



**ANDRÉ DOMINGUES  
COUTO**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS CONDIÇÕES  
DE DEPOSIÇÃO SEDIMENTAR DE UM PERFIL  
VERTICAL DO BAIXO VOUGA LAGUNAR**





**ANDRÉ DOMINGUES  
COUTO**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS CONDIÇÕES  
DE DEPOSIÇÃO SEDIMENTAR DE UM PERFIL  
VERTICAL DO 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 Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, Professora Auxiliar em Regime Laboral do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Maria do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo, Professora Associada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.



Para os meus pais.

Para o meu irmão.



## **o júri**

### **Presidente**

Professor Doutor José Francisco Horta Pacheco dos Santos  
Professor Associado do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

### **Arguente**

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

### **Orientador**

Professora Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha  
Professora Auxiliar em Regime Laboral do Departamento de Geociências da Universidade de  
Aveiro





## **agradecimentos**

Chega ao fim aquela que foi a longa jornada do meu percurso académico, agradeço a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram e contribuíram para a conclusão desta etapa importante da minha vida.

Um agradecimento à Professora Maria do Rosário Azevedo e à Professora Carla Patinha pelo apoio prestado ao longo das fases da dissertação do mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos, pela transmissão de conhecimentos, voto de confiança e revisão do documento. Não poderia deixar de agradecer ao meu colega de trabalho, Tiago Teixeira pelo apoio prestado ao longo do mestrado.

Sinto-me agradecido de igual forma à assistência e apoio do Nuno Durães, Ana Luís, Cristina Sequeira e Manuela Jorge do Departamento de Geociências da UA pela ajuda na preparação e análise das amostras.

Um agradecimento a todos os amigos que ganhei durante esta jornada, com especial para quem esteve presente nesta fase final.

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



## palavras-chave

Baixo Vouga Lagunar (BVL), sedimentos, águas intersticiais, ambientes deposicionais

## resumo

O Baixo Vouga Lagunar (BVL) alberga uma importante área agrícola e localiza-se na zona mais interior da “Ria de Aveiro”, na confluência do rio Vouga com esta laguna. Esta zona tem vindo a sofrer transformações, ao longo das últimas centenas de anos, quer naturais, resultantes da formação da própria laguna, quer antrópicas, com intervenções no modelado paisagístico e em construções de proteção na “Ria de Aveiro”. Estas ações têm vindo a traduzir-se, por exemplo, na subida do nível do mar e, conseqüentemente, na salinização dos solos agrícolas.

No âmbito deste trabalho foi realizada uma sondagem (S1), até uma profundidade de 12 m, localizada num campo agrícola, junto à linha do comboio. Embora a área onde foi efetuada esta sondagem não esteja sujeita a uma influência preponderante da hidrodinâmica lagunar, as descargas fluviais podem contribuir para a inundação marginal da “Ria de Aveiro” e afetar toda esta área. Pretendeu-se com este trabalho contribuir para o conhecimento sedimentológico e geoquímico de um perfil vertical na zona do BVL e avaliar o impacto dos processos naturais e antrópicos na dependência da dinâmica deposicional da laguna de Aveiro.

A partir do seccionamento da sondagem foram colhidas e analisadas amostras dos sedimentos e água intersticiais, designadamente os parâmetros físico-químicos e a composição geoquímica. Nos sedimentos foram ainda analisados os parâmetros granulométricos.

Os resultados mostram que, de um modo geral, as camadas basais da sequência contêm material mais grosseiro, pH básico e baixos teores de matéria orgânica. Estes dados sugerem a dominância de um ambiente deposicional de maior energia e sob influência marinha. As camadas mais superficiais apresentam uma maior variabilidade destes parâmetros, o que pode significar uma maior diversidade de ambientes deposicionais, isto é, uma alternância de regimes mais ou menos energéticos. A composição geoquímica dos sedimentos e das águas intersticiais confirma a existência de regimes de deposição sedimentar diferenciados; na parte basal da coluna de sedimentos, sugerem um ambiente de influência marinha, com valores mais elevados de Ca, Sr e Na, enquanto os níveis superiores indiciam contributos terrestres (fluviais). No topo da coluna verifica-se ainda a influência antrópica com valores mais elevados em Cu e Pb.



**keywords**

Baixo Vouga Lagunar (BVL), sediments, pore water, depositional environment

**abstract**

The Baixo Vouga Lagunar (BVL) hosts an important agricultural area and is located in the innermost part of the “Ria de Aveiro”, at the confluence of the Vouga river with this lagoon. This area has been subject to several transformations over the last hundreds of years, either natural, resulting from the formation of the lagoon itself, or anthropogenic, with interventions in the landscape modelling and protection constructions in the “Ria de Aveiro”. These actions have been resulting, for example, in sea level rising and, consequently, in the salinization of agricultural soils. As part of this work, a drill core sampling was carried out (S1) to a depth of 12 m, located in an agricultural field, next to the train line. Although the area where this drilling was carried out is not subject to a preponderant influence of the lagoon hydrodynamics, the river discharges can contribute to the marginal flooding of the “Ria de Aveiro” and affect this entire area.

The aim of this work was contributing to the sedimentological and geochemical knowledge of a vertical profile in the BVL zone and to evaluate the impact of natural and anthropogenic processes depending on the depositional dynamics of the Aveiro lagoon.

Through sectioning of the drill core, samples of sediments and pore water were collected and analysed, namely the physicochemical parameters and the geochemical content. The granulometric parameters were also determined in the sediments.

The results show that the basal layers of the sequence contain coarser material, alkaline pH and low levels of organic matter. These data suggest the dominance of a higher energy and marine-influenced depositional environment. The more superficial layer present greater variability of these parameters, which means diversity of depositional environments, that is, an alternation of more or less energetic regimes. The geochemical composition of sediments and interstitial waters confirms the existence of different sedimentary deposition regimes: marine-dependent in the basal part of the sediment column, showing higher values of Ca, Sr and Na; while in the upper strata indicate terrestrial (fluvial) contributions. The topmost column sequence highlights the anthropic contributions expressed by higher Cu and Pb amounts.



# Índice

Resumo.....	xi
Abstract.....	xiii
<b>Capítulo I – Introdução</b> .....	<b>1</b>
I.1. Objetivos.....	2
I.2. Metodologia de trabalho.....	3
I.3. Estrutura do trabalho.....	3
<b>Capítulo II – Enquadramento regional</b> .....	<b>5</b>
II.1. Enquadramento geográfico.....	5
II.2. Enquadramento geomorfológico.....	6
II.3. Formação da Laguna de Aveiro.....	7
II.4. Enquadramento geológico.....	9
II.5. Geologia da região do Baixo Vouga Lagunar.....	11
II.5.1 Quaternário (Q2 e Q1).....	14
II.5.2. Cretácico (K2 e K1-2).....	14
II.5.3. Triásico Superior (TJ1).....	15
II.5.4. Neoproterozóico (NP2) – Xistos de Aradas.....	15
II.6. Solos da região do Baixo Vouga Lagunar (BVL).....	16
II.7. Hidrologia e hidrogeologia.....	18
II.8. Trabalhos Prévios.....	18
<b>Capítulo III – Materiais e Métodos</b> .....	<b>23</b>
III.1. Amostragem.....	23
III.2. Preparação das sondagens em laboratório.....	26
III.3. Tratamento e análise das amostras de água intersticial.....	26
III.3.1. Recolha de água intersticial do sedimento.....	26
III.3.2. Medição dos parâmetros físico-químicos.....	27
III.3.3. Análise de catiões por ICP-MS.....	28
III.4. Tratamento e análise das amostras de sedimentos.....	29
III.4.1. Preparação física das amostras de sedimentos.....	29
III.4.2. Medição dos parâmetros físico-químicos.....	29
III.4.3. Análise granulométrica.....	30
III.4.4. Determinação da Densidade.....	31
III.4.5. Determinação do teor em matéria orgânica (MO).....	32
III.4.6. Moagem.....	33
III.4.7. Digestão ácida.....	34
III.4.8. Análise de catiões dos sedimentos por ICP-MS.....	35
III.4.9. Controlo de qualidade.....	35
III.4.10. Tratamento e análise de amostras biológicas (diatomáceas).....	35

<b>Capítulo IV – Sedimentos e Águas Intersticiais</b> .....	37
IV.1. Baixo Vouga Lagunar - Introdução .....	37
IV.2. Caracterização granulométrica e geoquímica dos sedimentos .....	39
IV.2.2. Análise granulométrica.....	39
IV.2.3. pH, condutividade e matéria orgânica (MO) .....	45
IV.2.3.1. pH.....	45
IV.2.3.2. Condutividade elétrica.....	47
IV.2.3.3. Matéria orgânica.....	47
IV.3. Geoquímica .....	49
IV.3.1 Considerações gerais.....	49
IV.3.2 Elementos maiores e menores .....	50
IV.3.3 Elementos traço .....	54
IV.3.4. Análise de Componentes Principais aplicada aos sedimentos.....	58
IV.4 Amostras Biológicas (Diatomáceas) .....	61
IV.5. Águas Intersticiais .....	63
IV.5.1 Introdução .....	63
IV.5.2. Parâmetros físico-químicos.....	63
IV.5.2.1. pH.....	65
IV.5.2.2. Condutividade elétrica.....	65
IV.5.3. Parâmetros químicos .....	66
IV.5.4. Análise em Componentes Principais (ACP).....	70
<b>Capítulo V – Considerações finais e trabalhos futuros</b> .....	73
<b>Bibliografia</b> .....	77
<b>Anexos</b> .....	87



# Índice de Figuras

Figura II. 1: Localização geográfica do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Martínez-López et al., 2019). .....	5
Figura II. 2: Limites da região do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Rodrigues et al., 2016). .....	6
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). <a href="https://sites.google.com/site/relevodolitoral/haff-delta">https://sites.google.com/site/relevodolitoral/haff-delta</a> .....	8
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). .....	9
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. ....	13
Figura II 7: Mapa esquemático mostrando a distribuição dos diferentes tipos de solos no BVL, adaptada do EIA (2001) (extraído de Melo, 2018). .....	16
Figura III. 1: Localização das sondagens S1 e S2. ....	23
Figura III. 2: (a) Máquina utilizada nas sondagens - Apafor 30D; (b) Recolha da amostra para tubos transparentes; (c) Recolha da amostra para tubos cinzentos e para sacos. ....	25
Figura III. 3: Amostras de sedimentos após o corte. ....	26
Figura III. 4: (a) Amostrador Rhizon; (b) Seringas e espátula; (c) Tubos centrifuga de 50ml para a recolha das águas. ....	27
Figura III. 5: (a) medidor paramétrico do pH; (b) Medidor paramétrico da condutividade elétrica. ....	28
Figura III. 6: Espectrómetro de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). ....	28
Figura III. 7: (a) Peneiramento por via húmida; (b) Série de peneiros de inox utilizada. ....	30
Figura III. 8: (a) SediGrapher III Plus; (b) Amostras para análise. ....	31
Figura III. 9: (a) Picnómetro mais amostra de solo; (b) Placa de aquecimento. ....	32
Figura III. 10: (a) Balança analítica e (b) Mufla usada na determinação da perda ao rubro. ....	33
Figura III. 11: Moinho de ágata. ....	34
Figura III. 12: (a) Bloco de digestão química; (b) Patamares temperatura e tempo usados na digestão. ....	34
Figura III. 13: Centrífuga. ....	35
Figura III. 14: (a) Tratamento das amostras; (b) Preparação das amostras para observação no microscópio. ....	36
Figura IV. 1: Projeção das amostras estudadas no diagrama triangular (classificação baseada no Sistema do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos-USDA). ....	40
Figura IV. 2: : Curvas de frequência acumuladas das amostras estudadas nas diferentes granulometrias ( $-1\phi = 1\text{ mm}$ ; $0\phi = 0,5\text{ mm}$ ; $1\phi = 0,25\text{ mm}$ ; $2\phi = 0,125\text{ mm}$ ; $3\phi = 0,0625\text{ mm}$ ; $3,9\phi = 0,03125\text{ mm}$ ; $3,7\phi = 0,015625\text{ mm}$ ; $4,3\phi = 0,0078125\text{ mm}$ ; $5,3\phi = 0,00390625\text{ mm}$ ; $6,6\phi = 0,001953125\text{ mm}$ ; $7,6\phi = 0,0009765625\text{ mm}$ ; $9\phi = 0,00048828125\text{ mm}$ ). ....	42
Figura IV. 3: Variação vertical dos parâmetros calculados (média, desvio padrão e assimetria). ....	44
Figura IV. 4: Variação vertical dos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e matéria orgânica (MO)) dos sedimentos e a textura das camadas analisadas. ....	46
Figura IV. 5: Variação vertical dos elementos Al, Fe, Mn e Mg. ....	53
Figura IV. 6: Variação vertical dos elementos Ca, Na, K e P. ....	54

Figura IV. 7: Variação vertical dos elementos Cu, Zn, As e Pb. ....	55
Figura IV. 8: Variação vertical dos elementos Ni, V, Cr, Ba e Sr. ....	56
Figura IV. 9: Distribuição da nuvem de variáveis (à esquerda) e de indivíduos (à direita) no primeiro plano fatorial. ....	59
Figura IV. 10: Variação vertical dos parâmetros físico-químicos das águas intersticiais.....	64
Figura IV. 11: Variação vertical dos elementos Ca, Na, Mg, K e Sr nas águas intersticiais. ....	67
Figura IV. 12: Variação vertical dos elementos Al, Fe, Mn, P e Ba nas águas intersticiais. ....	68
Figura IV. 13: Variação vertical dos elementos Cr, V, As, Cu, Zn e Ni nas águas intersticiais e a textura dos sedimentos.....	69
Figura IV. 14: Distribuição da nuvem de variáveis (à esquerda) e de indivíduos (à direita) no primeiro plano fatorial. ....	71

## Índice de Tabelas

Tabela II. 1: Classificação de solos do BVL (de acordo com a classificação do SROA) .....	16
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. ....	25
Tabela IV. 1: Percentagem das frações granulométricas das amostras estudadas. ....	40
Tabela IV. 2: Classificação granulométrica dos sedimentos com base nos parâmetros estatísticos. ....	43
Tabela IV. 3: Análise estatística univariada dos parâmetros físico-químicos dos solos. ....	45
Tabela IV. 4: Teor de matéria orgânica presente nos sedimentos da sondagem S1 e classificação dos sedimentos de acordo com o teor em matéria orgânica (Costa, 1991) considerando uma textura média a fina. ....	48
Tabela IV. 5: Análise estatística univariada dos elementos maiores e menores das amostras de sedimentos obtidos por ICP-MS. ....	50
Tabela IV. 6: Matriz de Correlações. ....	51
Tabela IV. 7: Autovalores e percentagem da variância dos fatores principais obtidas dos elementos químicos e físicos estudados .....	58
Tabela IV. 8: Peso das variáveis nos primeiros 3 fatores. ....	59
Tabela IV. 9: Espécies de diatomáceas identificadas. ....	62
Tabela IV. 10: Estudo estatístico univariado dos parâmetros físico-químicos das águas intersticiais. ....	64
Tabela IV. 11: Resultados das análises de constituintes principais nas águas estudadas. ....	66
Tabela IV. 12: Matriz de Correlações. ....	69
Tabela IV. 13: Autovalores e percentagem da variância dos fatores principais obtidas dos elementos químicos e físicos estudados. ....	70
Tabela IV. 14: Peso das variáveis nos primeiros 3 fatores. ....	71

# Índice Abreviaturas

ACP	Análise de Componentes Principais
AIA	Avaliação de Impacte Ambiental
BVL	Baixo Vouga Lagunar
CE	Condutividade Elétrica
CIRA	Comunidade Intermunicipal da Região de Aveiro
COBA	Consultores de Engenharia e Ambiente, SA
CTC	Capacidade de Troca Catiónica
CV	Coefficiente de Variação
DGT	Direção-Geral do Território
DIA	Declaração de Impacte Ambiental
DR	Densidade Real
EIA	Estudo de Impacte Ambiental
GSG	Gabinete de Serviços Geotécnicos, Lda
ICP-MS	Espectrómetro de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente
KMO	Teste Kaiser Meyer Olkin
MO	Matéria Orgânica
OMCO	Orla Mesocenozoica Ocidental
PDAV	Projeto de Desenvolvimento Agrícola do Vouga
SROA	Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário
USDA	Sistema do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
ZCI	Zona Centro Ibérica
ZOM	Zona Ossa-Morena

## Capítulo I – Introdução

O presente trabalho intitula-se “Caracterização geoquímica das condições de deposição sedimentar de um perfil vertical do 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 acarreo 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; Silva & Duck, 2001).

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 principal objetivo contribuir para o conhecimento sedimentológico e geoquímico de um perfil vertical na zona do BVL, assim como avaliar o impacto dos processos naturais e antrópicos na dinâmica deposicional da laguna de Aveiro. Para atingir este objetivo foram realizadas as seguintes etapas:

1. estudo sedimentológico das amostras colhidas ao longo de um perfil vertical na região do Baixo Vouga Lagunar;
2. análise da variabilidade geoquímica (elementos maiores e traço) dos sedimentos e águas intersticiais recolhidos para este trabalho;
3. identificação das espécies de diatomáceas presentes nos testemunhos de sondagens e inferir as alterações ambientais ocorridas no sistema;
4. integração dos dados obtidos e avaliação dos impactos nos 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 S1), foi realizada uma outra sondagem (S2), cujo estudo constituiu o tema de Dissertação do Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos do colega Tiago Teixeira. 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 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 superficiais;
- 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:** Considerações finais 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 Mesocenoica 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).

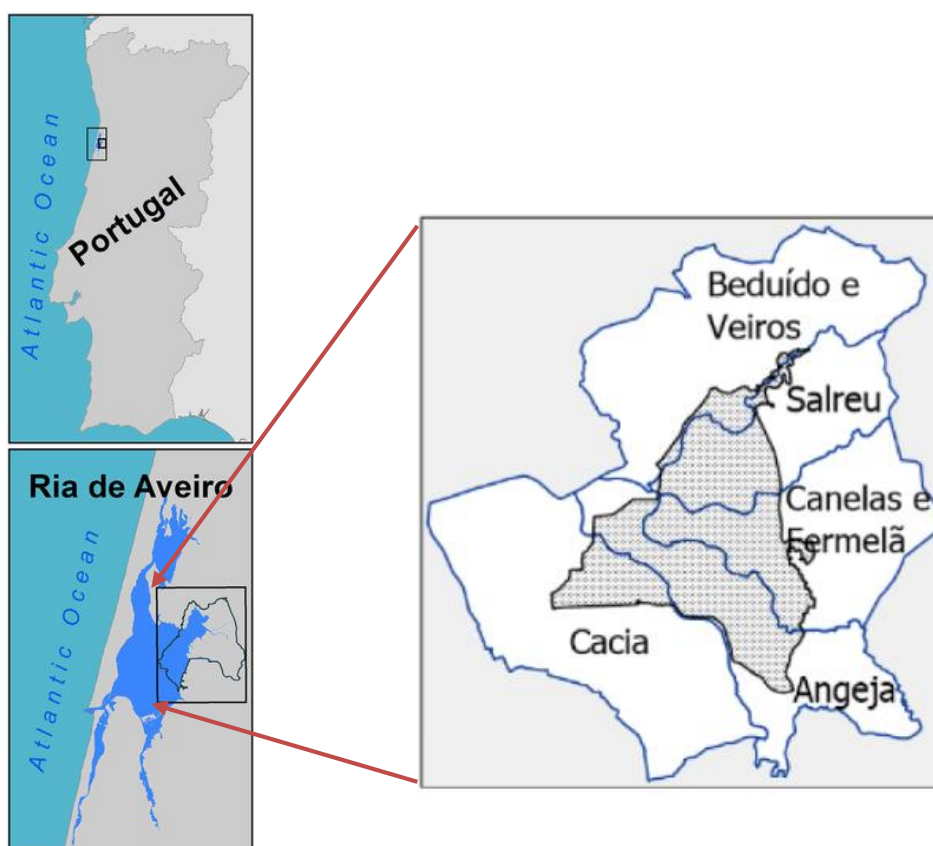


Figura II. 1: Localização geográfica do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Martínez-López et al., 2019).

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).

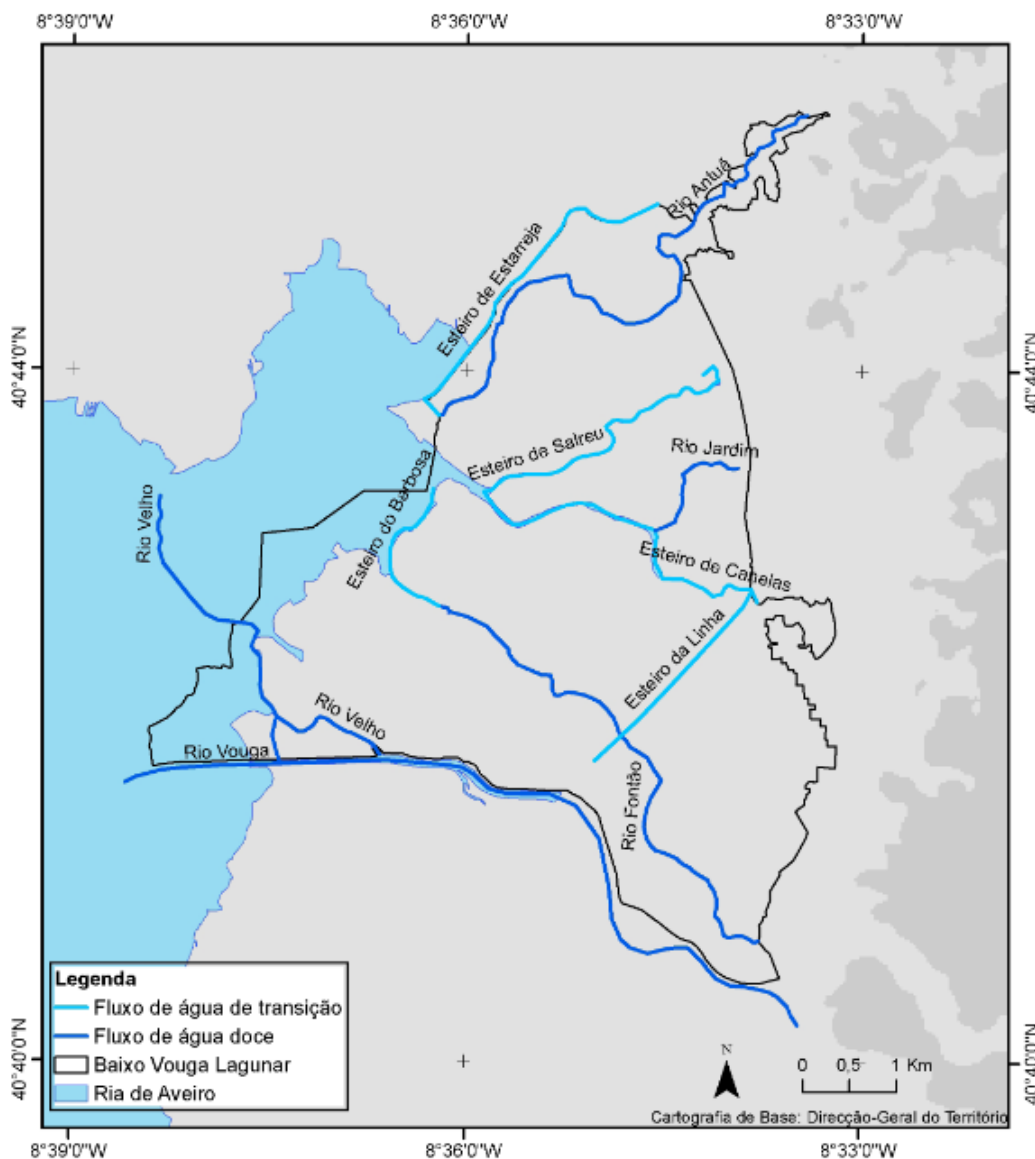


Figura II. 2: Limites da região do Baixo Vouga Lagunar (extraído de Rodrigues et al., 2016).

