialmente a dominância de influência marinha na parte basal da sondagem, a alternância entre ambientes com condições de água doce, salobra e marinha numa parte superior do perfil e uma influência de água doce em concordância com o ambiente de alto sapal na zona topo da sondagem.

Referências Bibliográficas

- Allen, J.R.L. (2000). Morphodynamics of Holocene salt marshes: a review sketch from the Atlantic and Southern North Sea coasts of Europe. *Quat. Sci. Rev.* 19, 1155–1231.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R., Gomes, A.J. (2000). Sistema Aquífero: Quaternário de Aveiro. In: Sistemas Aquíferos de Portugal Continental. Centro de Geologia da Universidade de Lisboa & Instituto Nacional da Água, vol II, 157-172.
- Andrade, C., Pires, H.O., Silva, P., Taborda, R., Freitas, M.C. (2006). Zonas Costeiras. In: Santos, F.D., Miranda, P. (Eds.), Alterações climáticas em Portugal: Cenários, impactos e medidas de adaptação - Projecto SIAM II. Gradiva, 423–437.
- Andresen, T., Curado, M.J. (2001). Estudo de Impacte Ambiental do Projecto de desenvolvimento Agrícola do Vouga - Bloco do Baixo Vouga Lagunar (Vols. I, II, III e Anexos). Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro
- APA - Agência Portuguesa do Ambiente. (2016). Plano de Gestão de Região Hidrográfica. Região Hidrográfica do Vouga, Mondego e Lis (RH4). Parte 1 - Enquadramento e Aspetos Gerais. https://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Agua/PlaneamentoGestao/PGRH/2016-2021/PTRH4A/PGRH4A_Parte1.pdf.
- Appelquist, L. (2013). Generic framework for meso-scale assessment of climate change hazards in coastal environments. *Journal of Coastal Conservation*, 17(1), 59–74.
- Araújo, F.; Pinheiro, T.; Alves, L. C.; Valério, P.; Gaspar, F. & Alves, J. (1998). Elemental composition in sediments and water in the Trancão river basin. A preliminary study. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 136-138, 1005–1012.
- Araújo, I.G.B. (2005). Sea Level Variability: Examples from the Atlantic Coast of Europe. Southampton, UK. University of Southampton. PhD. Thesis, 411 pp.
- Araújo, I.G.B., Dias, J.M., Pugh, D.T. (2008). Model simulations of tidal changes in a coastal lagoon, the Ria de Aveiro (Portugal). *Continental Shelf Research*, 28, 1010-1025.
- Araújo, M.F., Jouanneau, J.M., Valério, P., Barbosa, T., Gouveia, A., Weber, O., Oliveira, A., Rodrigues, A., Dias, J.M.A. (2002). Geochemical tracers of northern Portuguese estuarine sediments on the shelf. *Progress in Oceanography* 52(2-4), 277–297.
- Azerêdo, A.C., Duarte, L.V., Henriques, M.H., Manuppella, G., (2003). Da dinâmica continental no Triássico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. Cadernos de Geologia de Portugal, IGM. 43 pp.
- Bastos, M.R. (2009). No trilho do sal: Valorização da história da exploração das salinas no âmbito da gestão costeira da laguna de Aveiro *Revista de Gestão Costeira Integrada / Journal of Integrated Coastal Zone Management* 9(3):25-43.

- Bird, E. (2008). *Coastal geomorphology: an introduction*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England, 405 pp.
- Boorman, L. (2003). *Saltmarsh Review: An overview of coastal saltmarshes, their dynamic and sensitivity characteristics for conservation and management*. JNCC Report, No. 334, 114 pp.
- Boto, A.I. F. (1997). *Evolução da zona costeira entre a Costa Nova do Prado e o Areão*. Tese de Mestrado em Ciências das Zonas Costeiras, Universidade de Aveiro.
- Brito, P. (2009). *Impactos da elevação do nível médio do mar em ambientes costeiros: O caso do estuário do Sado*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa.
- Caçador, I., Duarte, B. (2011). *Salt marshes: an interesting ecosystem to study phytoremediation*. In: Golubev, I.A. (Ed.), *Handbook of Phytoremediation*. Nova Science Publishers, 723–736.
- Caçador, I., Vale, C., Catarino, F. (1996). Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 393–403.