## 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).

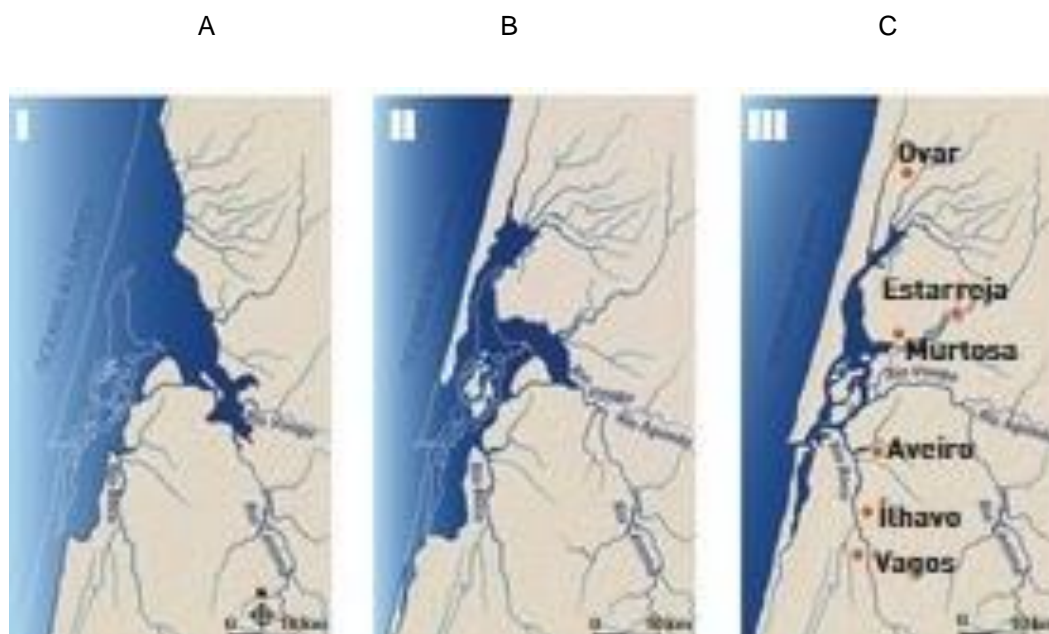


Figura II 3: Evolução do litoral de Aveiro. A - Quando a linha de costa formava uma baía em que desaguava o rio Vouga (antes do séc. X). B - No decurso da fase deltaica e proto-lagunar (séc. XIV). C - Na fase lagunar em que atualmente se encontra (séc. XIX) (adaptado de Oliveira, 1987). <https://sites.google.com/site/relevodolitoral/haff-delta>.

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 Mesocenoica 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).

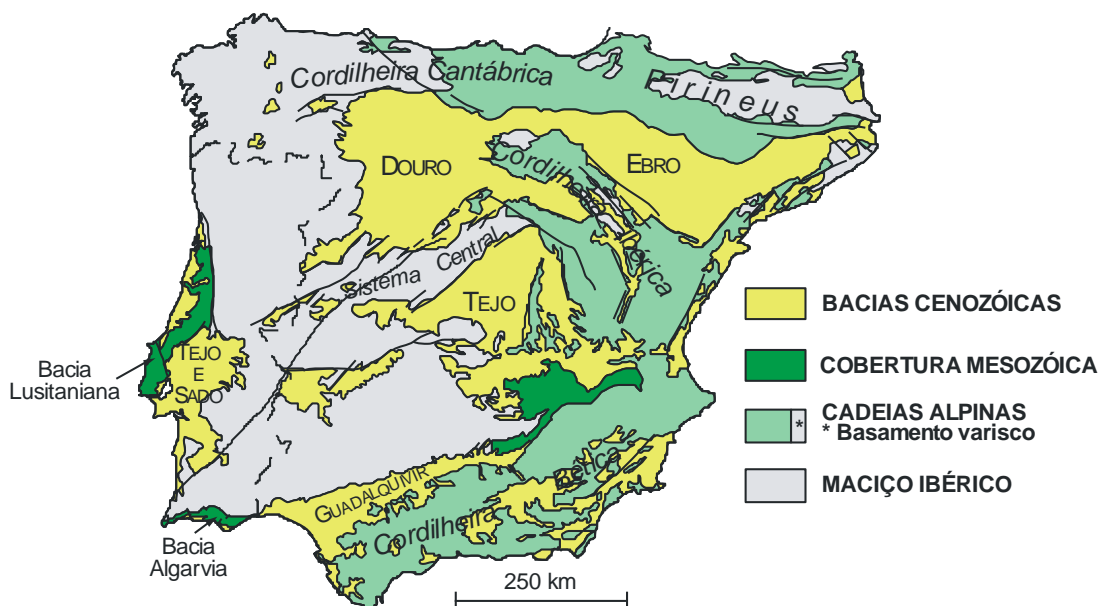


Figura II. 4: Grandes unidades geológicas da Península Ibérica (simplificado de Vera et al., 2004 e da Carta Geológica de Portugal, escala 1:500000 por B. Valle Aguado).

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 (precâmblicas 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 sinistrógira 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) ( $NP^E$  - Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico;  $O_a$  – Ordovícico e  $\gamma^{III}$ ,  $\gamma^I_a$ ,  $\gamma_z$  - intrusões graníticas), através de uma importante zona de cisalhamento de escala crustal, conhecida na literatura científica por cisalhamento Porto-Tomar (Fig. II.5).

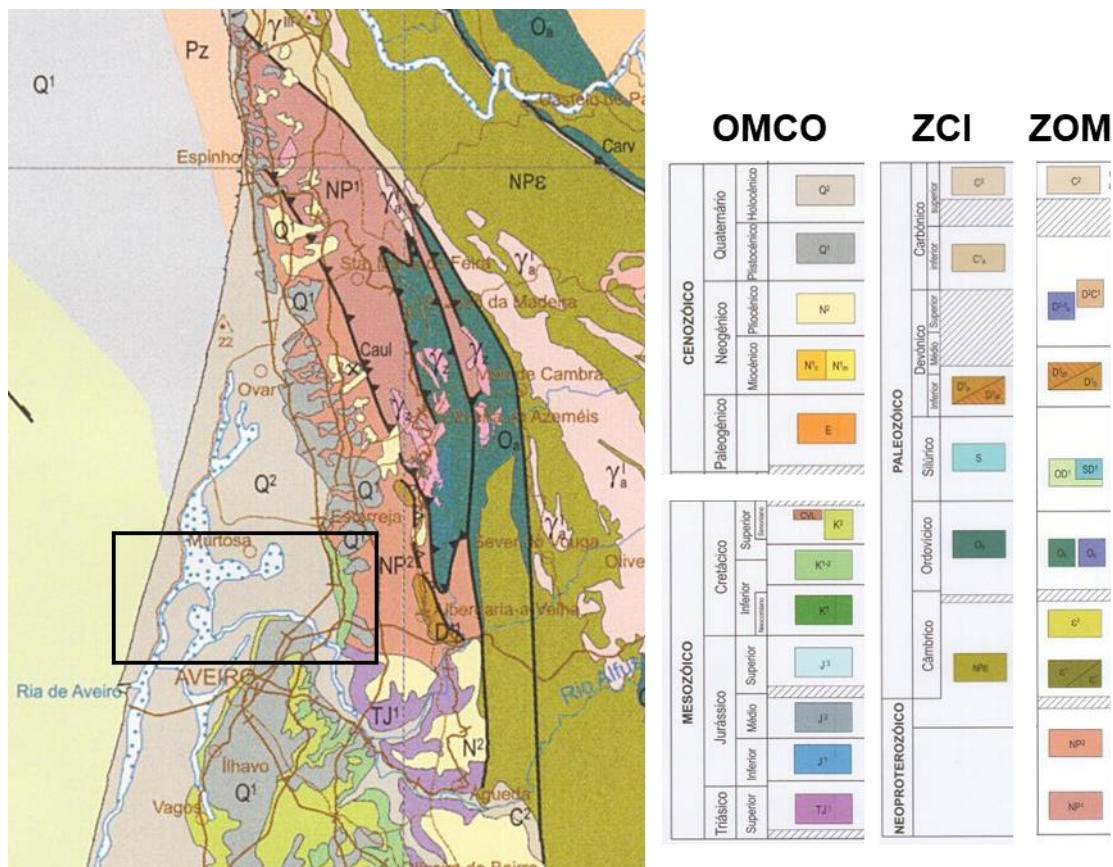


Figura II. 5: Extrato da Carta Geológica de Portugal à escala 1:1000000 (edição 2010, LNEG-LGM, Lisboa) mostrando a geologia da região de Aveiro. OMCO – Orla Mesocenoica Ocidental; ZCI – Zona Centro Ibérica; ZOM – Zona de Ossa Morena. A área em estudo está assinalada por um retângulo preto.

Na zona enquadrante do BVL afloram ainda sedimentos do Cretácico ( $K^{1-2}$  e  $K^2$ ) e do Triásico ( $TJ^1$ ) da Bacia Lusitana (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.



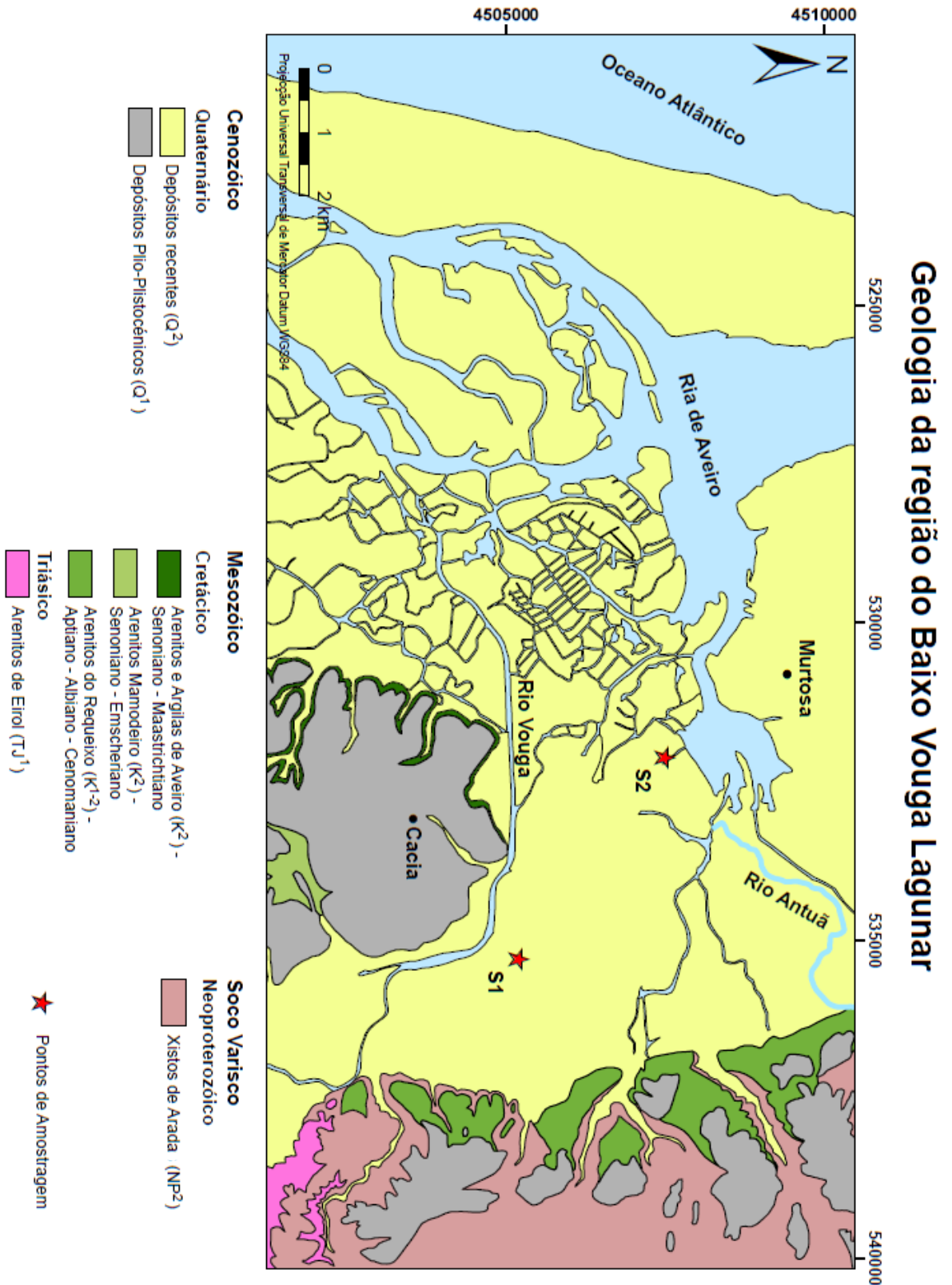


Figura II 6: Carta geológica simplificada da área em estudo mostrando a localização dos pontos de amostragem.

### II.5.1 Quaternário (Q<sup>2</sup> e Q<sup>1</sup>)

Os depósitos sedimentares de idade quaternária compreendem dois subconjuntos: (1) aluviões atuais, areias de praia e areias eólicas do Holocénico (Q<sup>2</sup>), 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 e (2) níveis de terraços e praias antigas de idade Plio-Plistocénica (Q<sup>1</sup>), que ocupam uma área relativamente extensa a este e a sul do BVL (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 granodécrescente, muito grosseira na base, onde ocorrem, frequentemente, clastos de xistos, granitos, metagrauwaques e léditos 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 (Q<sup>2</sup>) 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 (K<sup>2</sup> e K<sup>1-2</sup>)

Na região de Aveiro, os sedimentos cretácicos repartem-se por três sequências principais: os “Arenitos e Argilas de Aveiro” do Senoniano-Maestrichtiano (K<sup>2</sup>), os “Arenitos do Mamodeiro” do Senoniano-Emscheriano (K<sup>2</sup>) e os “Arenitos do Requeixo” do Aptiano-Albiano-Cenomaniano (K<sup>1-2</sup>) (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 (TJ<sup>1</sup>)**

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. Neoproterozoico (NP<sup>2</sup>) – 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) (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

Cenozóico, 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
	Solos Halomórficos	Salinidade moderada	Aluviões, não calcários	Textura mediana	-	As
		Salinidade elevada			-	Ass
Solos Hidromórficos	Para-aluviossolo	Aluviões ou coluviais	Textura mediana	-	Ca	

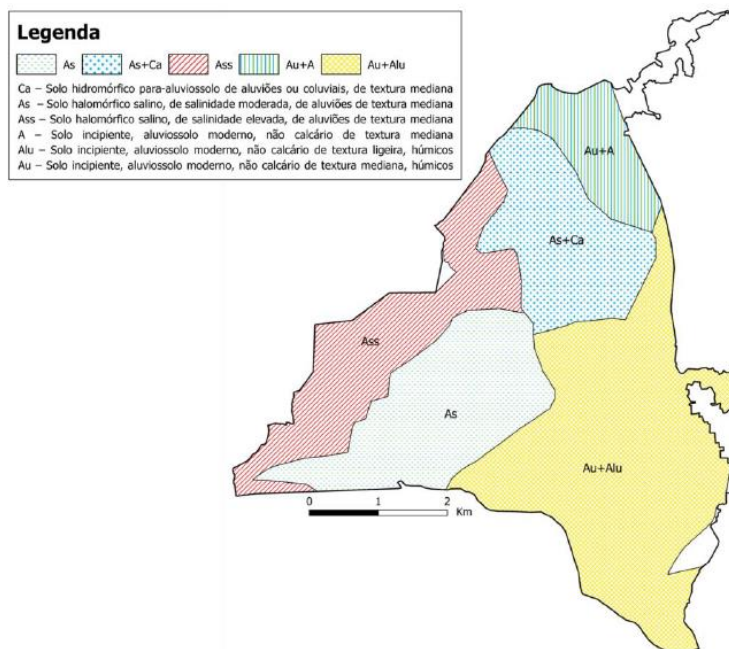


Figura II 7: Mapa esquemático mostrando a distribuição dos diferentes tipos de solos no BVL, adaptada do “Estudo de Impacte Ambiental - EIA” (2001) (extraído de Melo, 2018).

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 Perdigão 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 (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, 2008):

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 12000 ha;

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 modelos 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 inundação 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.* (2008); 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 dos métodos analíticos usados neste trabalho. Por uma questão de metodologia, subdividiu-se o capítulo em quatro partes: (a) amostragem; (b) preparação dos testemunhos em laboratório; (b) tratamento e análise das amostras de águas intersticiais e (c) tratamento e análise das amostras de sedimentos.

### III.1. Amostragem

A amostragem no BVL foi realizada em três saídas de campo no mês de janeiro de 2020. Neste trabalho foram efetuadas duas sondagens em locais diferentes, a primeira sondagem (S1) localiza-se a E do BVL, num campo agrícola ao lado da linha férrea e a segunda sondagem (S2) localiza-se a NW-W, junto ao dique de proteção do BVL às marés (Fig. III.1).

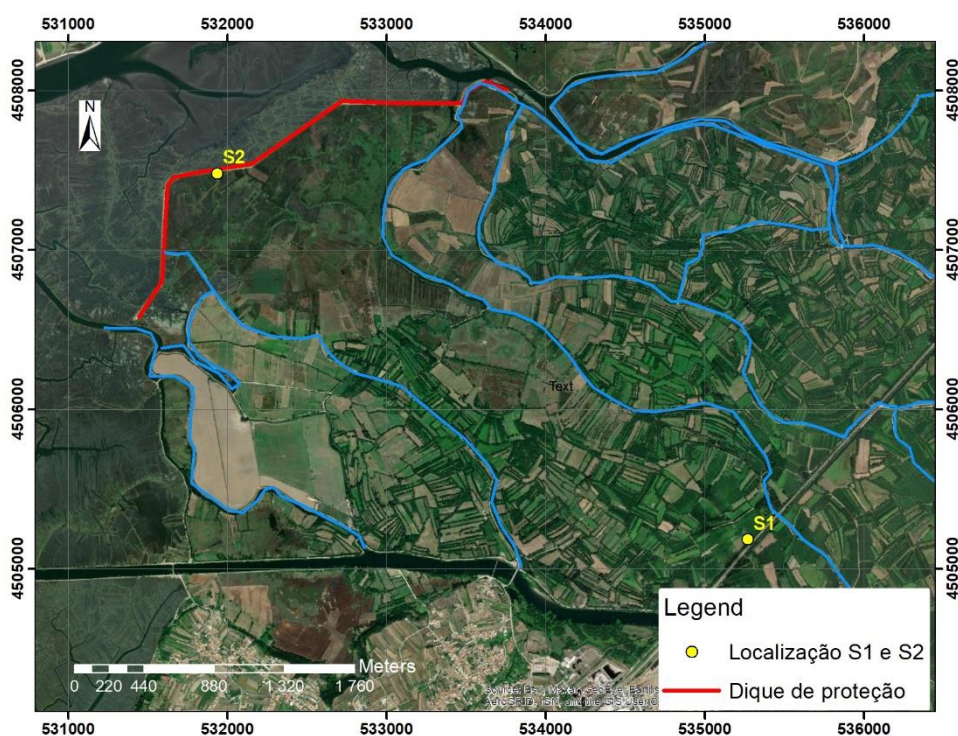


Figura III. 1: Localização das sondagens S1 e S2.

As duas sondagens foram executadas por um equipamento *Apafor 30D* com 30cv, de pequenas dimensões, muito versátil para a execução de sondagens à rotação com carotagem em solo e rocha, até profundidades da ordem dos 25 metros, pela empresa G.S.G. - Gabinete de Serviços Geotécnicos, Lda (Fig. III.2a). Foi utilizado para a furação um caroteiro do tipo T2 de 76mm, com tubo de revestimento de 84/77mm de diâmetro externo/interno respetivamente, de modo a garantir a estabilidade do furo e permitir a execução a retirada da amostra. Durante este trabalho foram utilizados 2 tipos diferentes de tubos: transparentes e cinzentos (mais estreitos). Estes últimos eram utilizando para as amostras menos coesas.

A força vertical exercida pela máquina com constante auxílio de forças de rotação permitiu que o sedimento fosse entrando pelo tubo previamente colocado dentro do trado, retirando assim o sedimento do nível de profundidade correspondente. A maior dificuldade encontrada foi quando existiam camada de areia já que as partículas eram pouco coesas, dificultando assim a recuperação do material. Nesse caso a situação foi contornada com auxílio de um peso conhecido que cai de uma determinada altura e enterra o trado no sedimento, compactando-o) e/ou de uma aranha (aparelho colocado dentro do caroteiro que impede que o sedimento saia depois de entrar no tubo) (Fig. III.2).

As duas sondagens foram efetuadas até a uma profundidade de 12 metros. Contudo foram recolhidas, dependendo se o material era mais ou menos coeso, utilizando tubos de diferente espessura e material – os tubos transparentes com diâmetro maior permitiram recolher as amostras de granulometria mais fina e com os tubos cinzentos (mais estreitos) recolheu-se as amostras de granulometria mais grosseira.

As colunas de sedimentos/solos obtidas nos tubos transparentes mostram uma sequência deposicional mais preservada do que as amostras colhidas nos tubos cinzentos (mais estreitos) ou nos sacos, onde poderá haver alguma mistura de amostra. Todos os tubos e sacos foram fechados nas extremidades e etiquetados com a referência da sondagem, bem como a profundidade da recolha de cada tubo/saco. (Fig. III.2b-c).

Por fim, tendo sido recolhidas as duas sondagens, foram transportadas para o Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e colocadas numa arca frigorífica para congelação, de modo a serem preservadas e para não haver perda das águas intersticiais antes de serem recolhidas.

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)	

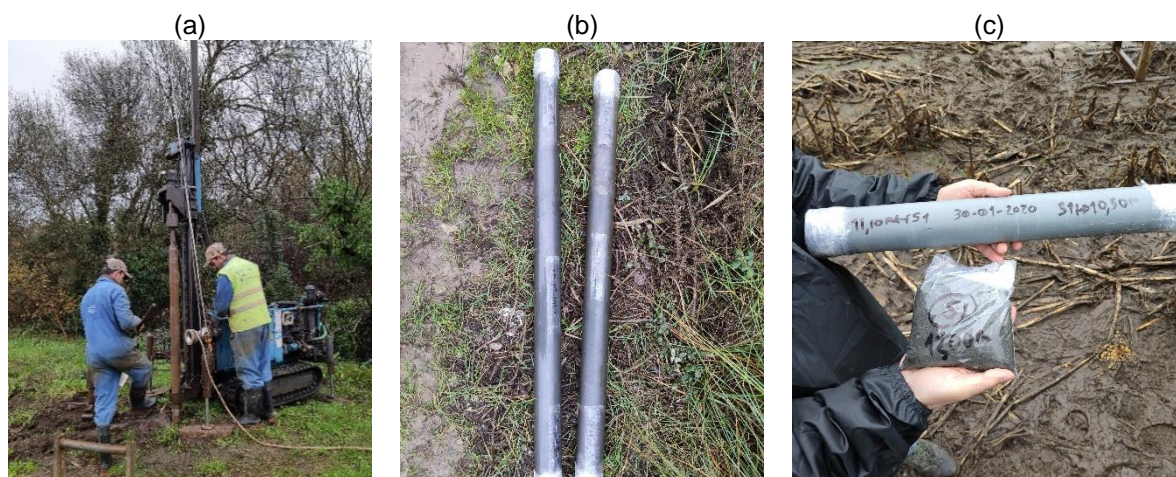


Figura III. 2: (a) Máquina utilizada nas sondagens - Apafor 30D; (b) Recolha da amostra para tubos transparentes; (c) Recolha da amostra para tubos cinzentos e para sacos.

## III.2. Preparação das sondagens em laboratório

Antes das duas sondagens serem tratadas e analisadas em laboratório, os tubos ainda congelados foram cortados por uma rebarbadora, sendo que os tubos transparentes foram cortados de 10 cm em 10 cm e os tubos cinzentos alguns foram cortados de 12 cm em 12 cm e outros foram cortados de 15 cm em 15 cm. As amostras cortadas foram recolhidas para sacos de plástico, devidamente etiquetados com a referência da sondagem e número de amostra (S2-1; S2-2; S2-3...) e com o intervalo de profundidade a que pertenciam, sendo anotado também o topo e a base desses intervalos (Fig. III.3).



Figura III. 3: Amostras de sedimentos após o corte.

## 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 recolhidas logo após a amostra de sedimento estar descongelada, para isso foi utilizado por amostra um amostrador *Rhizon* (*Rhizon samplers*) e uma seringa previamente lavada. O amostrador foi

introduzido na amostra, a seringa colocada no encaixe do amostrador e abrindo a seringa cria-se uma pressão que faz com que a água intersticial seja sugada e filtrada pelo amostrador e entre na seringa. Quando a seringa está cheia, recolhe-se a água para tubos de 50 ml. Como só é possível usufruir de um número limitado de amostradores Rhizon e seringas, é necessário lavar o material numa solução de água destilada com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e depois passar novamente por água MilliQ ultrapura, para lavar os amostradores e não haver contaminação das seguintes amostras a serem extraídas (Fig. III.4a-b-c).

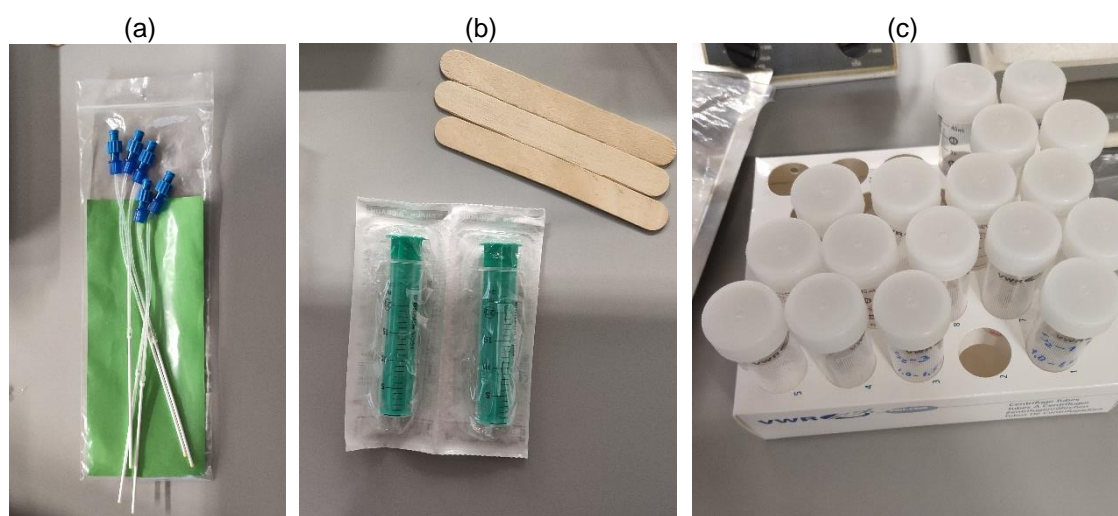


Figura III. 4: (a) Amostrador Rhizon; (b) Seringas e espátula; (c) Tubos centrifuga de 50ml para a recolha das águas.

### III.3.2. Medição dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos, pH e condutividade elétrica, foram medidos nas águas intersticiais, no laboratório com um equipamento digital e portátil após calibração, nomeadamente o *HANNA Instruments*<sup>®</sup> *HI9025* para o pH e o *HANNA Instruments*<sup>®</sup> *HI9835* para a condutividade elétrica (Fig. III.5a-b) e os valores anotados no livro de campo.

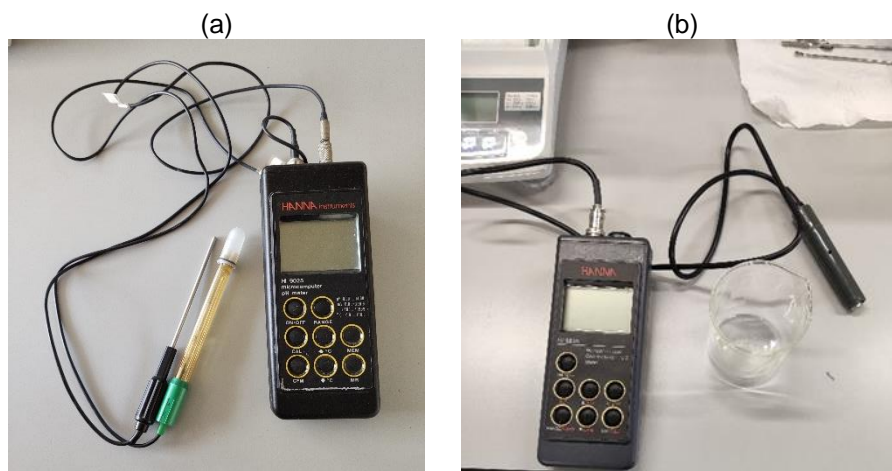


Figura III. 5: (a) medidor paramétrico do pH; (b) Medidor paramétrico da condutividade elétrica.

### III.3.3. Análise de catiões por ICP-MS

A determinação dos teores dos principais catiões e dos elementos traço foi efetuada por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado indutivamente (ICP-MS) no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro com recurso a um equipamento da marca *Agilent Technologies 7700 Series* (Fig. III.6). Neste tipo de análise, as amostras de água são injetadas no equipamento, após terem sido previamente acidificadas ( $\text{pH} < 2$ ) com uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). As amostras que apresentavam valores de condutividade superiores a  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$  foram diluídas previamente.



Figura III. 6: 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) medição dos parâmetros físico-químicos; (3) análise granulométrica; (4) densidade; (5) determinação do teor em matéria orgânica utilizando o método da perda ao rubro (LOI); (6) moagem; (7) ataque e digestão química; (8) determinação das concentrações das espécies catiónicas por ICP-MS; (9) controlo de qualidade; (10) 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 etapas:

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

O primeiro passo consistiu em retirar as amostras de sedimentos já cortadas dos sacos e colocar em tabuleiros (devidamente etiquetados com as referências das amostras) e colocar os tabuleiros numa estufa a 45°C. Depois de secas, as amostras foram desagregadas com ajuda de um rolo até ficarem homogeneizadas. Este processo de homogeneização foi efetuado com cuidado de modo a não destruir o material mais grosseiro, como por exemplo as conchas.

### **III.4.2. Medição dos parâmetros físico-químicos**

Para a determinação destes parâmetros, primeiro pesou-se para 2 tubos 5 g e 10 g, para o pH e para a condutividade, respetivamente. A fração granulométrica utilizada foi a fração > 2 mm. Em cada tubo foi adicionado 25ml de água destilada, de seguida as amostras foram agitadas e deixadas em repouso durante 24h. No dia seguinte foram medidos os valores do pH e da condutividade elétrica nas soluções, utilizando os mesmos medidores usados para as águas intersticiais (como referido no ponto III.3.2) (Fig. III.4a-b).

### III.4.3. Análise granulométrica

O peneiramento foi realizado em laboratório por via húmida. Este tipo de peneiramento é efetuado com uso de água, fazendo com que as partículas menores sejam arrastadas pelas aberturas da malha do peneiro. É um processo mais lento que o peneiramento a seco, requerendo grande quantidade de água (Fig. III.7a), mas por outro lado há a certeza que as partículas mais finas passam juntamente com a água e não ficando aderidas às partículas mais grosseiras.

Considerando o grande número de amostras, optou-se por juntar amostras e fazer o estudo granulométrico optando pelo estudo de camadas mais extensas. Iniciou-se com a pesagem de 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 atribui-se à primeira amostra a designação de Grano 1 e assim sequencialmente até ao Grano 20. As amostras da sondagem S1 apresentam os granos 10 até 20, a S2 do grano 1 até grano 9. Cada amostra foi introduzida numa bateria de peneiros de inox com malhas de 2mm, 1mm, 500 $\mu$ m, 250 $\mu$ m, 125 $\mu$ m, 90 $\mu$ m, 75 $\mu$ m e 63 $\mu$ m (Fig. III.7b). Foi adicionado água no primeiro peneiro para as partículas menores passarem para o peneiro seguinte, e assim sucessivamente até se obter no final a fração <63 $\mu$ m. O sedimento que fica retido no respetivo peneiro foi colocado em tabuleiros, copos ou vidro de relógios consoante a quantidade que se obtém (devidamente identificados com a fração de cada malha), tendo sempre o cuidado de lavar bem os peneiros para não haver perdas de amostra. A fração < 63  $\mu$ m é a que passou no último peneiro e ficou retida na base do peneiro, sendo esta mistura de água e sedimento colocada num copo para secar. Depois colocou-se os tabuleiros, copos ou vidro de relógio a secar na estufa a 40°C. Após a secagem, pesou-se o material seco que ficou em cada copo de plástico.

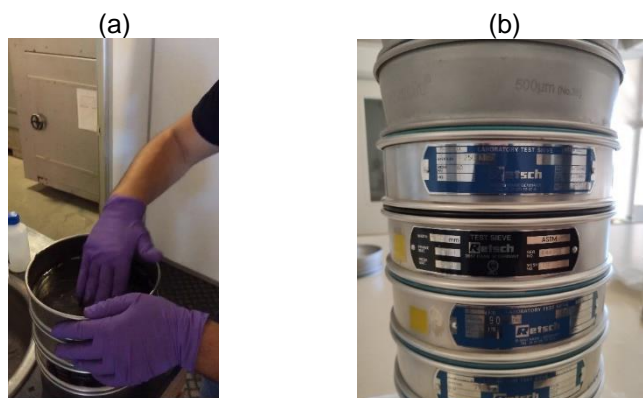


Figura III. 7: (a) Peneiramento por via húmida; (b) Série de peneiros de inox utilizada.

As análises granulométricas do material inferior a 63  $\mu\text{m}$  foram realizadas no Laboratório de Raio-X, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, usando um analisador de tamanho de partícula *SediGraph III Plus* (Fig.III.8a). Este equipamento determina o tamanho das partículas, sendo capaz de medir partículas na faixa de 0,1 a 300  $\mu\text{m}$ , usando uma técnica de sedimentação altamente precisa e reproduzível, que mede as taxas de sedimentação induzidas pela gravidade de partículas de tamanhos diferentes em um líquido com propriedades conhecidas. Esta é uma técnica simples, mas extremamente eficaz, para fornecer informações sobre o tamanho das partículas para uma ampla variedade de materiais (Micrometrics, 2006).

Antes da análise pesou-se 5,8 g de cada amostra, de fração inferior a 63  $\mu\text{m}$  para copos devidamente etiquetados (Fig.III.8b). Por fim, procedeu-se à análise das amostras no SediGraph.

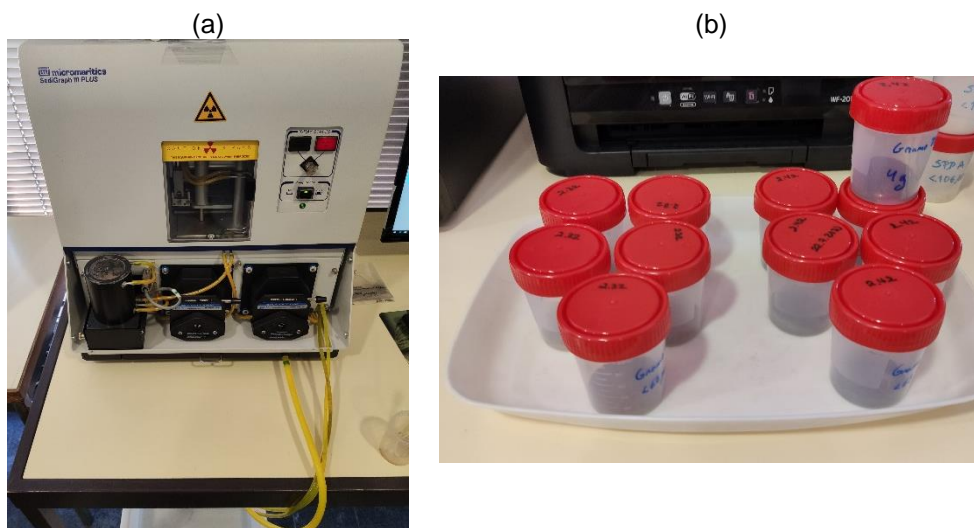


Figura III. 8: (a) SediGrapher III Plus; (b) Amostras para análise.

#### III.4.4. Determinação da Densidade

As amostras para serem analisadas pelo *SedigGraph* é necessário saber qual é a densidade do material. Para a determinação da densidade utilizou-se um picnómetro e uma placa de aquecimento. A fração granulométrica utilizada foi a fração > 2 mm.

Para calcular a densidade, procedeu-se da seguinte maneira:

1. Pesou-se 5g de solo, previamente seco;
2. Pesou-se o picnómetro vazio e seco (M1);
3. Pesou-se o picnómetro mais amostra de solo (M2) (Fig.III.9a);

4. Colocou-se água destilada no picnómetro, com a 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:

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

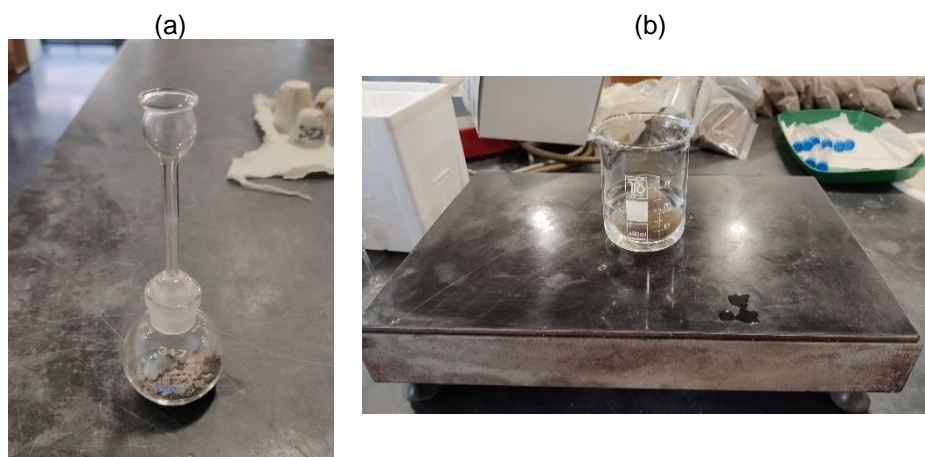


Figura III. 9: (a) Picnómetro mais amostra de solo; (b) Placa de aquecimento.

#### 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). A fração granulométrica utilizada foi a fração > 2 mm. Para além das amostras foram ainda seleccionadas aleatoriamente mais 6 amostras como duplicados. Os resultados das amostras e seus duplicados, que representam cerca de 20% do número total de amostras, são utilizados para calcular a precisão do método.

Pesou-se os cadinhos vazios e anotou-se as respetivas massas (Fig III.10 (a)). Adicionaram-se então cerca de 5-10 g de amostra em cada cadinho e introduziram-se na estufa a 105°C durante aproximadamente 24h e, depois de arrefecidos num

exsicador, registaram-se as massas do cadinho + amostra seca. Seguidamente, inseriram-se os cadinhos numa mufla (Fig. III.10 (b)) a 430°C durante 16h e, após arrefecimento num exsicador, 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:

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

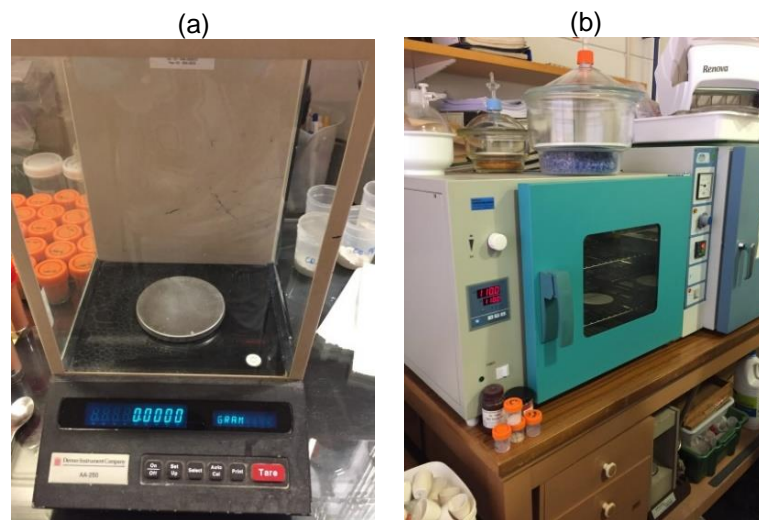


Figura III. 10: (a) Balança analítica e (b) Mufla usada na determinação da perda ao rubro.

#### III.4.6. Moagem

Antes de se efetuar a análise química, as amostras (fração < 2 mm) foram moídas, de modo que haja uma melhor representativa de toda a amostra. Como não era possível analisar todas as amostras, selecionaram-se algumas amostras que foram selecionadas tendo em consideração a variação dos valores de condutividade elétrica, isto é, as amostras que apresentam valores muito semelhantes sequencialmente, selecionava-se apenas uma. Selecionaram-se no total 40 amostras, 20 de cada sondagem. Cerca de 10 a 15 gramas de cada amostra foi moída num moinho de ágata (Fig.III.11), durante 5 minutos. Se nesse espaço de tempo as amostras não ficassem suficientemente finas, repetia-se o processo mais uma vez. Após a moagem cada amostra, foi armazenada em tubos devidamente etiquetados. Entre cada moagem, o moinho de ágata foi lavado e limpo com papel embebido em álcool de modo a evitar a contaminação da amostra seguinte.

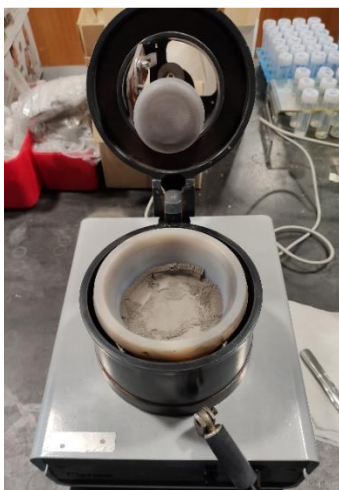


Figura III. 11: Moinho de ágata.

#### III.4.7. Digestão ácida

Para se efetuar a digestão pesou-se 0,25g de cada amostra moída para tubos de digestão (digitube) devidamente etiquetados. Para além das 40 amostras, foi digerido um material certificado de referência (Till 2 - sedimento) e um tubo sem amostra considerado como um branco (Fig.III.12a-b). Os tubos foram colocados num bloco de digestão (DigiPrep, SCP Science), na hotte, aos quais foram adicionados 4,5ml de  $\text{HNO}_3$  e 1,5ml de  $\text{HCl}$  seguindo o método USEPA 3051A (1998). Agitaram-se os tubos para auxiliar a reação e deixou-se a reagir a frio durante 24h, com os tubos tapados.

Após as 24h de reação ligou-se o digestor e a temperatura foi sendo aumentando sequencial em patamares. 10 min até atingir os  $50^\circ\text{C}$ , ficando a essa temperatura durante 10 min, depois 10 min para atingir  $75^\circ\text{C}$ , permanecendo durante 10 min a essa temperatura, até se atingir um máximo de  $95^\circ\text{C}$ , durante 10 min, deixou-se arrefecer. Este processo foi efetuado duas vezes.



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

#### 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 e ao qual adicionou-se 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, os tubos foram centrifugados durante 5 minutos a 3500 rotações por minuto e deixados em repouso (Fig. III.13).

Para a análise por ICP-MS as amostras têm que ter um volume de ácido de cerca de 1% de  $\text{HNO}_3$ , para isso, as amostras precisaram de ser diluídas 10x. Esta diluição foi diretamente nos vials utilizados para a análise.



Figura III. 13: Centrífuga.

#### III.4.9. Controlo de qualidade

A precisão e a exatidão dos métodos analíticos foram verificadas, incluindo repetições, brancos analíticos e materiais de referência certificados, em cada lote de amostras. A variabilidade do método ICP-MS foi inferior a 10% e os valores dos brancos estiveram sempre abaixo do limite de deteção.

As recuperações registadas para o material de referência analisado por ICP-MS (Till 2) estavam dentro dos valores certificados.

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

No que diz respeito ao tratamento de amostras para uma posterior observação e análise das diatomáceas presentes seguiu-se os seguintes passos:

1. Foram selecionadas 8 amostras (4 da sondagem S1 e 4 da sondagem S2) sendo, em ambas as sondagens, escolhida 1 amostra a cada 3 metro de profundidade de forma que essas amostras tornem representativo todo o perfil;
2. Pesou-se 1g de cada uma das amostras previamente selecionadas para um tubo devidamente referenciado;
3. Adicionou-se 10ml de peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) a 5%;
4. Colocou-se os tubos no bloco de digestão, dentro de uma hotte, a  $50^\circ C$  durante 3 horas;
5. Retirou-se os tubos, deixou-se arrefecer e adicionou-se água destilada até perfazer um total de 20ml (Fig. III.14 (a));
6. Colocou-se uma gota em cima de uma lâmina de vidro e uma lamela igualmente de vidro por cima (Fig. III.14 (b));
7. Deixou-se secar bem e observou-se ao microscópio ótico.

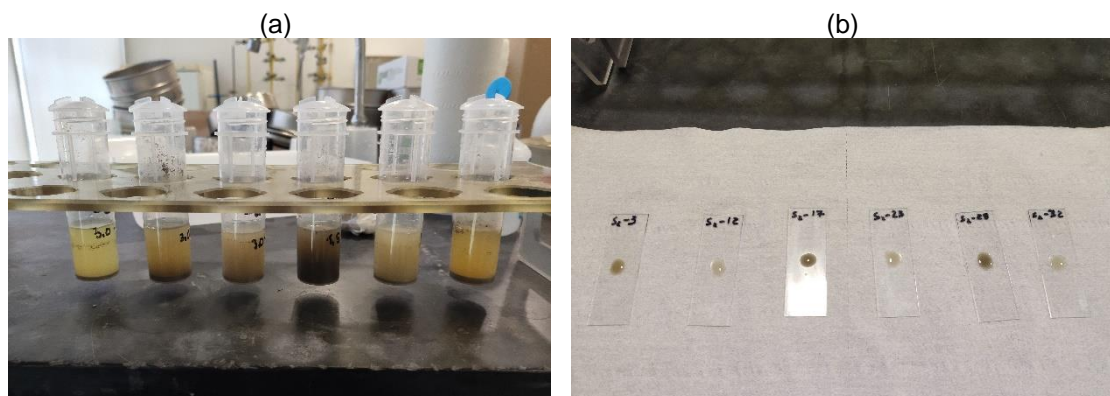


Figura III. 14: (a) Tratamento das amostras; (b) Preparação das amostras para observação no microscópio.