- Caçador, I., Vale, C., Catarino, F. (2000). Seasonal variation of Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in the root- sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides* from Tagus estuary salt marshes. *Marine Environmental Research*, 49(3), 279–290.
- Caeiro, S., Costa, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho, M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151–169.
- Canário, J., Vale, C., Caetano, M. (2005). Distribution of monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1142–1145.
- Cardoso, J.V.J.C. (1965). *Os Solos de Portugal - sua classificação, caracterização e génese*. 1. A Sul do Rio Tejo. DGSA, Lisboa.
- Cardoso, R.B.S.M. (2008). *Estudo geoquímico e sedimentológico de ambientes estuarinos do litoral português: Lima, Tejo e Mira*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 181 pp.
- Carroll, S., O'Day, P.A., Essera, B, Randall, S. (2002). Speciation and fate of trace metals in estuarine sediments under reduced and oxidized conditions, Seaplane Lagoon, Alameda Naval Air Station (USA). *Geochem. Trans.* 3(10): 81–101.
- CCME (1997). *Canada Council of Ministers of the Environment, 1997. Canadian Environmental Quality Guidelines for the protection of environmental and human health*. Winnipeg.
- Corredeira, C., Araújo, M.F., Jouanneau, J.-M. (2008). Copper, zinc and lead impact in SW Iberian shelf sediments: An assessment of recent historical changes in Guadiana river basin. *Geochemical Journal* 42, 319–329.
- Corrochano, A., Galera, M., Barba, P., Bernardes, C.A. (1997). Facies y evolución Holocena Reciente en el canal mareal de Mira (Portugal). *Rev. Soc. Geol. España*, 123-135.
- Cortesão, C., Vale, C. (1995). Metals in sediments of the Sado Estuary, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1), 34–37.

- Cundy, A.B., Croudace, I.W. (1995). Sedimentary and geochemical variations in a salt marsh/mud flat environment from the mesotidal Hamble estuary, southern England. *Marine Chemistry* 51(2), 115–132.
- Danielsen, R. (2009). Late Holocene Environmental Change at the Quiaios-Tocha coastal plain. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho.
- Danielsen, R., Castilho, A.M., Callapez, P. (2008). Evolução da paisagem a Norte do Cabo Mondego durante os últimos milhares de anos. In F. C. Lopes & P. M. Callapez (Eds.), *Por Terras da Figueira: 45-53*. Figueira da Foz: Kiwanis Club.
- Davis Jr., R.A., FitzGerald, D.M. (2004). *Beaches and Coasts*. Blackwell Publishing, Malden (USA), 419 pp.
- Decreto-Lei n.º 118/2006. Diário da República, I Série-A, n.º 118 de 21 de Junho de 2001: 4380-4388.
- Dias, J., Ferreira, Ò., Pereira, A.R. (1994). Estudo Sintético de Diagnóstico de Geomorfologia e da Dinâmica Sedimentar dos Troços Costeiros entre Espinho e Nazaré. ESAMIN - Estudos de Ambiente e Informática. Lisboa.
- Dias, J.M.A. (1987). Dinâmica sedimentar e evolução recente da plataforma continental setentrional portuguesa. Tese de Doutoramento.
- Dias, J.M.A., Boski, T., Rodrigues, A., Magalhães, F. (2000). Coast line evolution in Portugal since the Last Glacial Maximum until present: a synthesis, *Marine Geology* 170, 177-186.
- Diogo, M.A.F. (2004). Evolução da linha de costa da Praia da Vagueira. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 188 pp.
- Ferreira, O. (1993). Caracterização dos principais factores condicionantes do balanço sedimentar e da evolução da linha de costa entre Aveiro e o Cabo Mondego. Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa.
- Ferreira, O., Dias, J.A., Taborda, R. (2008). Implications of sea-level rise for Continental Portugal. *Journal of Coastal Research*, 24(2), 317–324.
- Ferreira, R.M.C. (2007). Caracterização geoambiental do Sítio da Carrasqueira (Estuário do Sado). Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 276 pp.
- Freire, P. (1999). Evolução morfo-sedimentar de margens estuarinas (Estuário do Tejo, Portugal). Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 320 pp.