## Capítulo IV – Sedimentos e Águas Intersticiais

Este capítulo está dividido em 4 subcapítulos principais: a) no primeiro faz-se uma breve descrição das condições ambientais do local, b) no segundo, procede-se à caracterização sedimentológica e geoquímica dos sedimentos recolhidos nos testemunhos de sondagem, assim como pretende-se correlacionar os dados geoquímicos com os dados micropaleontológicos obtidos a partir do estudo de diatomáceas; c) e no terceiro, apresentam-se e discutem-se os resultados adquiridos nas águas intersticiais (parâmetros físico-químicos e teores nos catiões principais e vestigiais)

### IV.1. Baixo Vouga Lagunar - Introdução

O Baixo Vouga Lagunar (BVL) é uma área agrícola localizada na zona mais interior da Ria de Aveiro, na confluência do rio Vouga com a laguna (Lillebø et al., 2019; O'Higgins et al., 2019).

A paisagem é um mosaico de habitats naturais, seminaturais e de formato humano (Mendes et al., 2014), que podem ser divididos em três unidades de paisagem: 1) “Bocage”, 2) campos abertos e 3) pântanos (Andresen e Curado, 2001).

A forma tradicional de agricultura, representada pelo “Bocage”, é um habitat único, composto por pequenas manchas irregulares de terras agrícolas e prados, cortadas por pequenos cursos de água doce e sebes vivas de árvores autóctones, arbustos e gramíneas. As restantes terras aráveis correspondem a campos abertos, que se caracterizam por grandes parcelas agrícolas, sem vegetação arbórea, e pela produção de forragens anuais (milho e feno) ou pastagens permanentes e, em menor escala, pela produção de arroz (Mendes et al., 2014). As áreas húmidas são áreas inundadas semipermanentes, ou áreas de solo saturado de água, em que um zoneamento na composição das espécies vegetais ocorre seguindo um gradiente de salinidade, nomeadamente, nas zonas húmidas do BVL, que incluem campos de arroz e juncos (*Juncus maritimus*) ou caniço (*Phragmites australis*), que estão sujeitas à influência da maré (Almagro Bonmatí et al., 2006). Os produtores de gado frequentemente usam a vegetação pantanosa como cercas para o gado. As florestas ao redor do BVL são fragmentadas e constituídas, principalmente, por espécies de árvores não decíduas, como *Eucalyptus globulus*, em maior extensão, e *Pinus pinaster* (Lillebø et al., 2015).

A sondagem S1 foi realizada numa zona mais distante do limite da Ria de Aveiro, não apresentando vegetação típica de ambiente intermareal. Esta zona não se encontra,

pelo menos atualmente, num ambiente de transição entre o domínio marinho e o domínio terrestre. O local de amostragem localiza-se num campo agrícola delimitado a E por uma vala de água doce.

Embora esta zona não apresente uma influência muito preponderante da hidrodinâmica lagunar, as descargas fluviais contribuem para a inundação marginal da “Ria de Aveiro”, verificando-se a ocorrência episódios de inundação mais adversos 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, as ribeiras do Fontão e do Jardim e algumas outras. À rede primária de drenagem natural deve acrescentar-se ainda os esteiros de Estarreja, Salreu, Canelas e de Barbosa.

Um estudo realizado no BVL por Cequeira et al. (2008) conclui que apenas 3% das amostras de água colhidas do aquífero superficial (piezómetros localizados ao longo do BVL) tinha uma salinidade nula, enquanto 48% apresentavam valores elevados de salinidade. Estes resultados podem relacionar-se, por um lado, com a génese do sistema aquífero que abrange a região do BVL, a qual se ficou a dever à deposição de sedimentos, em meios outrora ocupados por águas salobras e salgadas, e, por outro, com as formações lodosas que limitam o aquífero freático superficial e por isso, possuem a capacidade de reter por muito tempo a água (Andresen e Curado, 2001; Condesso de Melo et al., 2002). Os níveis piezométricos, quer seja o freático quer o da base do Quaternário encontram-se a reduzida profundidade, raramente sendo inferior a 2 metros, com amplitudes sazonais entre 1 a 3 metros, entre o período seco e a estação chuvosa. A conjugação de fatores como a reduzida profundidade do nível freático, a morfologia da zona aplanada, a permeabilidade e a natureza dos materiais essencialmente arenosa condiciona este sistema para uma capacidade natural de atenuação dos contaminantes muito limitada e, conseqüentemente, com vulnerabilidade elevada a episódios de contaminação, sejam eles de natureza pontual ou difusa, natural ou industrial.

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).

## IV.2. Caracterização granulométrica e geoquímica dos sedimentos

Neste trabalho procedeu-se ao estudo dos parâmetros físico-químicos de 55 amostras de sedimentos (da S1-1 até à S1-55). Para a análise granulométrica foram estudadas 11 amostras compósitas e para a análise geoquímica utilizou-se 20 amostras selecionadas ao longo da sondagem.

### IV.2.2. Análise granulométrica

Os sedimentos são fragmentos formados pelo intemperismo físico e químico das rochas de uma área fonte ou província geológica pré-existente, podendo ser transportados em suspensão ou como carga de fundo pelos rios, vento e gelo, e depositados em locais mais baixos topograficamente. Trata-se de materiais geralmente não consolidados, ou pouco compactados, de tempos geológicos modernos, que não possuem composição mineralógica ou granulométrica predefinida, constituídos de misturas de areia, silte e argila, que, no seu conjunto, formam sedimentos não coesivos e coesivos. A sua textura e composição reflete a sua origem e os processos geodinâmicos a que estiverem sujeitos, tanto no mar como em Terra (Pena, 2016).

A distribuição granulométrica de um sedimento é um parâmetro que pode fornecer informação relevante sobre a natureza dos seus protólitos e das próprias características do agente erosivo (velocidade e dimensão da massa de água transportada). A interpretação ambiental das fácies observadas a partir das análises granulométricas tem como objetivo diferenciar as amostras em função do ambiente deposicional, principalmente em termos de calibragem do material presente, e perceber a competência do processo responsável pela deposição sedimentar. Para além disso, existe uma forte relação entre o tamanho das partículas e a composição em elementos traço dos sedimentos (Horowitz & Elrick, 1987; Ranasinghe *et al.*, 2002).

A textura é determinada pela quantidade de areia, silte e argila numa amostra. Neste trabalho foi utilizada a classificação baseada no Sistema do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), um dos mais usados entre vários sistemas de classificação de tamanho de partícula. As argilas têm um diâmetro de partícula de <0,002 mm, siltes entre 0,002 e 0,05 mm e areias de 0,05 a 2,0 mm. Percentagens de areia, silte e argila categorizam o sedimento em diferentes classes texturais. As percentagens de tamanho de partícula podem ser comparadas com o triângulo de textura do solo do USDA (Fig. IV.1) de modo a determinar a textura das amostras.

A tabela IV.1 reúne os resultados da análise granulométrica das amostras estudadas, cuja análise permite a sua divisão em 2 grupos: as que contêm mais de 50% de areia (10, 15, 16, 17, 18, 19 e 20), com as mais arenosas a localizarem-se nas camadas mais profundas, com a exceção para amostra mais superficial (10); e as que contêm grande quantidade de silte e argila (11,12,13 e 14), que ocorrem nas camadas mais superficiais.

Tabela IV. 1: Percentagem das frações granulométricas das amostras estudadas.

Amostras	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
Grano10	63,88	24,35	11,77
Grano11	35,55	35,24	29,21
Grano12	21,92	47,61	30,48
Grano13	21,46	56,58	21,96
Grano14	45,28	43,38	11,34
Grano15	64,48	27,65	7,87
Grano16	79,91	14,77	5,32
Grano17	76,99	13,33	9,68
Grano18	81,50	12,39	6,11
Grano19	88,33	6,51	5,16
Grano20	95,02	3,51	1,47

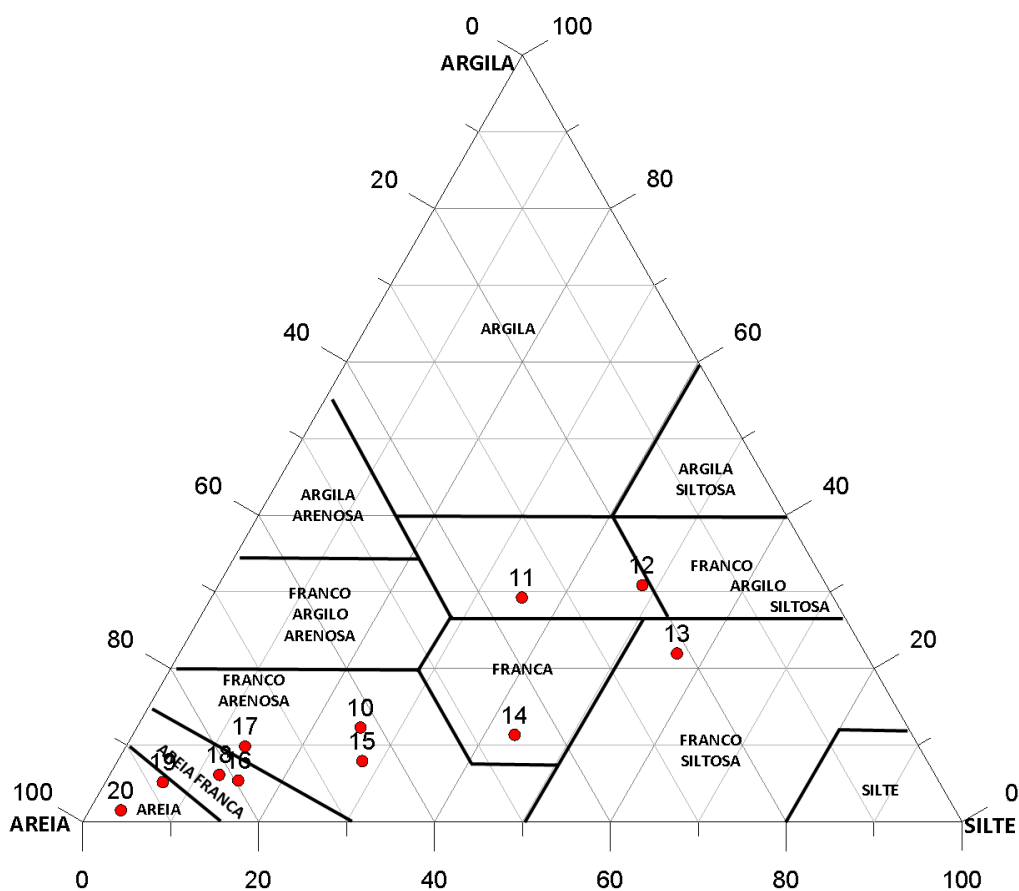


Figura IV. 1: Projeção das amostras estudadas no diagrama triangular (classificação baseada no Sistema do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos-USDA).

Da análise do diagrama triangular de (Fig. IV.1) verifica-se que os sedimentos das amostras 10, 15 e 17 são franco-arenosos; das amostras 16 e 18 são areia franca; das amostras 19 e 20 são arenosos; enquanto que das amostras 11 e 12 são franco argilosas, da amostra 13 franco siltosa e da amostra 14 franca.

A figura IV.2 mostra as curvas de frequência cumulativas, em (a) as amostras representativas das camadas mais superficiais (0 – 3.5 m), (b) amostras dos 3.5 m até 12 m. Os resultados obtidos mostram, em primeiro lugar, que existe uma grande variabilidade na distribuição das populações granulométricas das amostras, facto que poderá refletir uma variedade de ambientes deposicionais em que se formaram. A observação do traçado das curvas granulométricas demonstra que estamos na presença de depósitos diferenciados, mas que se individualizam em grupos de amostras com distribuição granulométrica análoga. As amostras mais superficiais (Fig. IV.2 (a)) revelam depósitos mal calibrados com importante fração fina, características que os ligam a fluxos curtos sem capacidade de seleção do material transportado. As amostras arenosas, referentes às amostras mais profundas (Fig. IV.2 (b)), são na maior parte dos casos mal a moderadamente bem calibrados e francamente arenosos. A ausência de fração fina na maior parte destas camadas supõe uma intervenção de meios de transporte mais seletivo, o que poderá corresponder a um ambiente de influência marinha, que dificulta a acumulação das partículas mais finas transportadas em suspensão.

Uma vez obtida a distribuição da granulometria pode-se calcular uma série de parâmetros: média do tamanho do grão, o desvio padrão e a assimetria. A classificação granulométrica considerando a média e o desvio padrão baseou-se no trabalho de Friedman & Sanders (1978) e a análise da assimetria seguiu o trabalho Folk & Ward (1957). Os valores dos parâmetros calculados para as amostras são apresentados na tabela IV.2. A assimetria é usada para estabelecer a normalidade ou simetria da distribuição granulométrica, portanto, para quantificar o grau de dispersão dentro de uma amostra. Quanto mais próximo o valor de assimetria estiver de zero mais simétrica (ou seja, normal ou unimodal) é a distribuição (López, 2016). A figura IV.3 mostra a variação vertical dos parâmetros calculados.

Da análise da Tabela IV.2 verifica-se que as amostras superficiais (10 a 15) são consideradas de granulometria muito fina, as amostras 16, 17 e 18 fina, e as amostras 19 e 20 média, considerando a média calculada. Em relação ao desvio padrão calculado constatamos que as amostras vão desde extremamente mal calibradas até amostras moderadamente calibradas. As curvas de distribuição com assimetria negativa apontam

para o predomínio de sedimentos finos, dando a indicação de ambientes com concentrações mais elevadas de silte e argila. Em sentido contrário, os valores positivos da assimetria apontam para curvas de distribuição centrada em diâmetros granulométricos mais grosseiros, refletindo o seu predomínio. Sistemas extremamente turvos, como fluxos de grãos ou turvação, são diagnósticos de distribuições distorcidas negativamente (López, 2016). Da análise da figura IV.3 verifica-se que os valores da média são mais finos (valor de  $\Phi$  mais elevado) nas camadas superficiais e que o valor de  $\Phi$  vai diminuindo em profundidade, sendo as amostras cada vez mais grosseiras. Em relação à variação em profundidade do desvio padrão verifica-se que o valor  $\Phi$  vai aumentando o que significa que as amostras vão sendo cada vez mais bem calibradas.

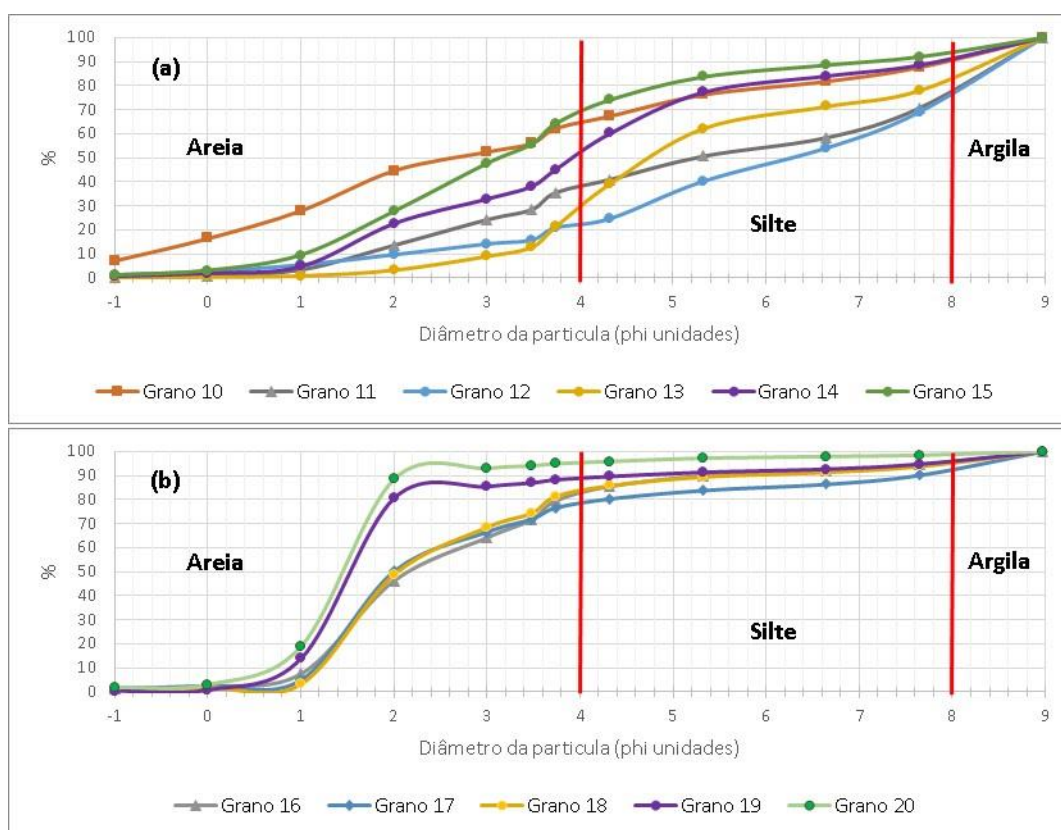


Figura IV. 2: : Curvas de frequência acumuladas das amostras estudadas nas diferentes granulometrias (-1  $\Phi$  = 2mm; 0  $\Phi$  = 1 mm; 1  $\Phi$  = 0,5 mm; 2  $\Phi$  = 0,25 mm; 3  $\Phi$  = 0,125 mm; 3,9  $\Phi$  = 0,09 mm; 3,7  $\Phi$  = 0,075 mm; 4,3  $\Phi$  = 0,05 mm; 5,3  $\Phi$  = 0,025 mm; 6,6  $\Phi$  = 0,01mm; 7,6  $\Phi$  = 0,005 mm; 9  $\Phi$  = 0,002 mm).

Tabela IV. 2: Classificação granulométrica dos sedimentos com base nos parâmetros estatísticos.

Diâmetro médio (Mz) Wentworth (1922), in Friedman & Sanders (1978)		Assimetria gráfica inclusiva (S <sub>k</sub> ) Folk & Ward (1957)				
-1Φ a 0Φ	Muito grosseiro	-1 a - 0,3	Muito negativa			
0Φ a 1Φ	Grosseiro	- 0,3 a - 0,1	Negativa			
1Φ a 2Φ	Médio	- 0,1 a + 0,1	Aproximadamente simétrica			
2Φ a 3Φ	Fino	+ 0,1 a + 0,3	Positiva			
3Φ a 4Φ	Muito fino	+ 0,3 a + 1	Muito positiva			
Desvio Padrão Gráfico Inclusivo (σ) Friedan (1962), in Friedman & Sanders (1978)						
< 0,35Φ		Muito bem calibrado				
0,35Φ a 0,50Φ		Bem calibrado				
0,50Φ a 0,80Φ		Moderadamente bem calibrado				
0,80Φ a 1,40Φ		Moderadamente calibrado				
1,40Φ a 2,00Φ		Mal calibrado				
2,00Φ a 2,60Φ		Muito mal calibrado				
> 2,60Φ		Extremamente mal calibrado				
	Mz	Classificação	σ	Classificação	S <sub>k</sub>	Classificação
10	3,2	Muito fino	3,2	Extremamente mal calibrado	-0,23	Muito negativa
11	5,2	Muito fino	2,7	Extremamente mal calibrado	-0,42	Muito negativa
12	6,0	Muito fino	2,4	Muito mal calibrado	-0,51	Muito negativa
13	5,4	Muito fino	2,1	Muito mal calibrado	-0,14	Negativa
14	3,7	Muito fino	2,4	Muito mal calibrado	-0,02	Aproximadamente simétrica
15	3,3	Muito fino	2,1	Muito mal calibrado	-0,08	Aproximadamente simétrica
16	2,5	Fino	1,7	Mal calibrado	0,23	Positiva
17	2,9	Fino	2,1	Muito mal calibrado	0,22	Positiva
18	2,4	Fino	1,7	Mal calibrado	0,31	Muito positiva
19	1,6	Médio	1,3	Mal calibrado	0,41	Muito positiva
20	1,4	Médio	0,8	Moderadamente bem calibrado	0,00	Aproximadamente simétrica

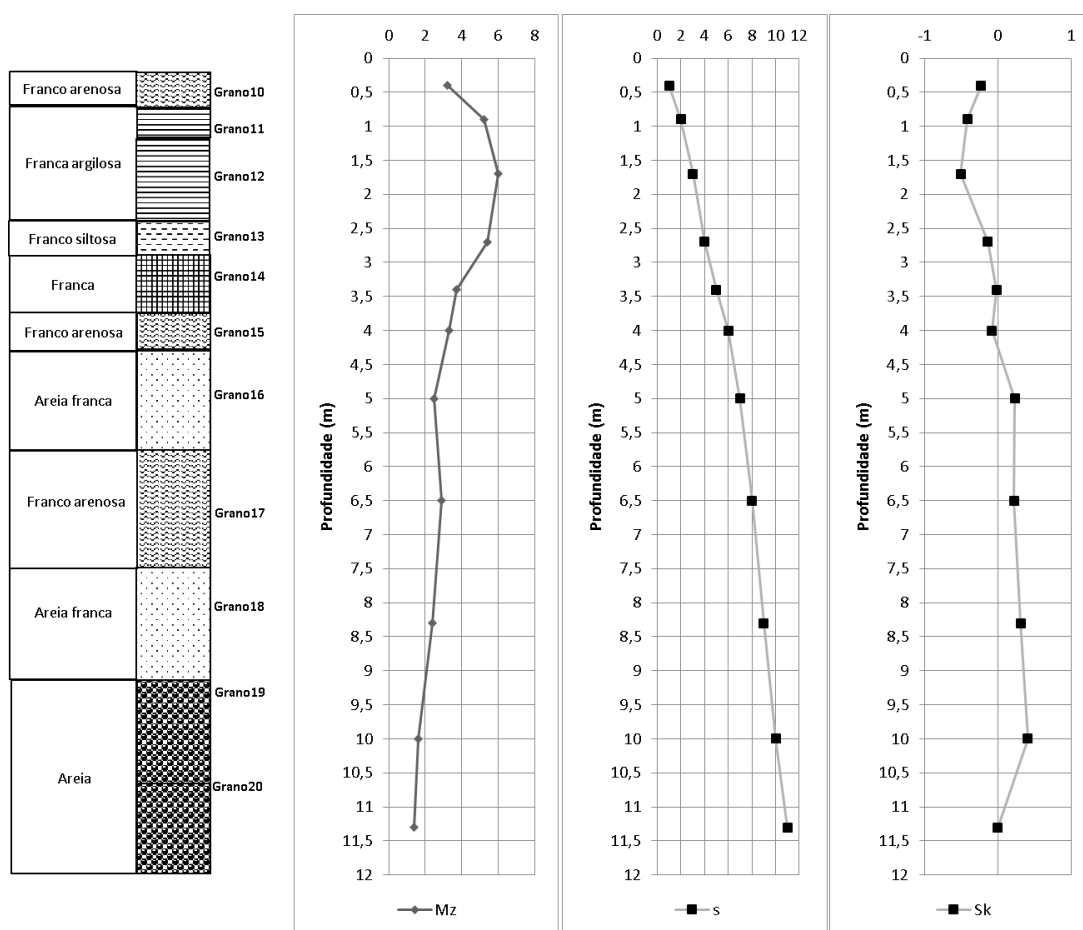


Figura IV. 3: Variação vertical dos parâmetros calculados (média, desvio padrão e assimetria).

Da análise da variação da vertical da textura (Fig. IV.3) verifica-se um padrão textural bastante heterogéneo com sedimentos grosseiros na base e finos no topo. A partir de 4 m de profundidade os sedimentos tornam-se predominantemente arenosos, chegando a 95 % de areia na camada mais profunda. Além da granulometria grosseira, as camadas arenosas são geralmente mais espessas e formam contatos abruptos com os sedimentos finos indicando uma rápida mudança no gradiente de transporte do sistema fluvial. De maneira geral, a ocorrência de sedimentos finos sobrepostos aos sedimentos arenosos sugere uma diminuição da capacidade de transporte dos cursos de água que podem estar associados a fatores naturais e/ou antrópicos (Collinson and Thompson, 1982). Neste caso poderá estar associado a transporte de influência marinha, dificultando a acumulação das partículas mais finas transportadas em suspensão.



### IV.2.3. pH, condutividade elétrica e matéria orgânica (MO)

A Tabela IV.3 apresenta os parâmetros estatísticos de posição, de dispersão e o coeficiente de variação (CV) para o pH e a condutividade elétrica, considerando as 55 amostras da sondagem S1.

As propriedades de um solo podem ser analisadas usando o CV e agrupadas em três categorias: CV < 15 % – pouco variável; 15 % < CV < 35% variação moderada e CV > 35% grande variação (Adhikari et al., 2016). A figura IV.4 mostra a variação vertical do pH, da condutividade dos sedimentos e da matéria orgânica (MO).

Tabela IV. 3: Análise estatística univariada dos parâmetros físico-químicos dos solos.

Variáveis	pH	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Mínimo	5,22	92,70
Q <sub>1</sub>	5,68	194,8
Média	6,92	958,97
Mediana	6,74	1051
Q <sub>3</sub>	8,32	1375
Máximo	8,97	3820
Desvio Padrão (DP)	1,31	746,69
Assimetria	0,15	1,15
Curtose	-1,71	2,77
Coeficiente de variação: CV % = DP/média x100	15,89	77,86

#### IV.2.3.1. pH

O pH corresponde ao logaritmo negativo da concentração do hidrogénio ( $\text{H}^+$ ) na água ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ) (Langmuir, 1997). É um parâmetro de extrema importância no controle dos processos de interação água-rocha, designadamente nos equilíbrios ácido-base, nas reações de hidrólise, e de polimerização, assim como nas reações de oxidação-redução e na determinação dos estados de saturação, em relação aos diversos minerais. Está relacionado a fatores naturais, como absorção de gases atmosféricos, à oxidação da matéria orgânica e a fatores antropogénicos, como por exemplo o despejo de esgotos domésticos e industriais (Langmuir, 1997) (Von Sperling, 2005).

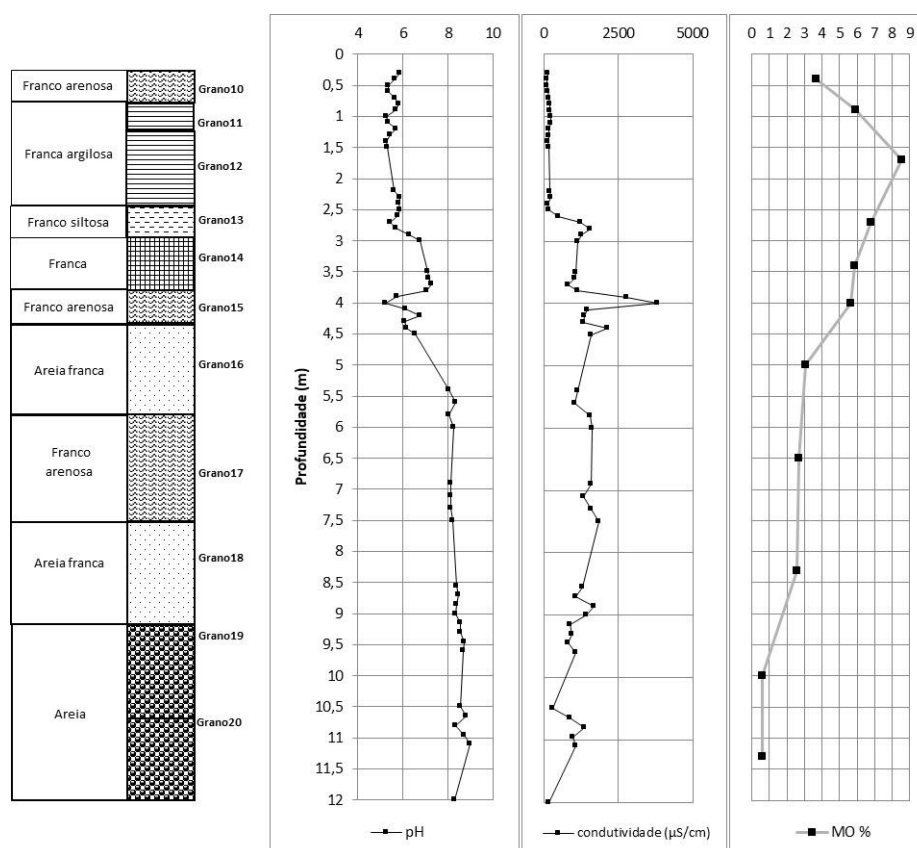


Figura IV. 4: Variação vertical dos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e matéria orgânica (MO)) dos sedimentos e a textura das camadas analisadas.

Da análise da tabela IV.3 e da figura IV.5, verifica-se que os valores de pH variam entre 5,22 e 8,97, com um valor médio de 6,92. Para os valores de pH o CV indica baixa variabilidade ao longo do perfil ( $CV \cong 15\%$ ). De um modo geral, os valores mais baixos verificam-se nas amostras mais superficiais, aumentando com a profundidade. Da amostra S1-1 à amostra S1-22 (dos 0 m até aproximadamente aos 3 m), os sedimentos analisados mostram valores de pH ligeiramente ácidos a quase neutros variando entre 5,25 e 6,75. Da amostra S1-23 à amostra S1-33 (dos 3,10 até aos 4,50), os sedimentos analisados mostram um comportamento diferente, isto é, os valores de pH são neutros a básicos entre 7,06 e 7,25, e voltam a diminuir para valores entre 5,22 a 6,74. Da amostra S1-34 à amostra S1-55 (aproximadamente dos 4,90 m até aos 12 m), os valores de pH são básicos e pouco variáveis entre si (entre 8,02 m e 8,97 m). Comparando com a textura verifica-se os valores mais básicos (4,9 m a 12,0 m) correspondem às granulometrias mais grosseiras.

A acidificação do solo é provocada por uma série de processos, como chuvas intensas, incremento das culturas, uso de fertilizantes, chuva ácida e a meteorização (Oshunsanya, 2018). O carácter mais ácido dos sedimentos nos primeiros 3m de poderá ser devido às práticas agrícolas (uso de fertilizantes, crescimento das culturas, etc.). Alguns

fertilizantes, como os fertilizantes amoniacais ( $\text{NH}_4^+$ ), passam por um processo de nitrificação para formar nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e, durante esse processo, os íões  $\text{H}^+$  são libertados tornando os solos ácidos (Oshunsanya, 2018). A lixiviação dos solos, a presença da matéria orgânica e a introdução de contaminantes provenientes das indústrias e da agricultura local também podem contribuir para acidificação dos sedimentos.

#### IV.2.3.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é muitas vezes usada como uma medida da salinidade de um solo. Os valores da condutividade são influenciados pela salinidade, teor de argila, capacidade de troca catiónica (CEC), tipo da argila, tamanho e distribuição dos poros do solo e do teor de humidade do solo (McNeill, 1992).

Relativamente à condutividade elétrica no perfil (Tabela IV.3 e na Fig. IV.5), as amostras dos sedimentos da sondagem S1 apresentam valores compreendidos entre 92,70  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 3820  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . O coeficiente de variação (CV) indica grande variabilidade da condutividade ao longo do perfil ( $\text{CV} > 35\%$ ). Da amostra S1-1 à amostra S1-17 (do 0 m até aproximadamente aos 2,50 m) os sedimentos analisados exibem valores de condutividade elétrica menores que 227,80  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Da amostra S1-18 à amostra S1-25 (dos 2,60 m até aproximadamente aos 3,70 m) os sedimentos analisados mostram um acréscimo dos valores, variando entre 480  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 1564  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e depois um decréscimo para 802  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Da amostra S1-26 à amostra S1-29 (dos 3,80 m até aproximadamente aos 4,10 m) os sedimentos analisados mostram um valor mais elevado de condutividade elétrica (amostra S1-28) igual a 3820  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , sendo o valor mais alto registado nesta sondagem. Da amostra S1-30 à amostra S1-55 (dos 4,20 m aos 12 m) os sedimentos analisados exibem valores de condutividade elétrica bastante variáveis entre si, mas que vão diminuindo com a profundidade (valores compreendidos entre 170  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 2127  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), com um pico aos 8,8 m e aos 10,8 m de profundidade.

A análise conjunta do perfil do pH e da condutividade é possível identificar a existências de picos caracterizados pelo aumento da condutividade e diminuição do pH. Este comportamento é bem visível aos 2,8 m, 4 m e 10,8 m de profundidade.

#### IV.2.3.3. Matéria orgânica

A presença de matéria orgânica (MO) tem uma grande influência no comportamento dos solos e sedimentos, nomeadamente nas suas características físicas, químicas e biológicas. Os teores e composição da MO dependem das taxas de produção, alteração e

decomposição de resíduos orgânicos, que, por sua vez, são condicionados por uma série de fatores, tais como a temperatura e o pH (Nascimento *et al.*, 2010).

Nos sedimentos amostrados, as percentagens de MO variam entre 0,61 e 8,55% (Tabela IV.4) estes valores variam entre muito baixos (<1%) até valores altos (Costa, 1991). Em geral, o teor de matéria orgânica tende a aumentar com a diminuição de granulometria (Bordovskyi, 1965; Varennes, 2003), o que permite explicar que os sedimentos em que dominam as frações mais grosseiras, como acontece no presente caso, estejam fortemente empobrecidos em MO (Fig. IV.5). De uma forma geral, observa-se um padrão de variação muito semelhante com a média da granulometria. Segundo Keil *et al.* (1999), este tipo de correlação deve-se ao facto de a 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. 4: Teor de matéria orgânica presente nos sedimentos da sondagem S1 e classificação dos sedimentos de acordo com o teor em matéria orgânica (Costa, 1991) considerando uma textura média a fina.

Grano	Matéria Orgânica S1 (%)	Classificação
10	3,69	Médio
11	5,93	Moderadamente alto
12	8,55	Alto
13	6,8	Moderadamente alto
14	5,87	Moderadamente alto
15	5,62	Moderadamente alto
16	3,09	Médio
17	2,68	Médio
18	2,58	Médio
19	0,62	Muito baixo
20	0,61	Muito baixo

As diferenças encontradas nos parâmetros estudados permitem concluir que as características do ambiente deposicional variaram ao longo do tempo. Deste modo, as unidades basais da sequência (grano 16, 17, 18 19 e 20), contendo maiores percentagens de material grosseiro, médios a baixos teores em matéria orgânica e valores de pH alcalino, parecem estar associadas a um ambiente deposicional de maior energia com uma influência marinha mais marcada.

Na passagem do horizonte 16 para o horizonte 15 verifica-se uma diminuição do pH, o aumento da condutividade elétrica e do conteúdo em matéria orgânica e uma transição das areias franca (horizonte grano 16) para a areia franca (horizonte grano 15)

sugere uma alteração das condições de sedimentação para um ambiente pantanoso e a consequente terrestreização do sistema (com deposição de sedimentos finos, ricos em matéria orgânica). Na camada acima (horizonte grano 14) os valores de pH passam a neutros, a condutividade continua elevada e há uma transição de areia franca para uma composição franca.

Embora com algumas oscilações, os níveis mais altos da coluna sedimentar (grano 13, 12, 11 e 10) correspondem a uma acumulação monótona franco siltosa a franco argilosa, com pH ácido, teores em MO moderados a altos, materializando uma evolução para um ambiente de influência mais fluvial. A ocorrência de variações na granulometria e nos parâmetros físico-químicos dos sedimentos sugere uma alternância de regimes mais e menos energéticos.

Em conclusão, a sucessão de ambientes registada na sondagem estudada aponta para um ambiente de influência marinha na zona mais profunda e uma transição consecutiva para ambientes mais terrestre.

### **IV.3. Geoquímica**

As concentrações dos elementos maiores e menores das amostras de sedimentos foram determinadas por ICP-MS no Departamento de Geociências da UA.

#### **IV.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).

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), enquanto que, 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, S).

A quantidade de material de origem terrígena nos sedimentos é obtida pela quantidade 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).

Devido aos processos de seleção granulométrica, os sedimentos mais finos 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 de granulometria 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).

### IV.3.2 Elementos maiores e menores

A Tabela IV.5 mostra os parâmetros estatísticos de posição e de dispersão das variáveis em estudo tendo em consideração os resultados analíticos obtidos para 20 amostras de sedimento. A Tabela IV.6 mostra a matriz de correlação. As fig. IV.6, IV.7, IV. 8 e IV.9 mostram a variação vertical dos elementos estudados e a variação da textura ao longo de cada camada.

Tabela IV. 5: Análise estatística univariada dos elementos maiores e menores das amostras de sedimentos obtidos por ICP-MS.

	Mín.	Q <sub>1</sub>	Média	Mediana	Q <sub>3</sub>	Máx.	Dv. Pd.	Assimet.	Curtose	CV %
<b>Al</b>	2948	5627,5	14209,9	9048,1	24543,1	36139	10745,2	0,8	-0,7	75,6
<b>Fe</b>	3984	8862,2	14368,8	13424,7	19991,6	25953	6876,2	0,3	-1,1	47,9
<b>Mn</b>	38	87,1	131,2	119,0	169,0	279	61,6	0,8	0,6	46,9
<b>Mg</b>	1386	2925,3	3762,4	3924,7	4510,6	5989	1217,9	-0,1	-0,1	32,4
<b>Ca</b>	461	1054,8	9677,7	2850,0	16017,1	42914	11785,7	1,6	2,3	121,8
<b>Na</b>	50	250,8	651,3	641,2	878,5	1954	445,8	1,2	2,5	68,4
<b>K</b>	866	1792,3	2596,0	2714,3	3405,5	4197	922,8	-0,2	-1,0	35,5
<b>P</b>	134	168,5	288,8	210,0	413,3	857	183,6	1,8	3,6	63,6
<b>Cu</b>	3	8,1	14,8	15,6	18,6	40	8,5	1,2	2,9	57,1
<b>Zn</b>	22	44,9	71,6	60,2	96,6	195	39,2	1,6	4,1	54,7
<b>As</b>	2	4,1	13,6	7,6	24,6	40	12,3	0,9	-0,7	90,5
<b>Pb</b>	3	4,6	18,9	8,8	29,0	104	23,2	2,8	9,5	122,7
<b>Ni</b>	4	9,6	12,4	11,8	15,3	26	4,5	1,2	3,9	36,0
<b>V</b>	4	8,7	16,2	14,7	24,9	30	8,6	0,3	-1,4	52,9
<b>Cr</b>	6	10,8	15,6	14,6	21,5	29	6,3	0,3	-0,6	40,6
<b>Sr</b>	4	10,0	41,9	26,3	68,4	152	40,1	1,4	1,8	95,7
<b>Ba</b>	7	13,9	28,1	20,9	45,2	64	18,5	0,9	-0,7	65,7

Para indicar o grau de intensidade com que duas variáveis se correlacionam, ou seja, o seu grau de dependência, bem como o sentido desse relacionamento (positivo ou negativo), utiliza-se o coeficiente de correlação de Pearson. É um método, entre outros, capaz de avaliar a existência de correlação linear entre duas variáveis X e Y. A partir desses dados são construídas as matrizes de correlação (Tabela IV.6), que fornecem o grau de relação entre as variáveis dependentes e independentes, exibindo informações básicas sobre a natureza da população abordada. Cada termo desta matriz contém o coeficiente de correlação entre duas variáveis, que pode variar de -1 até 1 (Spiegel, 1972; Magalhães & Lima, 2002). Desta forma, os valores intermediários podem indicar fortes correlações ( $0,8 \leq R \leq 1$ ), correlações medianas ( $0,6 \leq R \leq 0,8$ ), correlações relativamente fracas ( $0,3 \leq R \leq 0,6$ ) e muito fracas ( $0 < R \leq 0,3$ ).

Tabela IV. 6: Matriz de Correlações.

	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba	Pb
Na	1																
Mg	-0,24	1															
Al	-0,65	0,60	1														
P	-0,48	0,50	0,93	1													
K	-0,56	0,90	0,83	0,68	1												
Ca	0,58	-0,56	-0,61	-0,45	-0,72	1											
V	-0,63	0,79	0,95	0,82	0,94	-0,68	1										
Cr	-0,48	0,90	0,84	0,71	0,96	-0,68	0,95	1									
Mn	-0,61	0,58	0,82	0,63	0,76	-0,64	0,83	0,72	1								
Fe	-0,58	0,76	0,91	0,83	0,89	-0,69	0,94	0,88	0,89	1							
Ni	-0,36	0,74	0,61	0,58	0,69	-0,52	0,70	0,70	0,66	0,78	1						
Cu	-0,52	-0,11	0,34	0,26	0,11	-0,27	0,24	0,12	0,34	0,22	0,27	1					
Zn	-0,46	0,68	0,71	0,64	0,72	-0,56	0,78	0,71	0,79	0,87	0,89	0,27	1				
As	-0,66	0,53	0,94	0,89	0,75	-0,60	0,89	0,75	0,85	0,94	0,70	0,42	0,84	1			
Sr	0,63	-0,48	-0,61	-0,45	-0,69	0,99	-0,65	-0,63	-0,64	-0,66	-0,46	-0,32	-0,51	-0,60	1		
Ba	-0,73	0,47	0,95	0,80	0,77	-0,63	0,89	0,75	0,88	0,84	0,49	0,46	0,62	0,89	-0,65	1	
Pb	-0,59	0,15	0,51	0,36	0,36	-0,45	0,50	0,37	0,55	0,46	0,23	0,76	0,46	0,60	-0,48	0,62	1

Da análise das Tabelas IV. 5 e IV.6 e das Fig. IV. 6, IV.7, IV.8 e IV.9 verifica-se que:

- A concentração de Al varia, ao longo do perfil entre 2948 e 36139 mg.kg<sup>-1</sup>, com um valor médio de 14210 mg.kg<sup>-1</sup>. O CV é muito alto o que é explicado pela grande variabilidade ao longo do perfil vertical. Os teores mais elevados encontram à superfície até cerca do 2,5 m, a partir daí os teores começam a diminuir, sendo mais ou menos contantes a partir dos 4,5 m, o que coincide com as granulometrias mais grosseiras, evidenciando bem o decréscimo de minerais argilosos e o aumento das proporções de quartzo nestas litologias. Os elementos terrígenos Al e K (Fig. IV.7)

(tipicamente associados a aluminossilicatos, em particular a minerais argilosos) estão fortemente correlacionados entre si ( $r = 0,83$ ) e o K apresentam um padrão de variação muito semelhante ao Al;

- Os teores de Fe variam entre 3984 e 25953 mg.kg<sup>-1</sup>, com um valor médio de 14369 mg.kg<sup>-1</sup>, O CV é também elevado. De um modo geral a tendência de variação do Fe ao longo do perfil é muito semelhante ao verificado para o Al e o K ( $r_{Fe-Al} = 0,91$ ,  $r_{Al-K} = 0,83$ ; Tabela IV.6).
- O Mn apresenta uma variação de teores entre 38 e 279 mg.kg<sup>-1</sup> com uma média de 131 mg.kg<sup>-1</sup>. O Fe e o Mn mostram comportamentos idênticos ao longo do perfil vertical ( $r = 0,89$ ). As concentrações de ambos os elementos são mais elevadas nas granulometrias mais finas, diminuindo progressivamente para as granulometrias mais grosseiras, compostas essencialmente por quartzo.
- Os teores de Mg variam entre 1386 e 5989 mg.kg<sup>-1</sup> com uma média de 3762 mg.kg<sup>-1</sup> e um CV de 32%. O Mg exibe um padrão de variação semelhante ao do K e Al, com os quais define uma forte correlação positiva com o K e moderada com o Al ( $r_{Mg-Al} = 0,6$ ;  $r_{Mg-K} = 0,90$ ; Tabela IV.6), sugerindo que este elemento também é preferencialmente incorporado na estrutura dos minerais argilosos (e.g. clorite, esmectites).
- A concentração de Ca varia, ao longo do perfil entre 461 e 42914 mg.kg<sup>-1</sup>, com um valor média de 9677,7 mg.kg<sup>-1</sup>. O coeficiente de variação é muito elevado, mostrando uma alta variabilidade ao longo do perfil. Da análise do perfil vertical verifica-se que os teores no primeiros 4,5 m são baixos, com exceção de uma amostra localizada aos 3,8 m, de um modo geral podemos associar os valores baixos de Ca às granulometrias mais finas. Em profundidade os teores são mais elevados, sendo o valor mais alto encontrado à profundidade de cerca de 5,5 m. O Ca apresenta uma correlação forte positiva com o Sr ( $r=0,99$ ) e moderadamente positiva com o Na ( $r=0,58$ ) e negativa com o Mg, Al, K e Ba. Assumindo que o cálcio existente nos sedimentos estudados está essencialmente associado à componente bioclástica (fragmentos de conchas), pode concluir-se que os depósitos mais arenosos basais se devem ter formado num ambiente oxigenado de maior abertura à influência marinha, o que também é indiciado pelos baixos valores de MO e CE obtidos nestes sedimentos.



- Os teores de Na variam entre 50 e 1954 mg.kg-1 com um valor de médio de 651±445 mg.kg-1. O CV mostra elevada variabilidade ao longo do perfil. De um modo geral os teores de Na vão aumentando em profundidade, semelhante ao comportamento do Ca. Aos 2,5 m há pequena uma inversão da tendência, isto é, os valores diminuem e aos 4 m e aproximadamente aos 9 m verifica-se aumento ligeiro dos teores relativamente à tendência verificada.

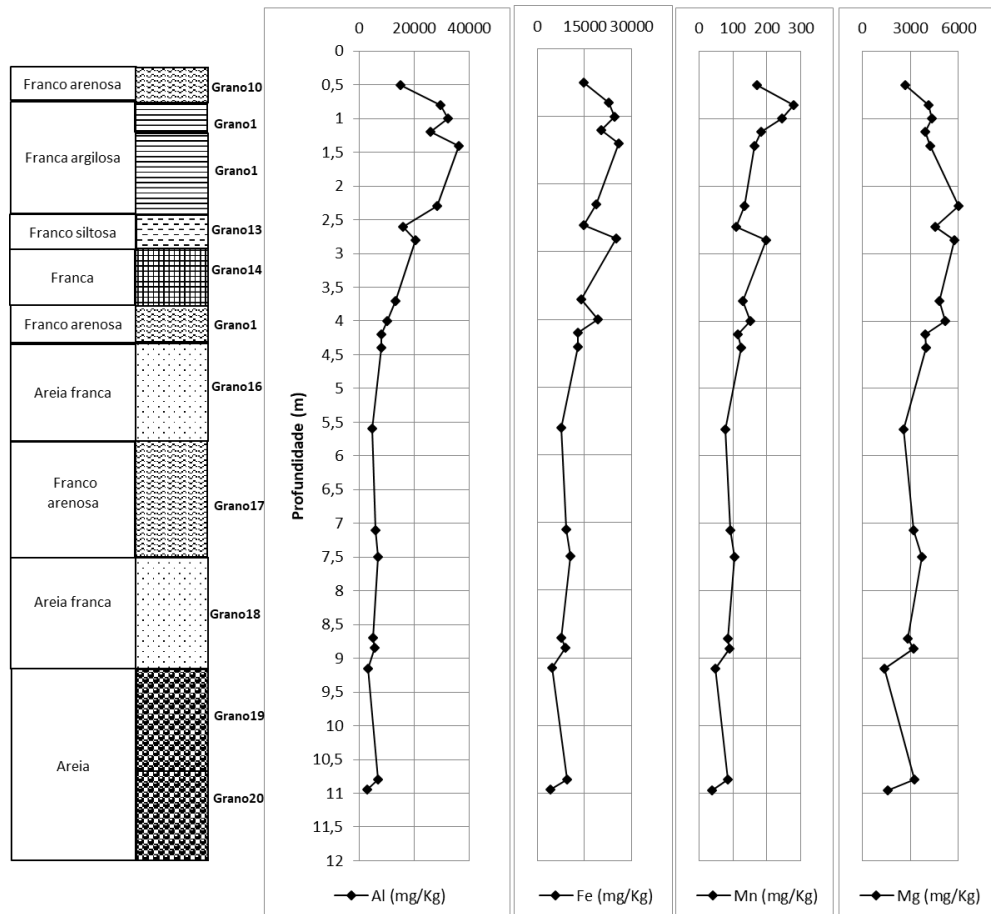


Figura IV. 5: Variação vertical dos elementos Al, Fe, Mn e Mg.