- Freitas, M. C.; Andrade, C.; Cruces, A.; Munhá, J.; Sousa, M. J.; Moreira, S.; Jouanneau, J. M. & Martins, L. (2008). Anthropogenic influence in the Sado estuary (Portugal): A geochemical approach. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 271–286.
- Freitas, M. C., Andrade, C., Moreno, J.C., Munhá, J.M., Cachão, M. (1999). The sedimentary record of recent (last 500 years) environmental changes in the Seixal Bay marsh, Tagus estuary, Portugal. *Geologie in Mijnbouw*, 77(3), 283–293.

- Gao, S. (2009). Geomorphology and sedimentology of tidal flats, in: Perillo, G.M.E., Wolanski, E., Cahoon, D.R., Brinson, M.M. (Eds.), *Coastal Wetlands: An Ecosystem Integrated Approach*. Elsevier, pp. 293–316.
- Girão, A.A. (1951). Evolução morfológica da Região do Baixo Vouga. *Boletim do Centro de Estudos Geográficos* 273: 75-85.
- González-Vila, F.J., González-Pérez, J.A., González-Vázquez, R., Clemente Salas, L., Boski, T., Nieto Liñán, J.M., Delgado Rodríguez, J. (2013). Monitoring the environmental quality of the Guadiana river. *Book of Abstracts - 26th International Meeting on Organic Geochemistry*, 374–375.
- González-Villanueva, R., Pérez-Arlucea, M., Costas, S., Bao, R., Otero, X.L., Goble, R.J. (2015). 8000 years of environmental evolution of barrier-lagoon systems emplaced in coastal embayments (NW Iberia). *The Holocene* 25 (11): 1786–1801.
- Guo, T., DeLaune, R.D., Patrick Jr., W.H. (1997). The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium and zinc in estuarine sediment. *Environment International* 23 (3): 305-316.
- Haenssler, E., Unkel, I., Dörfler, W., Nadeau, M.-J. (2014): Driving mechanisms of Holocene lagoon development and barrier accretion in Northern Elis, Peloponnese, inferred from the sedimentary record of the Kotychi Lagoon. *E&G Quaternary Science Journal* 63 (1): 60–77.
- Hollins, S.E., Harrison, J.J., Jones, B.G., Zawadzki, A., Heijnis, H., Hankin, S. (2011). Reconstructing recent sedimentation in two urbanized coastal lagoons (NSW, Australia) using radioisotopes and geochemistry. *J. Paleolimnol* 46: 579–596
- Hornberger, M.I., Luoma, S.N., van Geen, A., Fuller, C., Anima, R. (1999). Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry*, 64(1-2), 39–55.
- IPCC (2013). *Climate Change 2013, The physical science basis. Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Nova Iorque, EUA.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants*. 4th edition. CRC press. Boca Raton, FL, USA, 505 pp.
- Karbassi, A. R. & Ayaz, G. O. (2007). Flocculation of Cu, Zn, Pb, Ni and Mn during mixing of Talar River Water with Caspian Seawater. *International Journal of Environmental Research*, 1(1), 66–73.
- Keil, R., Montiuçon, D., Prahl, F., Hedges, J. (1999). Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370: 549-552.
- Kylander, M.E., Ampel, L., Veres, D., Wohlfarth, B. (2011): High-Resolution XRF Core Scanning Analysis of Les Eclottes (France) Sedimentary Sequence: New Insights from Chemical Proxies. *Journal of Quaternary Science* 26: 109–117.
- Kullberg, J.C., Rocha, R.B., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Callapez, P., Martins L.A. (2006). *Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica*. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds). *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*, 317-368.

- Kullberg, J.C., Rocha, R., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A.C., Callapez, P., Duarte, L.V., Kullberg, M.C., Martins, L., Miranda, R., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Mateus, O., Moreira, M., Nogueira, C.M. (2013). A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Pelaogeografia e Tectónica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds). *Geologia de Portugal, Volume II – Geologia Meso-cenozóica de Portugal*, Escolar Editora, 195-347
- Long, E., Macdonald, D., Smith, S., Calder, E. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19: 8 1-97.