- Os teores do P variam entre 134 e 857 mg.kg-1 e um valor médio de 289 mg.kg-1. A maior variabilidade do P verifica-se nas camadas mais superficiais e a partir dos 4 m de profundidade a variação é constante. O pico de valores mais elevados de P ocorre à profundidade de 1,5 m, que coincide com máximo de MO (Fig. IV.5). O perfil vertical observado é muito semelhante ao Al, Fe, K e Mn ( $r_{P-Al} = 0,93$ ,  $r_{P-Fe} = 0,83$ ,  $r_{P-K} = 0,0,68$ ,  $r_{P-Mn} = 0,63$ ). A forte correlação positiva do Fe com o P resulta do facto deste elemento ser facilmente adsorvido à superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro, em condições oxidantes, por causa da sua alta afinidade com o Fe3+.

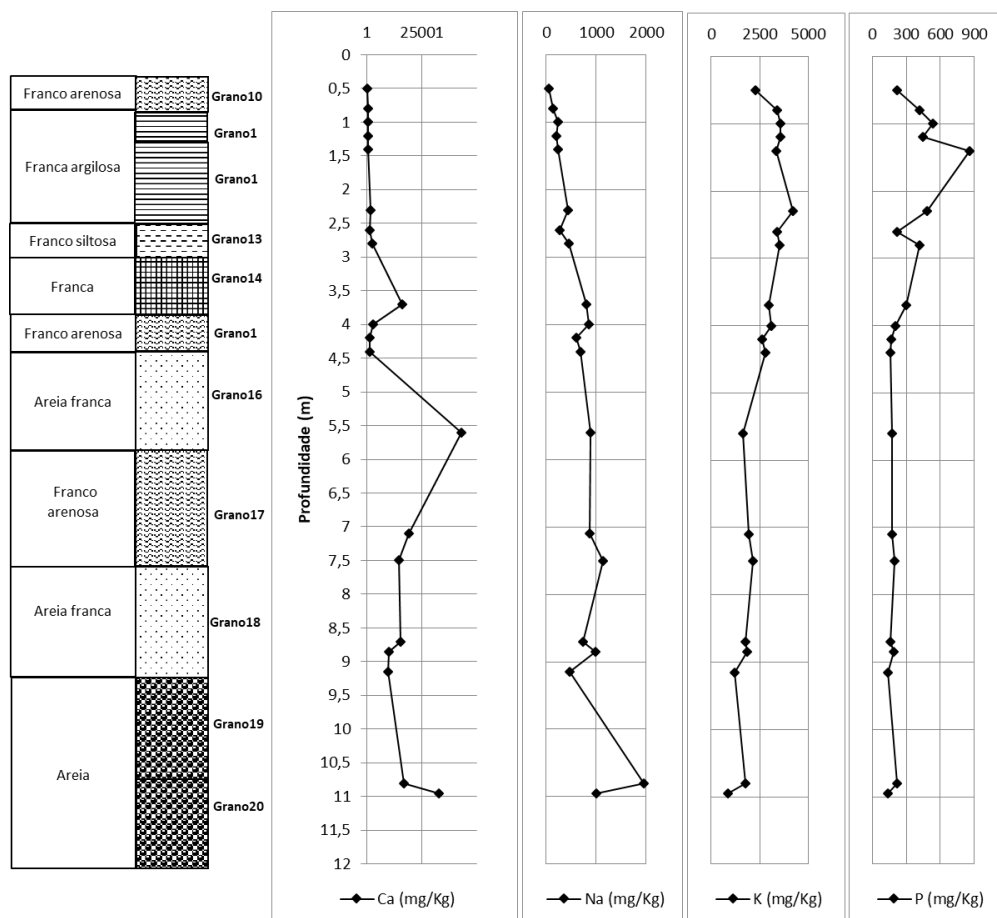


Figura IV. 6: Variação vertical dos elementos Ca, Na, K e P.

### IV.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, K, Mn e P (V, Cr, Zn, Ni e As); (b) elementos com afinidade negativa com o Na (caso do Cu, As, Ba e Pb); e (c) elementos com perfis de distribuição vertical análogos ao do Ca (Sr) (Tabela IV.6; Figs. IV.6 a IV.9).

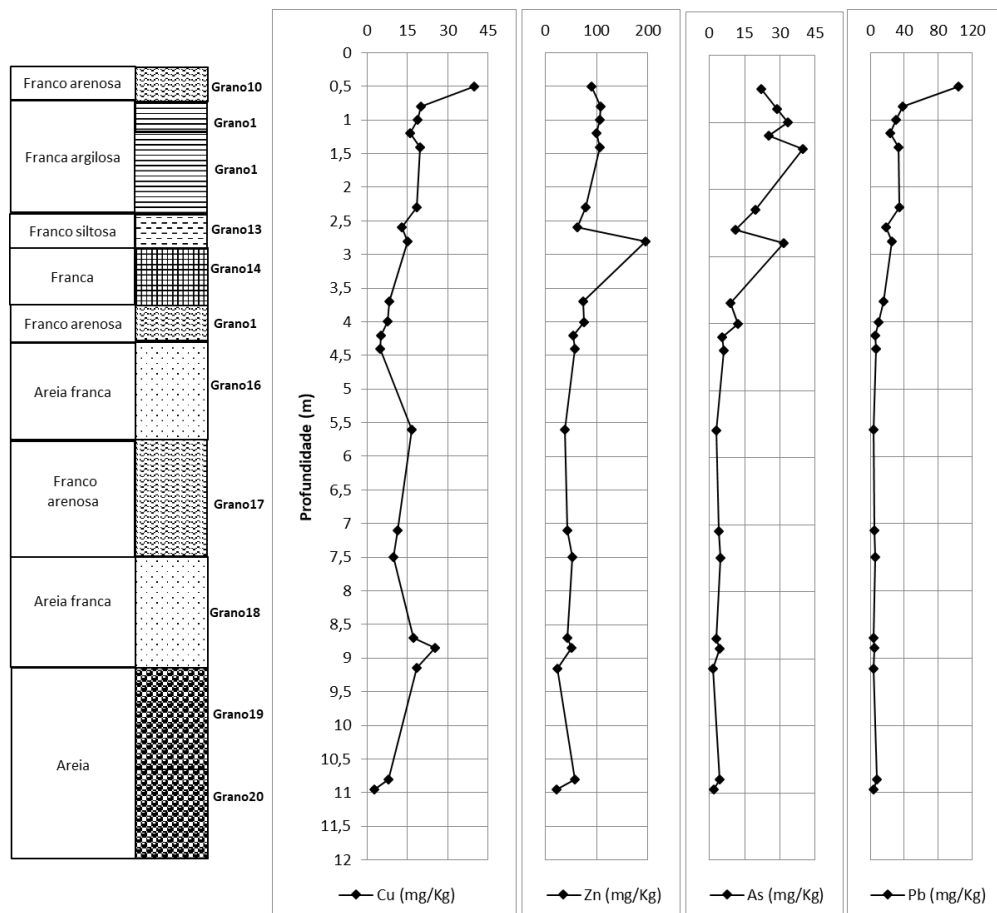


Figura IV. 7: Variação vertical dos elementos Cu, Zn, As e Pb.

- O teor Cu varia entre 3 e 40 mg.kg<sup>-1</sup>, com um valor médio igual 8 mg.kg<sup>-1</sup>. O comportamento do Cu é muito semelhante ao verificado para o Pb, em que o valor mais alto encontra-se na amostra superficial e diminui ao longo do perfil. Os metais Cu e Pb estão fortemente correlacionados ( $r = 0,7$ ).
- A concentração de Zn varia ao longo do perfil entre 22 e 195 mg.kg<sup>-1</sup>, com um valor médio de 45 mg.kg<sup>-1</sup>. O CV é alto o que é explicado pela grande variabilidade ao longo do perfil vertical. Os teores mais elevados encontram à superfície até cerca do 2,5 m, a partir daí os teores começam a diminuir, sendo mais ou menos constantes a partir dos 4,5 m, o que coincide com as granulometrias mais grosseiras. Pode-se ainda assinalar alguns pontos onde se verifica uma alteração na tendência: abaixo do 1 m e cerca dos 2,5 m há uma diminuição dos teores, assim como aos 4 e 9 m verifica-se um ligeiro aumento dos teores;
- O As apresenta valores que variam entre 2 e 40 mg.kg<sup>-1</sup>, com uma média de 14 mg.kg<sup>-1</sup>. O perfil em profundidade é muito semelhante ao verificado com o Cr e V. Quando se compara o perfil do As, V e Cr com a variação do pH verifica-se que os

picos com as concentrações mais altas coincidem com um abaixamento do pH, principalmente aos 4 m:

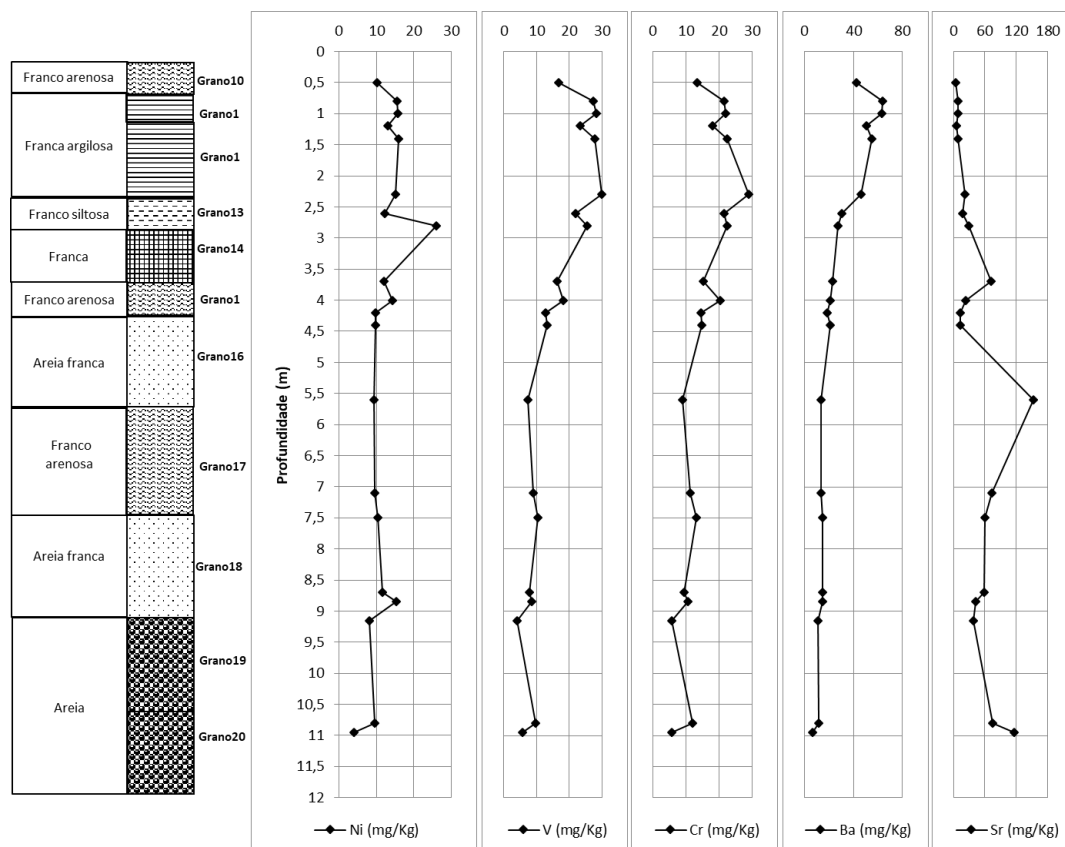


Figura IV. 8: Variação vertical dos elementos Ni, V, Cr, Ba e Sr.

A composição química dos sedimentos é modificada devido à classificação hidrodinâmica dos grãos (Lupker et al., 2013). Durante o transporte de sedimentos, os grãos de sedimentos são classificados de acordo com sua densidade, forma, tamanho e composição mineralógica. Os grãos mais grosseiros são geralmente ricos em minerais mais resistentes, como o quartzo, enquanto as frações mais finas são compostas essencialmente por argilas e outros minerais filossilicatos. Os grãos mais finos podem ser transportados para distâncias mais longas como partículas em suspensão, enquanto para os grãos mais grosseiros o transporte é limitado. Isso conduz à heterogeneidade química nos locais de deposição.

Da análise global da variação vertical dos elementos estudados verifica-se que o Ca e o Sr apresentam um perfil muito semelhante mantendo-se mais ou menos constante até cerca dos 3 m havendo um aumento significativo aos entre os 3 e os 4 m diminuindo de seguida, sendo o valor mais alto encontrado aos 5 m de profundidade. As concentrações mais baixas aparecem associadas às granulometrias mais finas. Normalmente devido às

altas concentrações na água do mar e nos sedimentos marinhos o Ca e Sr são muitas vezes usados como indicadores marinhos. Se comparamos os perfis do Sr e Ca com os valores de condutividade e Na verificamos que aumentam entre os 3 m e os 4. Contudo, este comportamento não se verifica aos 5,5 m de profundidade. Isso indica que, provavelmente, entre os 3 m e os 4 m existirá uma camada com influência de águas marinhas e aos 5,5 m esse pico resultará da presença de bioclastos.

Os metais e metaloide (Zn, Ni, Cr e As) para além de apresentarem correlações positivas entre si ( $r > 0,7$ ; Tabela IV.6), também mostram boas correlações com o Fe ( $r > 0,78$ ; Tabela IV.6), com o Mn ( $r > 0,66$ ; Tabela IV.6) e com o Al ( $r > 0,61$ ; Tabela IV.6), evidenciando bem a influência que os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn 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 ( $r > 0,58$ ; 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).

O comportamento de todos estes elementos é semelhante e apresentam um ligeiro aumento das concentrações às profundidades de 2,8 m, 4 m e 9 m. Este aumento é acompanhado pela diminuição do pH.

A acumulação / imobilização do Zn, Ni, Cr e As 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 2,8 m e 4 m de profundidade (que coincide com um decréscimo de Fe e Al, Figs. IV.5) poderá ser atribuída à diminuição de pH registada nestes horizontes (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  $Fe^{2+}$ . Nestes ambientes a confluência da água fluvial doce (que transporta os metais) com a água estuarina salobra potencia a flocculação dos quatro metais. O facto do Zn ser dos elementos que apresenta maior taxa de flocculação (Karbassi & Ayaz, 2007) permitiria explicar ainda as suas altas concentrações nestes sedimentos.

O Pb e o Cu apresentam os teores mais elevados na amostra mais à superfície, sendo mais ou menos constante em profundidade. O Pb é um metal pesado que se torna menos solúvel com o aumento do pH, ou seja, torna-se menos disponível em pH alcalino. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são entre outros os feldspatos-K, as micas (Deer et al., 1966; Reimann & Caritat, 1998). A mobilidade do Pb é baixa sob

condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor. A origem do Pb pode ser antropogénica. O Cu é geralmente um elemento baixa mobilidade química nos solos, no entanto, em solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica podem ser uma exceção. Assim, podemos verificar que a mobilidade do cobre é média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. Os valores mais elevados à superfície de Pb e Cu leva a supor que estes sedimentos foram sujeitos a contaminação antrópica. Como em outros sistemas costeiros, a “Ria de Aveiro” e a sua envolvente tem vindo a sofrer uma degradação da qualidade ambiental devido às atividades antrópicas, como por exemplo as explorações minerais, os esgotos urbanos, com especial relevo para os efluentes de unidades fabris do Complexo Industrial de Estarreja (e.g. Martins et al., 2013).

#### IV.3.4. Análise de Componentes Principais aplicada aos sedimentos

Com o objetivo de identificar os processos que controlam a distribuição dos elementos estudados nos sedimentos, utilizou-se a ACP. Na base de dados usada foram incluídos os elementos estudados. A ACP foi realizada usando o programa IBM SPSS Statistics, versão 28.0.0. Antes de se aplicar a ACP utilizou-se o teste de KMO para examinar a força da correlação parcial (como os fatores se explicam) entre as variáveis. Valores de KMO próximos de 1,0 são considerados ideais, enquanto valores menores que 0,5 são inaceitáveis. Os resultados do teste KMO (0,513) atestam que é aceitável aplicar a ACP. Os 3 primeiros eixos explicam 86% da variância total. A tabela IV.7 mostra os valores próprios e a variância explicada de cada eixo. O primeiro plano fatorial (PC1) que é composto pelo fator 1 e 2 explica 79 % da variância total.

Tabela IV. 7: Autovalores e percentagem da variância dos fatores principais obtidas dos elementos químicos e físicos estudados

Fator	Autovalor	% de variância	% da variância cumulativa
F1	11,468	67,460	67,460
F2	2,007	11,807	79,266
F3	1,113	6,546	85,813

Os resultados da ACP estão apresentados na Figura IV. 9 e na Tabela IV.8. A Tabela IV.8 mostra o peso das variáveis estudadas em cada eixo. Na Figura IV.9 é apresentado os resultados do primeiro plano fatorial das coordenadas das variáveis e dos indivíduos (amostras).

Tabela IV. 8: Peso das variáveis nos primeiros 3 fatores.

Matriz de componente			
	F1	F2	F3
Na	<b>-0,692</b>	0,433	0,150
Mg	<b>0,734</b>	0,576	-0,126
Al	<b>0,938</b>	-0,039	0,200
P	<b>0,814</b>	0,033	0,373
K	<b>0,912</b>	0,287	-0,146
Ca	<b>-0,766</b>	0,058	0,598
V	<b>0,970</b>	0,121	0,053
Cr	<b>0,901</b>	0,306	-0,067
Mn	<b>0,889</b>	-0,070	0,056
Fe	<b>0,969</b>	0,147	0,092
Ni	<b>0,759</b>	0,274	0,136
Cu	0,371	<b>-0,795</b>	0,101
Zn	<b>0,840</b>	0,137	0,177
As	<b>0,938</b>	-0,124	0,255
Sr	<b>-0,750</b>	0,149	0,602
Ba	<b>0,903</b>	-0,245	0,100
Pb	<b>0,576</b>	-0,664	-0,001

Da análise da Tabela IV.8 verifica-se que o fator 1 é explicado pelas variáveis V, Fe, Al, As, K, Ba, Cr, Mn, Zn, P, Ni, Mg e Pb em oposição ao Ca, Sr e Na. O fator 2 é explicado pelo Cu.

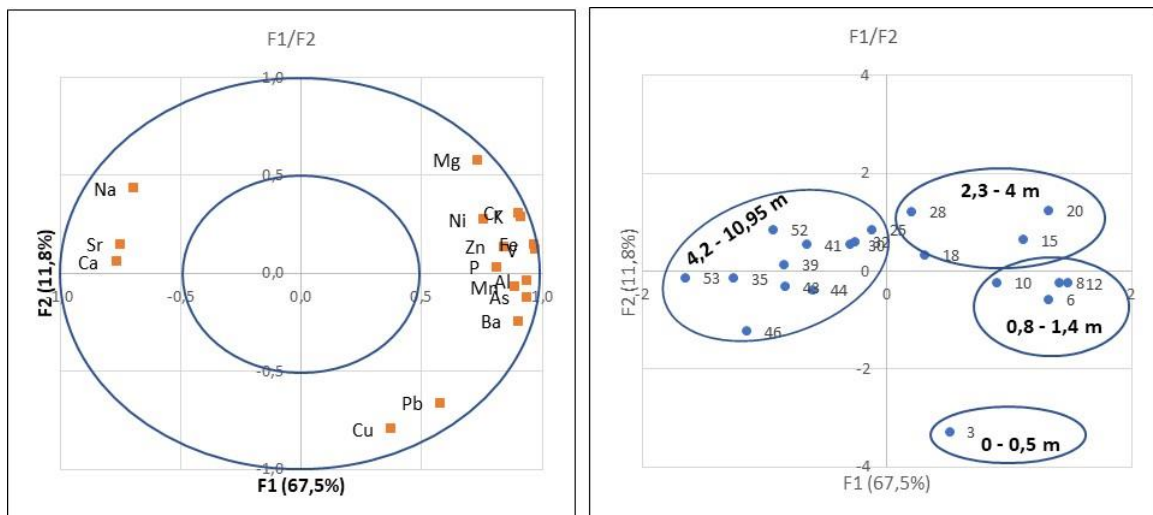


Figura IV. 9: Distribuição da nuvem de variáveis (à esquerda) e de indivíduos (à direita) no primeiro plano fatorial.

Da análise do primeiro plano fatorial para a nuvem de variáveis verifica-se a associação explicada pelo F1 (valores positivos) é separada pelo F2 em dois grupos: grupo 1: Mg, Ni, Cr, Fe, K, Zn, V e P e grupo 2: Ba, As, Al e Mn. O grupo 1 é explicada pelas amostras da camada dos 2,3 – 4 m e o grupo 2 pelas amostras da camada 0,8 ao 1,4m. O Na, Sr e Ca pelas amostras da camada mais profunda (4,2 – 10,95) e a camada mais superficial pelo Cu e Pb.

A análise de componentes principais permite-nos identificar 4 zonas com características diferentes, confirmando o que foi descrito anteriormente:

- dos 0 m aos 0,5 m uma camada enriquecida em Cu e Pb de origem provavelmente antrópica;
- dos 0,8 m aos 1,4 m uma camada em que o Mn, As, Al e Ba tem um papel importante. Dos 2,3 m aos 4 m uma camada em Mg, Ni, Cr, Fe, K, Zn, V e P estão presentes. Esta profundidade deverá de corresponder à zona de subida e descida sazonal do nível freático. No momento da recolha das amostras o nível freático deveria de estar 1 m abaixo da superfície.

Estas duas camadas poderão estar associadas à decomposição da matéria orgânica e o seu papel nas reações de oxidação-redução que ocorrem 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 metais/metaloídes, 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, As, 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.

A associação Na, Sr e Ca presente nos níveis basais da sequência poderá refletir um ambiente de deposição de maior abertura à influência marinha, enquanto o decréscimo



das concentrações de Na, Ca e Sr na secção superior do perfil (abaixo dos 4 m de profundidade) 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 três 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).

#### **IV.4 Amostras Biológicas (Diatomáceas)**

As diatomáceas são um grupo de algas microscópicas unicelulares que maioritariamente ocorrem como células isoladas, mas que podem também formar colónias. São organismos eucarióticos, com características próprias que os tornam exclusivos no mundo das algas. Essas características incluem as paredes celulares externa (frústula) constituídas por sílica, armazenamento de energia (lípidos e polissacarídeos) e pigmentos carotenoides e clorofilas *a* e *c*, que lhes dão uma tonalidade dourada-acastanhada (Taylor et al., 2007; Burliga e Kociolek, 2016).