- Lopes, C.L., Dias, J.M. (2013). Origem e modelação de cheias na Ria de Aveiro In: Valente, I.M.F. e Ribeiro, A.M.R. (Eds), *Ambiente, Energias e Alterações Climáticas – III. Ambiente e Desenvolvimento Sustentável – A Nossa Escolha, O Nosso Futuro!* CIEDA, Aveiro. 115 pp
- Lopes, V.P. (2013). Modelação geológica tridimensional: Aplicação à evolução da várzea da Pederneira (Nazaré), Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 113 pp.
- Loura, J.C. (1984). A barra de Aveiro (na história e no progresso da região). *Boletim Municipal de Aveiro*, Ano II, nº 4: 45-54.
- Loureiro, A.A. (1904). *Os Portos Marítimos de Portugal: Porto de Aveiro*. Vol. 2. Lisboa: Imprensa Nacional.
- Martínez-López, J., Teixeira, H., Morgado, M., Almagro, M., Sousa, A.I., Villa, F., Balbi, S., Genua-Olmedo, A., Nogueira, A.J.A., Lillebø, A.I. (2019). Participatory coastal management through elicitation of ecosystem service preferences and modelling driven by “coastal squeeze”, *Science of the Total Environment* 652: 1113–1128.
- Martins, C.B. (2011). A laguna de Aveiro (centro de Portugal) no século XIX: uma abordagem através da geomorfologia histórica. *Estudos do Quaternário 7*, APEQ, Braga: 61-72.
- Martins, V.A., Alveirinho Dias, J., Laut, L.L.M, Silva, F.S., Miranda, P., Rubio, B., Fernández-Fernández, S., Bernabeu, A., Rey, D., Ferreira, B, Renó, R., Yamashita, C., Clemente, I.M.M.M., Laut, V.M., Rodrigues, M.A.C., Frontalini, F., Mendonça-Filho, J.G., Bernardes, C., Rocha, F. (2013). Distribuição de elementos traço e avaliação de risco de toxicidade nos sedimentos a laguna de Aveiro (NW Portugal). In: M.A.C. Rodrigues, S.D. Pereira & S. Bergamaschi (eds.). *Interações Homem - Meio nas zonas costeiras: Brasil / Portugal*, pp.103-119, Ed. Corbã, Rio de Janeiro, Brasil.
- Melo, M.S.S. (2008). Avaliação do grau de salinização dos solos agrícolas do BVL: estado atual e suas consequências. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 86 pp.
- Mil-Homens, M., Branco, V., Vale, C., Stevens, R., Boer, W., Lebreiro, S., Cato, I., Abrantes, F. (2008). Historical trends in Hg, Pb and Zn sedimentation in the central shelf area of Portugal. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 287–298.
- Mil-Homens, M., Costa, A.M., Fonseca, S., Trancoso, M.A., Lopes, C., Serrano, R., Sousa, R. (2013). Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River

- estuary (Portugal): Baseline values for environmental studies. *Environmental Monitoring and Assessment* 185(7), 5937–5950.
- Mil-Homens, M., Vale, C., Raimundo, J., Pereira, P., Brito, P., Caetano, M. (2014). Major factors influencing the elemental composition of surface estuarine sediments: the case of 15 estuaries in Portugal. *Marine Pollution Bulletin* 84(1-2), 135–46.
- Morales, J.A. (1997). Evolution and facies architecture of the mesotidal Guadiana River delta (S.W. Spain-Portugal). *Marine Geology* 138(1-2), 127–148.
- Moreira, S. (2006). Assinatura geoquímica de sedimentos estuarinos e lagunares do SW alentejano – Lagoa de Santo André. Relatório da disciplina de Estágio do CEPGA, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
- Moreira, S. (2015). Contributo da geoquímica e sedimentologia na caracterização de influências antropogénicas em ambientes estuarinos. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 316 pp.
- Moreira, S., Escarducha, T., Pacheco, T. (2005). Caracterização geoambiental do Sapal da Malha da Costa. Relatório da disciplina de Projecto da Licenciatura em Geologia Aplicada e do Ambiente, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 101p.
- Moreno, F., Araújo, M.F., Moreno, J., Fatela, F., Drago, T. (2005). Caracterização geoquímica de sedimentos superficiais do estuário do rio Lima e do sapal de Caminha (NW de Portugal) – estimativa do potencial de stress biológico. *Livro de resumos da XIV Semana de Geoquímica - VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, 675–678.