As diatomáceas são bons indicadores de alterações ambientais, uma vez que, podem dispersar-se rapidamente e invadir uma grande variedade de habitats, e são sensíveis a alterações súbitas nas condições ambientais, que podem não afetar de forma visível outros organismos. A sua identificação baseia-se nas características morfológicas das paredes siliciosas (frústulas) que ficam bem preservadas. Além disso possuem limites de tolerância diferentes a mudanças ambientais, como por exemplo condutividade, pH e concentração de nutrientes.

Como se pode observar na Tabela IV.9, identificou-se uma grande variedade de diatomáceas, que pode indicar a presença de diferentes ambientes. Verificamos que na amostra mais superficial só se encontram diatomáceas de água doce; aos 8,7 m só foi identificada uma espécie de origem marinha; na amostra mais profunda uma mistura de espécies de água doce, salobra e marinha. Estes resultados não permitem tirar grandes conclusões pois foram estudadas muito poucas amostras. Provavelmente teremos ambientes de transição água doce/salgada a maior profundidade, seguido de um ambiente marinho e à superfície (atual) condições de água doce.

Tabela IV. 9: Espécies de diatomáceas identificadas.

Amostras (Profundidade)	Ambiente	Espécies de Diatomáceas
S1-3 (0,5 m)	<i>doce</i>	<i>Achnanthydium minutissimum</i>
	<i>doce</i>	<i>Eunotia implicata</i>
	<i>doce</i>	<i>Encyonema silesiacum</i>
	<i>doce</i>	<i>Fragilaria bidens</i>
	<i>doce</i>	<i>Fragilaria gracilis</i>
	<i>doce</i>	<i>Gomphonema curvipedatum</i>
	<i>doce</i>	<i>Gomphonema truncatum</i>
	<i>doce</i>	<i>Pinnularia acidophila</i>
	<i>doce</i>	<i>Pinnularia appendiculata</i>
	<i>doce</i>	<i>Reimeria sinuata</i>
	<i>doce</i>	<i>Sellaphora pupula</i>
	<i>doce</i>	<i>Tabellaria flocculosa</i>
	<i>doce</i>	<i>Ulnaria ulna</i>
S1-28 (4 m)		—
S1-43 (8,7 m)	<i>Sem a espécie não se pode classificar</i>	<i>Cyclotella sp.</i>
	<i>Sem a espécie não se pode classificar</i>	<i>Eunotia sp.</i>
	<i>marine</i>	<i>Fragilaria brevistriata</i>
S1-52 (10,8 m)	<i>Sem a espécie não se pode classificar</i>	<i>Cocconeis sp.</i>
	<i>salobra</i>	<i>Fragilaria fasciculata</i>
	<i>marinha</i>	<i>Nitzschia constricta</i>
	<i>salobra</i>	<i>Nitzschia navicularis</i>
	<i>doce</i>	<i>Pinnularia acidophila</i>
	<i>doce</i>	<i>Planothidium lanceolatum</i>
<i>doce</i>	<i>Stauroneis amphicephala</i>	

## IV.5. Águas Intersticiais

### IV.5.1 Introdução

Os sedimentos são geralmente considerados como o ambiente final da deposição para vários elementos; no entanto, as mudanças nas condições ambientais (potencial redox, pH, balanço de oxigénio) podem promover a libertação de certos elementos de volta ao sistema água, tornando-se uma fonte de elementos traço (Di Toro et al. 1990; Van den Berg et al. 2001). Muitas espécies químicas de origem natural e antropogénica, que podem influenciar os processos físicos e químicos em todo o ecossistema aquático, são transferidas dos sedimentos para a coluna de água por meio das águas que estão nos poros dos sedimentos - as chamadas águas intersticiais (Di Toro et al. 1990; Van den Berg et al. 1999; Turner et al. 2004; Beck et al. 2008).

Assim, uma caracterização geoquímica da água intersticial é o elemento-chave que fornece uma visão sobre os ciclos geoquímicos dos elementos no sedimento, bem como a base para a compreensão dos processos geoquímicos na interface sedimento-água, uma das mais reativas de todas interfaces marinhas.

Além disso, as variações na composição geoquímica da água intersticial com a profundidade fornecem informações sobre as primeiras alterações diagenéticas nos sedimentos que não são visíveis na composição do sedimento (Berner 1980). Ou seja, a fase diagenética inicial inclui mudanças governadas por processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no sedimento imediatamente após sua deposição (Berner 1980). Nesse ponto, as espécies químicas presentes podem ser recicladas na interface sedimento água participando dos processos de dissolução/precipitação, adsorção/dessorção ou transferência por difusão.

Neste trabalho foram colhidas 55 amostras de águas intersticiais da sondagem S1 e analisados os parâmetros físico-químicos e 32 elementos químicos por ICP-MS.

Os procedimentos e técnicas analíticas usados na determinação dos parâmetros físico-químicos e na análise dos constituintes maiores nas águas estudadas foram descritos no Capítulo III.

### IV.5.2. Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros estatísticos de posição e de dispersão para as variáveis em estudo tendo em consideração os resultados obtidos para as 55 amostras das águas intersticiais estão apresentados na Tabela IV.10.

Tabela IV. 10: Estudo estatístico univariado dos parâmetros físico-químicos das águas intersticiais.

Variáveis	pH	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Mínimo	3,78	280
Q <sub>1</sub>	6,30	640
Média	7,02	3343,65
Mediana	7,62	2312
Q <sub>3</sub>	7,99	5120
Máximo	8,28	11000
Desvio Padrão	1,35	3104,79
Assimetria	-1,14	0,98
Curtose	-0,12	-0,13

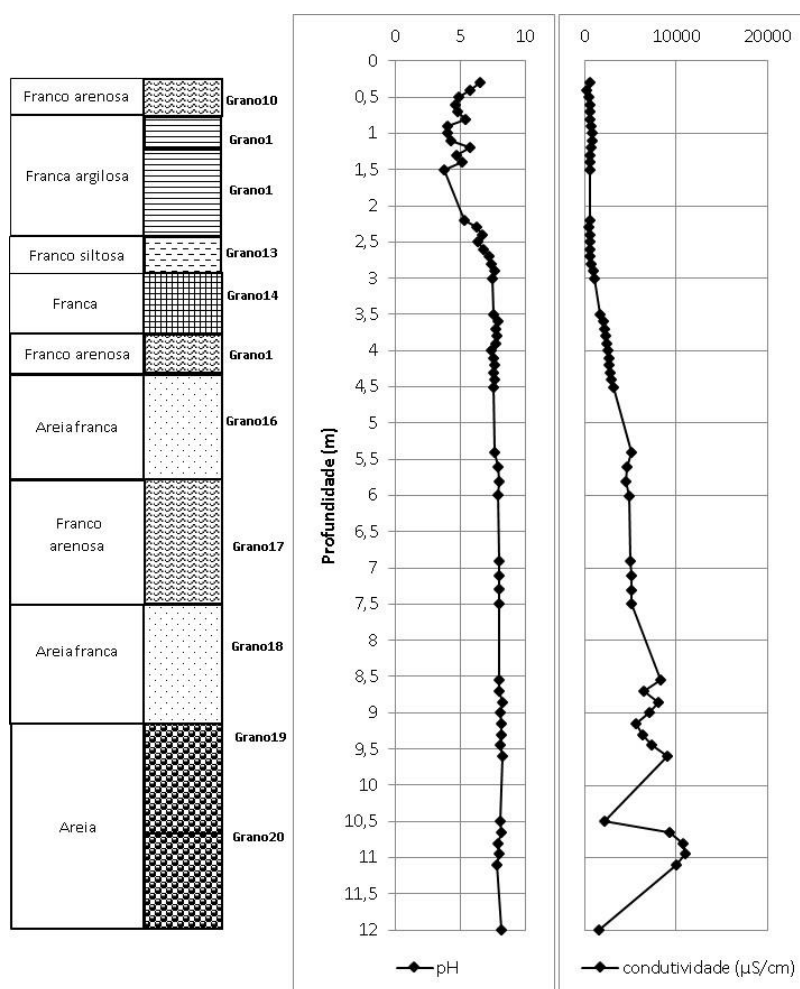


Figura IV. 10: Perfil vertical dos parâmetros físico-químicos das águas intersticiais.

#### IV.5.2.1. pH

Como se pode verificar na Tabela IV.10 e na Figura IV.10, as amostras das águas intersticiais da sondagem 1 apresentam valores de pH (a 25°C) compreendidos entre 3,78 e 8,24. Da amostra S1-1 à amostra S1-18 (do 0 m até aproximadamente aos 2,60 m), as águas analisadas mostram valores de pH ácidos e variáveis entre si (entre 3,78 e 6,78). Da amostra S1-19 à amostra S1-55 (do 2,70 m até aos 12 m), as águas analisadas mostram pH básicos e pouco variáveis entre si (entre 7,25 e 8,24).

O carácter ácido das águas analisadas no primeiros 2,60 m de profundidade pode ser devido à percolação de águas de precipitação mais ácidas, à dissolução de CO<sub>2</sub> atmosférico, aos processos de oxidação, à lixiviação de solos, à presença de ácidos orgânicos resultantes da decomposição da matéria orgânica por ação de microrganismo e à influência de fatores antropogénicos, visto ser num local de campo agrícola.

Comparando o pH das águas intersticiais e a textura não parece haver alguma relação.

#### IV.5.2.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica mede a capacidade da água para conduzir a corrente elétrica e depende da presença e concentração total de iões dissolvidos, da mobilidade e da carga de eletrões e da temperatura a que a água se encontra (Gopal, 2004).

Relativamente à condutividade elétrica, pode-se verificar na Tabela IV.10 e na figura IV.10, que as amostras das águas intersticiais da sondagem 1 apresentam valores compreendidos entre 280  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 11000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Da amostra S1-1 à amostra S1-21 (do 0 m até aproximadamente aos 2,90 m), as águas analisadas exibem valores de condutividade elétrica pouco variáveis e baixos (< 908  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Da amostra S1-22 à amostra S1-33 (dos 3 m até aos 4,50 m), as águas analisadas exibem valores de condutividade elétrica num aumento constante em profundidade (de 1134  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 3130  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Na amostra S1-34 a um aumento significativo da condutividade elétrica que tende a estabilizar até à amostra S1-41 (aproximadamente dos 4,90 m aos 7,50 m). Da amostra S1-42 à amostra S1-55 (aproximadamente dos 7,80 m aos 12 m), as águas analisadas exibem valores de condutividade elétrica altos e bastante variáveis entre si (valores compreendidos entre 1533  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 11000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Pode-se deduzir, que como a condutividade elétrica tem tendência no geral em aumentar com a profundidade, este aumento pode-se dever à intrusão de águas mais salinas, o que poderá ser explicado também pelos valores de pH básicos.

Os valores elevados de condutividade registados nas camadas mais profundas, mostram um aumento do grau de mineralização das águas em profundidade.

### IV.5.3. Parâmetros químicos

Apresentam-se na Tabela IV.11, as composições químicas de acordo os parâmetros estatísticos de posição e de dispersão para as variáveis em estudo tendo em consideração os resultados obtidos para as 55 amostras de águas intersticiais. Foram analisados 32 elementos, mas apenas serão estudados os que o foram para sedimentos, com exceção do Pb, que nas águas intersticiais está abaixo do limite de deteção.

Tabela IV. 11: Resultados das análises de constituintes principais nas águas estudadas.

Variáveis	Mínimo	Média	Mediana	Máximo	Des. Pad.	Assimetria	Curtose	CV %
<b>Na</b>	7,43	463,80	321,16	1632,58	471,42	1,06	0,08	101,6
<b>Mg</b>	2,67	45,12	39,36	156,68	37,53	1,23	0,94	83,2
<b>K</b>	0,50	42,29	28,68	243,46	49,99	1,90	4,50	118,2
<b>Ca</b>	3,87	31,76	31,50	87,08	18,39	0,82	0,61	57,9
<b>Al</b>	10,00	137,09	39,90	1950,37	324,59	4,49	21,68	236,8
<b>P</b>	28,69	2270,87	982,11	6569,96	2412,08	0,55	-1,45	106,2
<b>V</b>	0,50	6,05	1,79	112,92	17,48	5,16	28,47	288,9
<b>Cr</b>	0,50	1,38	1,20	4,87	1,07	1,50	2,23	77,5
<b>Mn</b>	0,50	63,17	39,93	453,00	95,26	2,68	7,48	150,8
<b>Fe</b>	10,00	1024,12	83,59	15302,69	2982,46	3,69	13,40	291,2
<b>Ni</b>	0,50	2,66	1,24	35,39	5,50	4,69	24,78	206,8
<b>Cu</b>	0,50	6,74	0,50	187,79	26,22	6,42	44,04	389,0
<b>Zn</b>	1,02	41,08	5,90	259,25	64,23	2,18	4,34	156,4
<b>As</b>	0,50	16,51	3,32	154,38	33,50	3,06	9,19	202,9
<b>Sr</b>	32,21	463,18	382,91	1775,20	397,08	1,41	2,00	85,7
<b>Ba</b>	0,50	18,59	6,93	149,76	28,68	2,77	8,74	154,3

Da análise da Tabela IV.11 verifica-se que todos os elementos apresentam uma grande variabilidade ao longo do perfil (valores do CV extremamente elevados). O V, Cr e As apresentam valores abaixo do limite de deteção desde a superfície até aos 2,2 m; o Fe até 1,5 m; o Ba dos 2,4 m até 2,8 m; e o Al dos 5,4 m até aos 12 m (com exceção de 2 amostras). Comparando os valores da média e da mediana verifica-se que o K, Al, P, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As e Ba apresentam valores da média muito mais elevada, o que significa que algumas amostras têm valores extremamente altos, o que é justificado pela assimetria positiva.

As figuras IV.11, IV.12, IV.13 mostram a variação vertical dos elementos estudados assim como a textura dos sedimentos. A distribuição em profundidade dos elementos ao longo dos perfis de sedimento permite discernir grupos de elementos com comportamento semelhante, ainda que alguns desses grupos apresentem comportamentos semelhantes em camada distintas. O Ni, Zn, Mn e Al mostram um pico anómalo positivo aos 0,6 m. Outro grupo elementos com um comportamento semelhante é constituído pelo Cr, Fe, P, Mn, Ba e As, em que é possível visualizar uma anomalia positiva significativa aos 2,5 m. Relativamente ao P a anomalia é muito mais larga, indo desde os 2,2 m até aos 5,5 m. Aos 10,8 m é possível verifica outra anomalia de V, As, P, Ca, Na, Mg, K, Sr e teores altos de condutividade.

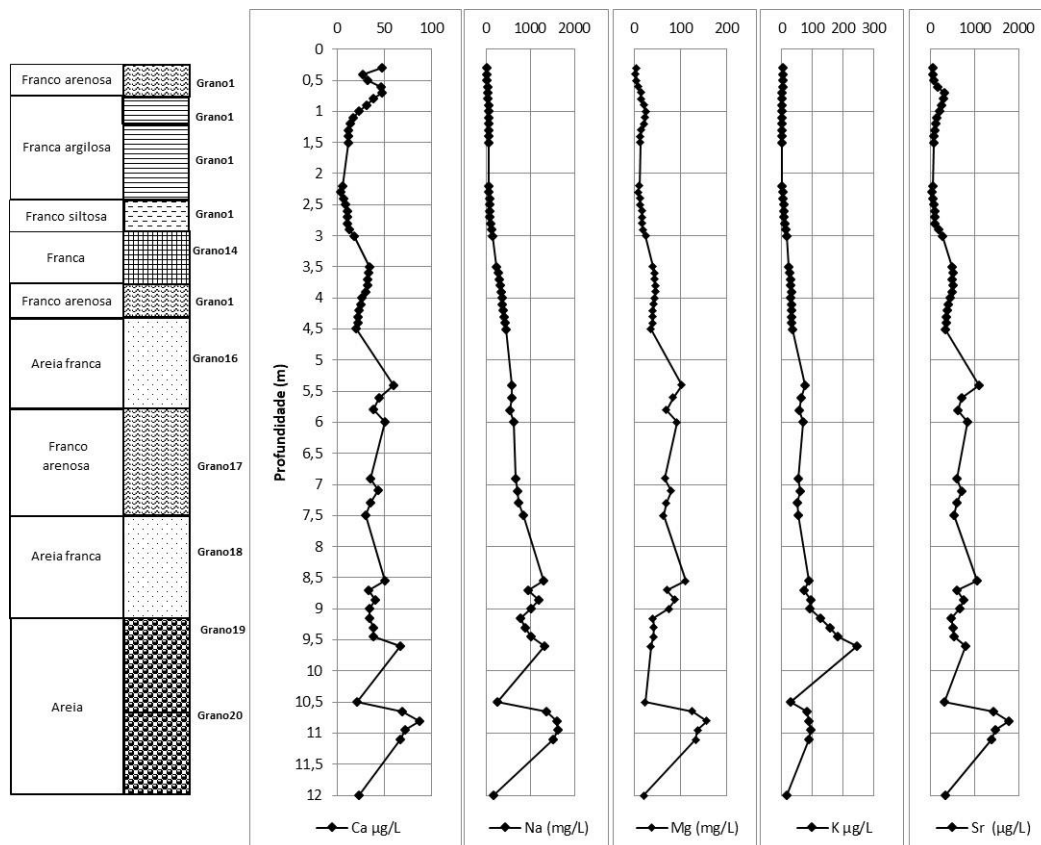


Figura IV. 11: Variação vertical dos elementos Ca, Na, Mg, K e Sr nas águas intersticiais.

O Ca, Na, Sr e K apresentam de um modo geral uma tendência de aumento em profundidade até os 8,5 m, a partir daí verifica-se uma distribuição mais irregular, com um pico de teores elevados aos 9,6 m (com exceção do Mg) e 10,8 m. O Ca nas camadas mais superficiais regista uma ligeira diminuição até 1,3 m. O comportamento deste grupo de elementos químicos é muito semelhante ao verificado para a condutividade. O Cu não

aparece associado a mais nenhum elemento apresentado o valor mais alto à superfície (0,4 m).

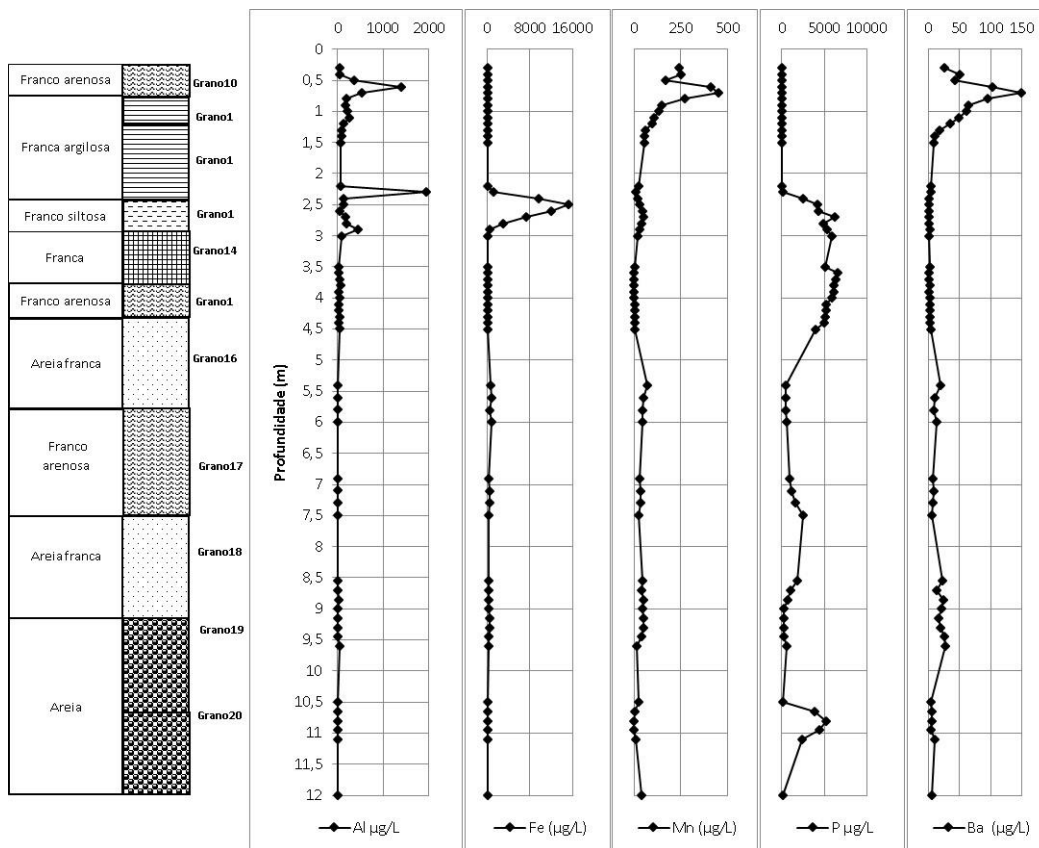


Figura IV. 12: Variação vertical dos elementos Al, Fe, Mn, P e Ba nas águas intersticiais.



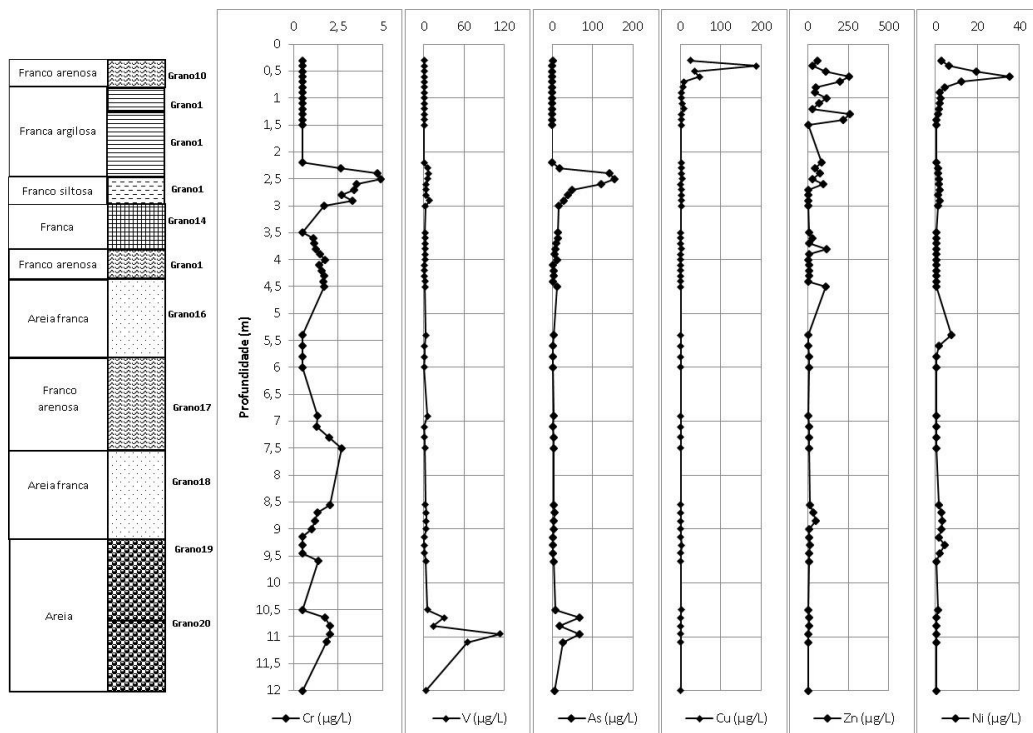


Figura IV. 13: Variação vertical dos elementos Cr, V, As, Cu, Zn e Ni nas águas intersticiais e a textura dos sedimentos.

Tabela IV. 12: Matriz de Correlações.