- Neves, F. (1935). Breve História da Barra de Aveiro. Arquivo do Distrito de Aveiro. Volume 1: 219-234.
- Nicholls, R., Cazenave, A. (2010). Sea-Level Rise and Its Impact on Coastal Zones. *Science* 328: 1517-1520.
- Oliveira, O. (1987). Origens da Ria de Aveiro. Câmara Municipal de Aveiro. Aveiro, 60 pp.
- Pastorinho, M.R., Telfer, T.C., Soares, A.M.V.M. (2010). Heavy metals in urban channel sediments of Aveiro City, Portugal. In: Hamamura, N., Suzuki, S., Mendo, S., Barroso, C.M., Iwata, H., Tanabe, S. (Eds.), *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Biological Responses to Contaminants: from molecular to community level*. *Terrapub*, 197–204.
- Pejrup, M. (1988). The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: de Boer, P.L., van Gelder, A. & Nio, S.D. (Eds), *Tide-influenced sedimentary environments and facies*. Reidel Publishing, 289–300.
- Pimentel, C., Costa, M.H. (1998). Contaminação por metais pesados em salinas do Estuário do Sado. *Livro de Resumos do 1º Simpósio Interdisciplinar sobre Processos Estuarinos*, 168–170.
- Plecha, S., Rodrigues, S., Silva, P., Dias, J.M., Oliveira, A., Fortunato, A.B. (2007). Trends of bathymetric variations at a tidal inlet. In: Dohmen-Janssen M., Hulscher S. (Eds.), *Proceedings*

- of the 5th IAHR Symposium on River, Coastal and Estuarine Morphodynamics. Enschede, The Netherlands. 19-23.
- Psuty, N.P., Moreira, M.E.S.A. (2000). Holocene sedimentation and sea level rise in the Sado Estuary, Portugal. *Journal of Coastal Research*, 16(1), 125–138.
- Quevauviller, P., Lavigne, R., Cortez, L. (1989). Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal). *Environmental Pollution*, 59(4), 267–286.
- Ranwell, D.S. (1972). *Ecology of Salt Marshes and Sand Dunes*. Chapman and Hall, 258p.
- Reboreda, R., Caçador, I. (2007). Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Environmental Pollution* 146, 147–154.
- Reis, P.A., Antunes, J.C., Almeida, C.M.R. (2009). Metal levels in sediments from the Minho estuary salt marsh: A metal clean area? *Environmental Monitoring and Assessment*, 159(1-4), 191–205.
- Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, J.H., Carvalho, D., Monteiro, J.H. (1979). Introduction a la Géologie Générale du Portugal. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 114 pp.
- Ribeiro, A., Kullberg, M.C., Kullberg, J.C., Manuppella, G., Phipps, S. (1990). A review of Alpine Tectonics in Portugal: Foreland detachment in basement and cover rocks. *Tectonophysics* 184, 357-366.
- Rilo, A., Freire, P., Guerreiro, M., Fortunato, A.B., Taborda, R. (2013). Estuarine margins vulnerability to floods for different sea level rise and human occupation scenarios. *Journal of Coastal Research*, (SI 65), 820–825.
- Rocha, F., Silva, E.F, Bernardes, C., Vidinha, J., Patinha, C. (2005). Chemical and mineralogical characterization of the sediments from the Mira, Ílhavo and Ovar channels of Aveiro Lagoon (Portugal). *Ciencias Marinas* 31(1B): 253–263.
- Rodrigues, N., Freitas, F.E.P., Luís, S., Sousa, L.P., Alves, F.L., Lillebø, A.I. (2016). Desafios à gestão da água no contexto das alterações climáticas: a perceção de atores-chave do Baixo Vouga Lagunar, *Recursos Hídricos* Vol. 37, 2: 49-63.
- Rogado, N.J.Q. (1985). Carta preliminar dos solos do Baixo Vouga. *Est. Agron.* 12 (1-2): 25 - 34.
- Rogado, N.J.Q. e Perdigão, A.M.M. (1986). Bloco do Baixo Vouga lagunar. Carta de Solos, escala 1/ 10000. CNROA - DGHEA, Lisboa.
- Round, F.E., Crawford, R.M., Mann, D.G. (1990). *The Diatoms, Biology and Morphology of the Genera*. Cambridge University Press, Cambridge, 747 pp.
- Sampath, D.M.R., Boski, T., Silva, P.L., Martins, F.A. (2011). Morphological evolution of the Guadiana estuary and intertidal zone in response to projected sea-level rise and sediment supply scenarios. *Journal of Quaternary Science* 26(2), 156–170.
- Santos, A. (2002). Preenchimento sedimentar de duas zonas de dinâmica diferenciada no sapal de Castro Marim. Dissertação de Mestrado, Universidade do Algarve, 128 pp.

- Schaller T., Moor, H.C., Wehrli, B. (1997). Sedimentary profiles of Fe, Mn, V, Cr, As and Mo as indicators of benthic redox condition in Baldeggersee. *Aquatic Science* 59(4): 345–361
- Schumacher, B.A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Ecological Risk Assessment Support Center. US. Environmental Protection Agency, 23 pp.
- Silva, J.M., Duck, R.W. (2001). Historical changes of bottom topography and tidal amplitude in the Ria de Aveiro, Portugal—trends for future evolution. *Climate Research* 18, 17-24
- Silva, S. (1875). Barra de Aveiro. *Revista das Obras Públicas e Minas* 6 (64 a 66): 165-269.
- Silva, T.A.A.S. (2013). Sedimentologia e morfodinâmica de sapais do estuário do Tejo em cenários de alteração climática. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 117 pp.
- Sousa, M.J.F. (2006). Contribuição para a caracterização geoambiental dos sapais do Estuário o Sado - Aplicação experimental no ensino da geologia. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 309 pp.
- Souto, A. (1923). Origens da Ria de Aveiro. Livraria Vieira da Cunha, Aveiro, 165 pp.
- Taborda, R., Freire, P., Silva, A.N., Andrade, C., Freitas, M.D.C. (2009). Origin and evolution of Tagus estuarine beaches. *Journal of Coastal Research*, (SI 56), 213–217.
- Teixeira, C., Zbyszewski, (1976). Carta Geológica de Portugal, 1:50.000, Folha 16-A (Aveiro), Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 39 pp.
- Teixeira, S.L. (1994). Dinâmica Morfosedimentar da Ria de Aveiro (Portugal). Tese Doutorado Universidade de Lisboa.
- US Environmental Protection Agency (1998). Method 3051a - microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.
- Vale, C., Canário, J., Caetano, M., Lavrado, J., Brito, P. (2008). Estimation of the anthropogenic fraction of elements in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 56, 1353–1376.
- Vale, C., Ferreira, A., Micaelo, C., Caetano, M., Pereira, E., Madureira, M., Ramalhosa, E. (1998a). Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus Estuary, Portugal). *Water Science and Technology*, 37(6-7), 25–31.
- Vale, C., Gil, O., Cortesão, C., Caetano, M. (1998b). Interactions pollution-aquaculture: l'exemple de l'estuarie du Sado, Portugal. In: J. Hussenot & V. Buchet (Eds.), *Marais maritimes et aquaculture: Activité durable pour la préservation et exploitation des zones humides littorales*. Ifremer, 70–76.
- Valença, M., Gama, A., Palma, A., Oliveira, C. (2012). Metais em sedimentos - 25 anos de monitorização nos estuários do Tejo e Sado e nas rias de Aveiro e Formosa (1985 – 2009). *Actas das 2^{as} Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, 245–248.
- Van Dam, H., Mertens, A., Sinkeldam, J. (1994). A coded checklist and ecological indicator values of freshwater diatoms from the Netherlands. *Netherlands journal of aquatic ecology* 28 (1) 117-133.

- Varenes, A. (2003). *Produtividade dos solos e ambiente*. Escolar Editora, Lisboa. 465 pp.
- Vera, J.A. (Ed.), 2004. *Geologia de España*. SGE e IGME, Madrid, 890 pp.
- Wang, G-P, Zhai, Z-L (2008). Geochemical data as indicators of environmental change and human impact in sediments derived from downstream marshes of an ephemeral river, Northeast China. *Environmental Geology* 53: 1261–1270.
- Woodroffe, C.D. (2003). *Coasts: form, process and evolution*, 1st Ed. Cambridge University Press, United Kingdom.
- Yang, S., Jung, H.S., Li, C. (2004). Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: geochemical evidence from river sediments. *Sedimentary Geology* 164: 19-34.