	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba	pH	Cond
Na	1																	
Mg	0,88	1																
Al	-0,32	-0,34	1															
P	0,05	0,15	-0,19	1														
K	0,81	0,54	-0,28	-0,11	1													
Ca	0,76	0,78	-0,19	-0,05	0,61	1												
V	0,53	0,55	-0,07	0,18	0,21	0,45	1											
Cr	0,05	0,03	0,09	0,54	-0,10	-0,24	0,19	1										
Mn	-0,38	-0,38	0,40	-0,48	-0,30	0,10	-0,18	-0,36	1									
Fe	-0,22	-0,22	0,01	0,22	-0,19	-0,35	-0,03	0,75	-0,10	1								
Ni	-0,22	-0,24	0,53	-0,30	-0,15	0,13	-0,11	-0,22	0,74	-0,06	1							
Cu	-0,22	-0,25	0,12	-0,21	-0,19	-0,01	-0,07	-0,17	0,48	-0,06	0,37	1						
Zn	-0,40	-0,40	0,39	-0,30	-0,37	-0,20	-0,17	-0,20	0,55	0,02	0,53	0,13	1					
As	-0,03	-0,01	-0,01	0,34	-0,13	-0,17	0,30	0,81	-0,20	0,89	-0,12	-0,10	-0,04	1				
Sr	0,90	0,97	-0,32	0,16	0,62	0,87	0,56	-0,02	-0,31	-0,26	-0,18	-0,23	-0,39	-0,03	1			
Ba	-0,23	-0,26	0,36	-0,50	-0,14	0,18	-0,14	-0,41	0,92	-0,20	0,64	0,31	0,52	-0,27	-0,17	1		
pH	0,63	0,57	-0,38	0,42	0,60	0,37	0,20	0,25	-0,60	-0,03	-0,40	-0,26	-0,64	0,06	0,57	-0,59	1	
cond	1,00	0,89	-0,33	0,02	0,83	0,79	0,52	0,01	-0,36	-0,24	-0,21	-0,22	-0,41	-0,05	0,91	-0,21	0,64	1

Da análise da matriz de correlação (Tabela IV.12) verifica-se que o Na apresenta uma correlação positiva forte com a condutividade, Mg, K, Ca, Sr e o pH e uma correlação moderada com o V. Esta associação estará provavelmente associada à intrusão de águas salinas/salobres no sistema. O Al está moderadamente associado com o Ni. O P associado positivamente ao Cr e negativamente ao Ba. O Ca está correlacionados positivamente com o Sr e a condutividade. Esta associação deve-se, provavelmente, à existência de bioclastos em algumas camadas e à sua dissolução com a transferência destes elementos químicos para a água intersticial. O Cr apresenta uma forte correlação com o Fe e As, provavelmente devido à existência de óxidos e hidróxidos de Fe que têm a capacidade de sequestrar estes elementos, assim como libertados para a água intersticial. O Mn está correlacionado positivamente com o Ni e Ba e negativamente com o pH.

#### IV.5.4. Análise em Componentes Principais (ACP)

Os resultados do teste KMO (0,667) atestam que é aceitável aplicar a ACP. Os 3 primeiros eixos explicam 72% da variância total. A Tabela IV.13 mostra os valores próprios e a variância explicada de cada eixo. O primeiro plano fatorial (PC1) explica 66 % da variância total.

Tabela IV. 13: Autovalores e percentagem da variância dos fatores principais obtidas dos elementos químicos e físicos estudados.

Fator	Autovalor	% de variância	% da variância cumulativa
F1	6,882	38,231	38,231
F2	3,979	22,104	60,335
F3	2,100	11,665	72,000

Os resultados da ACP estão apresentados na Figura IV. 14 e na Tabela IV.14. A Tabela IV.14 mostra o peso das variáveis estudadas em cada eixo. Na Figura IV.14 é apresentado os resultados do primeiro plano fatorial (F1/F2) das coordenadas das variáveis e dos indivíduos (amostras).

Da análise da Tabela IV.14 verifica-se que o fator 1 é explicado pelas variáveis Na, condutividade, Sr, Mg, pH, K, Ca e V em oposição ao Mn, Zn e Ba. O fator 2 é explicado pelo Ni em oposição ao Cr, Fe, As e P.

Tabela IV. 14: Peso das variáveis nos primeiros 3 fatores.

Matriz de componente			
	F1	F2	F3
Na	<b>0,912</b>	0,286	0,167
Mg	<b>0,881</b>	0,242	0,170
Al	-0,489	0,138	0,357
P	0,306	<b>-0,594</b>	0,049
K	<b>0,723</b>	0,312	-0,018
Ca	<b>0,650</b>	0,615	0,290
V	<b>0,522</b>	0,056	0,483
Cr	0,163	<b>-0,767</b>	0,507
Mn	<b>-0,639</b>	0,587	0,352
Fe	-0,135	<b>-0,703</b>	0,530
Ni	-0,480	<b>0,508</b>	0,465
Cu	-0,357	0,270	0,147
Zn	<b>-0,626</b>	0,264	0,278
As	0,068	<b>-0,683</b>	0,662
Sr	<b>0,885</b>	0,323	0,203
Ba	<b>-0,517</b>	0,670	0,309
pH	<b>0,798</b>	-0,192	-0,140
cond	<b>0,911</b>	0,320	0,155

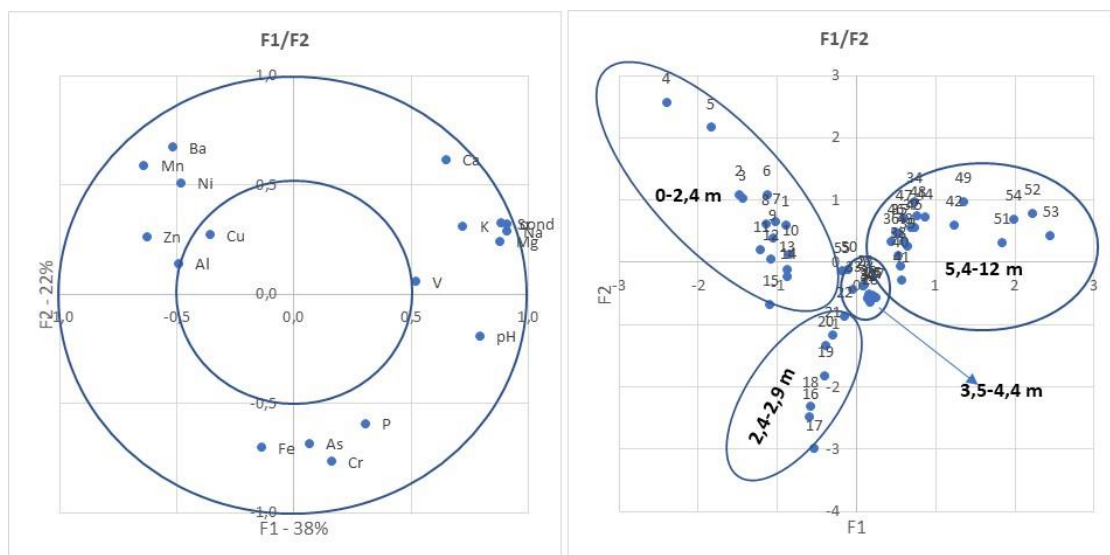


Figura IV. 14: Distribuição da nuvem de variáveis (à esquerda) e de indivíduos (à direita) no primeiro plano fatorial.

Da análise da Figura IV.14 verifica-se que as amostras explicadas pelo F1 são separadas pelo F2 separa dois conjuntos de amostras localizadas em diferentes níveis do perfil, as amostras mais superficiais (0-2,4 m) explicada pelas variáveis Mn, Ba, Ni e Zn das amostras localizadas mais profundamente (5,4 – 12 m) que são explicadas pelas variáveis Na, Cond, Sr, Mg, K, Ca e V. O fator 2 está associado às amostras localizadas entre os 2,4 m e 2,9 m e são explicadas pelas variáveis Fe, As, Cr e P. As amostras localizadas 3,5 m aos 4,4 m parecem estar associadas ao P.

As características geoquímicas da água intersticiais dependem de vários fatores: do conteúdo em matéria orgânica nos sedimentos, das fases minerais presentes e dos processos sedimentares prevalecentes.

Na camada mais superficial (0.- 2,4 m) as águas intersticiais são explicadas pelo conjunto de elementos composto por Mn, Ba, Ni e Zn, cujos sedimentos apresentam os valores mais elevados de MO. O aumento da concentração do Ba na água intersticial nas camadas mais superficiais pode resultar da decomposição da matéria orgânica em condições anóxicas. Mas também poderá haver a formação de hidróxidos de Mn em que os elementos Ni e Zn possam estar associados e terem sido libertados para as águas intersticiais.

Dos 2,4 m aos 2,9 m verifica-se uma associação entre o Fe, As, Cr e o P, visível na distribuição vertical, o que sugere a sua coprecipitação na forma de hidróxidos de Fe. Durante a formação dos óxidos e hidróxidos de Fe muitos elementos (As, Cu, Ni, Zn Cr, etc.) coprecipitam juntamente, mas com a redução de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  são libertados para a água intersticial (Turner et al. 2004; Beck et al. 2008). Em relação ao P, muitos estudos mostram que o seu comportamento nos sedimentos costeiros está relacionado com o ciclo oxidação-redução do Fe (e.g, Sherman et al. 1998). Em condições oxidantes, o P está fortemente adsorvido pelos oxi-hidróxidos de Fe, contudo condições mais redutoras favorece a sua mobilidade a partir dos sedimentos para as águas intersticiais (Bava and Seralathan 1999).

Os resultados das águas intersticiais mostram o pico máximo uma anomalia de positiva de V, As, P, Ca, Na, Mg, K, Sr e de condutividade. Esta anomalia estende-se desde os 10,5 m até aos 11,2 m. Comparando com os sedimentos verifica-se que os teores aumentam ligeiramente e aos 10,8 m diminuem. Esta anomalia provavelmente poderá refletir um ambiente de deposição de maior à influência marinha.

## Capítulo V – Considerações finais e trabalhos futuros.

A presente dissertação que teve como principal objetivo contribuir para o conhecimento sedimentológico e geoquímico de um perfil vertical na zona do Baixo Vouga Lagunar. Pretendeu-se ainda avaliar o impacto dos processos naturais e antrópicos na dinâmica deposicional nesta zona sob influência da laguna da Aveiro. Dos resultados que sustentam esta tese podem ser retiradas algumas conclusões:

1. A análise granulométrica dos sedimentos permite aferir diferenças significativas entre as amostras mais superficiais e as amostras mais profundas. As amostras mais superficiais (0 aos 3,5 m) revelam depósitos mal calibrados com importante fração fina, características típicas de fluxos curtos sem capacidade de seleção do material. As amostras mais profundas são caracterizadas por mal a moderadamente bem calibradas e francamente arenosas. A ausência da componente mais fina supõe uma intervenção de transporte mais seletivo, poderá ser considerado um ambiente de influência marinha.
2. A variação do pH em profundidade mostra uma variabilidade que é considerada baixa ( $CV \cong 15\%$ ) ao longo do perfil vertical. Os valores de pH mais ácidos verificam-se nas amostras mais superficiais, e os valores de pH, de um modo geral, aumenta em profundidade, a partir dos 4,9 m os valores são básicos e pouco variáveis, estes valores são coincidentes com as camadas de granulometria mais grosseira.
3. A condutividade elétrica dos sedimentos ao longo do perfil vertical mostra uma grande variabilidade de valores ( $CV > 35\%$ ). Nas camadas superficiais os valores são relativamente baixos, assim como nas camadas mais profundas. Verifica-se, contudo, camadas em que os valores de condutividade são mais elevados: camada dos 2,6 m até 3,0 m; camada dos 3,8 m até 4,1 m; camada dos 8,8 m até 9,2 m e a camada 10,5 m aos 11 m. Estes picos de valores elevados em condutividade são acompanhados por diminuição dos valores de pH.
4. Os valores de matéria orgânica são variáveis, variando de valores muito baixos a muito altos de MO. Os teores de MO são mais elevados nas camadas mais superficiais e de granulometria mais fina, enquanto nas camadas mais ricas em areia os teores de MO são consideravelmente mais baixos. Isto deve-se ao facto de a fração fina conter minerais com elevada superfície específica o que permite estabilizar longas cadeias moleculares associadas à matéria orgânica.

5. A análise dos parâmetros físicos químicos (pH, condutividade e MO) e conjunto com a granulometria permite concluir que de um modo geral as camadas basais da sequência, que contêm material mais grosseiro, pH básico e baixos teores de matéria orgânica, parecem estar associados a um ambiente deposicional de maior energia com influência marinha. Enquanto que as camadas mais superficiais, com maior variabilidade destes parâmetros, apontam para maior diversidade de ambientes deposicionais, isto é uma alternância de regimes mais ou menos energéticos.
6. Da análise global da variação dos elementos estudados verifica-se um comportamento semelhante para o Ca e Sr, com concentrações mais baixas associadas às granulometrias mais finas e tendência crescente em profundidade, à medida que a granulometria tende a ficar mais grosseira. Isto indica, mais uma vez, que em profundidade, a partir dos 4 m estaremos no domínio de ambiente marinho provavelmente com a existência de bioclastos. O Na apresenta uma correlação positiva moderada com estes dois elementos o que evidência a presença de água salgada.
7. A ACP permite diferenciar um conjunto de elementos divididos em duas camadas uma dos 0,8 aos 1,4 m em que o Mn, As, Al e Ba tem um papel importante. Dos 2,3 m aos 4 m uma camada em que o Mg, Ni, Cr, Fe, K, Zn, V e P estão presentes. Estas profundidades deverão corresponder à zona de subida e descida do nível freático durante as estações do ano. O que significa que as reações de oxidação-redução terão um papel muito importante, para qual contribuiu os elevados teores de MO registados. Para além disso há uma diminuição de pH nestas camadas. O papel dos óxidos de Mn e os óxidos e hidróxidos de Fe será preponderante na acumulação/imobilização dos elementos, assim como na libertação para as águas intersticiais. A deposição destes sedimentos deverá de ter ocorrido numa área confinada de águas estagnadas (condições subóxicas a anóxicas e pH ácido). A confluência de água fluvial doce (fonte dos metais) com a água estuarina salobra potenciará a floculação destes metais.
8. O Pb e o Cu apresentam os teores mais elevados na amostra mais à superfície, sendo mais ou menos constante em profundidade, estes valores terão uma origem antrópica.
9. As variações na composição geoquímica da água intersticial com a profundidade podem fornecer informações sobre as alterações diagenéticas nos sedimentos e que não são visíveis na composição do sedimento. A variação vertical dos elementos químicos (Na, Mg, K, Sr, Fe, Al) estudados nas águas intersticiais é diferente da

observada nos sedimentos. O Na, Mg, K e Sr mostram nas águas intersticiais uma tendência ligeira de aumento da superfície até cerca dos 4,5 m, havendo uma maior variabilidade na zona mais profunda. Este comportamento é acompanhado pela variação da condutividade. Alguns destes elementos, que são pouco solúveis, tipicamente associados a aluminossilicatos, em particular os minerais argilosos, parecem não influenciar a composição das águas intersticiais. No caso do Fe e do Al que pouco variam em profundidade com exceção de dois picos de valores elevados para o Al (aos 0,6 m e 2,4 m) e um pico para o Fe aos 2,6 m. Este pico do Fe é acompanhado pelo Cr e pelo As. Esta camada onde os óxidos de Fe têm um papel importante de acumulação dos metais, parece que também facilmente são libertados para a água intersticial. Este processo nas águas não é acompanhado pela diminuição do pH. Nos sedimentos o Cu aparece na camada mais superficial com teores mais elevados bem como nas águas intersticiais, neste caso acompanhado pelo Ni, o que não é visível nos sedimentos. Isto poderá significar que o Cu nos sedimentos está em fases mineralógicas mais solúveis.

10. A ACP aplicada às águas intersticiais mostra alguma semelhança com as associações obtidas pelos sedimentos. Da superfície até aos 2,4 m o Mn e o Ba continuam associados nas águas com o Ni e Zn e nos sedimentos com o As e o Al. Isto permite concluir que as reações na camada mais superficial são controladas pelos óxidos de Mn. Na camada abaixo, os óxidos e hidróxido de Fe são os que controlam as reações. As camadas inferiores são explicadas pelas variáveis condutividade, Na, Sr, Mg, K, Ca e V. Estes elementos poderão ser encontrados nas águas marinhas e podem ser a fonte das águas intersticiais.
11. As diatomáceas confirmam que as camadas mais superficiais se formam em ambiente mais terrestre e as camadas mais profundas sob influência marinha.

Ao longo deste trabalho, foram registadas algumas lacunas, que futuramente podem ser colmatadas, de modo a completar e melhorar este trabalho. Por não haver tempo disponível para a realização dos trabalhos laboratoriais abrangendo toda a amostragem (55 amostras), devido aos condicionamentos impostos pela pandemia, foram selecionadas um número representativo para análise, o que acaba por enfraquecer este trabalho.

Como trabalhos futuros propomos:

- a. a análise granulométrica, com o objetivo de afinar o papel da textura no comportamento dos outros parâmetros analisados;
- b. a análise química não só dos elementos analisados, mas também da sílica, do titânio, do enxofre, etc., utilizando um ataque químico mais forte, ou por fusão, de modo a determinar as concentrações totais de cada amostra;
- c. a determinação do carbono e azoto de modo a perceber o papel da MO nas reações oxidação/redução;
- d. a aplicação do método da Extração Química Seletiva para determinar as fases suporte dos metais, com o objetivo de perceber o papel dos óxidos e hidróxidos de Mn e Fe;
- e. a realização de mais 2 sondagens, uma a norte e outra mais a sul do BVL, de modo a se poder criar um modelo a 3D desta zona, a fim de aumentar a informação que os dados já existentes permitem obter;
- f. a datação radiométrica dos sedimentos colhidos.



## Bibliografia

- Adhikari, P., Anderson, S.H., Udawatta, R.P., and Kumar, S. (2016). Analysis of CT-measured pore characteristics of porous media relative to physical properties. *Procedia Comput. Sci.* 95: 442–449. doi: 10.1016/j.procs.2016.09.313.
- Almagro Bonmatí, M., Garrido Martín, B., Lopes, L., Pinho, R., Keizer, J. (2006). Monitorización de la flora y vegetación de las zonas húmedas en el Baixo Vouga Lagunar (Ría de Aveiro, Portugal). *Rev. Ecosistemas* (2), p. 15.
- 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](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, 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 Triásico 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.
- Bava, K.A., Seralathan, P. (1999). Interstitial water and hydrochemistry of a mangrove forest and adjoining water system, south west coast of India. *Environ Geol* 38: 47-52.
- Beck, M., Dellwig, O., Schnetger, B., Brumsack, H-J. (2008). Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 72:2822–2840.

- Berner, R.A. (1980) *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, 241 p.
- Bird, E. (2008). *Coastal geomorphology: an introduction*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England, 405 pp.
- Bordovsky, O.K. (1965). Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Mar. Geol.* 3: 33-82.
- 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.
- Burliga, A.L., Kociolek, J.P. (2016). Diatoms (bacillariophyta) in rivers. In O. Necchi JR (Ed.), *River Algae*. Springer International Publishing, Cham, 93–128 pp.
- 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.
- Cerqueira M.A., Magalhães F.P., Ferreira R.V., Silva J.F. (2008). *Plano de Monitorização da Água (Componente Qualitativa)*. Projecto de Desenvolvimento Agrícola do Vouga. Bloco do Baixo Vouga Lagunar. Estudo realizado no âmbito do protocolo de colaboração com o Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro. Relatório Final.
- Collinson, J.D., Thompson, D.B. (1982). *Sedimentary Structures*. London: Allen & Unwin. p. 194.
- Condeso de Melo, M.T., Cabano, G., Marques da Silva, M.A. (2002). *Evolução Hidrogeoquímica do sistema multiaquífero Quaternário da região de Aveiro*. Actas do 6º Congresso da Água. Porto, 18-22 Março.

- 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.
- Costa, J.B. da. (1991). Caracterização e constituição do solo. 4a Edição. ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- 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.
- Decreto-Lei n.º 118/2006. Diário da República, I Série-A, n.º 118 de 21 de Junho de 2001: 4380-4388.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1966). An Introduction to the Rock Forming Minerals. Longman, London, 498p.
- DGT. (2017). CAOP - Carta Administrativa Oficial de Portugal - Versão 2017. Obtido 8 de Outubro de 2018, de [http://www.dgterritorio.pt/cartografia\\_e\\_geodesia/cartografia/carta\\_administrativa\\_oficial\\_de\\_portugal\\_caop/](http://www.dgterritorio.pt/cartografia_e_geodesia/cartografia/carta_administrativa_oficial_de_portugal_caop/)
- 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.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ Toxicol Chem*; 9:1487 – 502.
- 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.
- Folk, R. L. & Ward, W.C. (1957) – Brazos River Bar: A Study in the Significance of Grain-Size Parameters. *Journal of Sedimentary Research*, 27(1), pp. 3-26.
- 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., 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.
- Friedman, G.M. & Sanders, J.E. (1978) - Principles of Sedimentology. Wiley: New York, 792p.
- Girão, A.A. (1951). Evolução morfológica da Região do Baixo Vouga. *Boletim do Centro de Estudos Geográficos* 273: 75-85.
- Gonnelli, C., Renella, G. (2013). Chromium and nickel. Em Alloway, B. J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3<sup>a</sup>. ed.), United Kingdom, Springer.
- 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 - 26<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry*, 374–375.
- Gopal, K. (2004). Fundamentals of Water and Waste Water, Ashish Publishing House. APH, New Delhi ISBN:81-7648-553-5.
- 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.
- 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.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry* 2(4): 437-451.
- 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. 4<sup>th</sup> 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.
- Kullberg, J.C., Rocha, R.B, 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.
- 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.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 600 p.
- Lillebø, A.I., Ameixa, O.M., Sousa, L.P., Sousa, A.I., Soares, J.A., Dolbeth, M. (2015). The physio-geographical background and ecology of Ria de Aveiro. Chapter 3. In Lillebø, A.I., Stalnacke, P., Gooch, G.D. (Eds). *Coastal Lagoons in Europe: Integrated Water Resource Strategies*, 9781780406299, IWA Publishing, UK (252 pp.).
- Lillebø, A.I., Teixeira, H., Morgado, M., Martínez-López, J., Marhubi, A., Delacámara, G., Strosser, P., Nogueira, A.J.A. (2019). Ecosystem-based management planning across aquatic realms at the Ria de Aveiro Natura 2000 territory. *Sci. Total Environ.*, 650 (Pt 2), pp. 1898-1912, 10.1016/j.scitotenv.2018.09.317.
- 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.
- López, G. (2016). Grain Size Analysis. *Encyclopedia of Geoarchaeology*, Springer. Editors: Allan S. Gilbert. 10.1007/978-1-4020-4409-0\_18.
- 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.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lavé, J., Kudrass, H., (2013). Increasing chemical weathering in the Himalayan system since the Last Glacial Maximum. *Earth Planet. Sci. Lett.* 365, 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.01.038>.
- Magalhães, M.N., Lima, A.C.P. (2002). *Noções de Probabilidade e Estatística*. São Paulo, Editora da USP, 392 p. (5a ed.).
- 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.
- McNeill, J.D. (1992). Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. *Advances in Measurement of Soil Physical Properties: Bringing Theory Into Practice*, Spec. Pub., 30, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 209-229.
- Melo, M.S.S. (2018). Avaliação do grau de salinização dos solos agrícolas do BVL: estado atual e suas consequências. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 86 pp.
- Mendes, E.S., Pereira, M.J.R., Marques, S.F., Fonseca, C. (2014). A mosaic of opportunities? Spatio temporal patterns of bat diversity and activity in a strongly humanized Mediterranean wetland. *Eur. J. Wildl. Res.*, 60 (4), pp. 651-664.
- 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.
- 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.
- Nascimento, P.C., Lani, J.L., Mendonça, E.S., Zoffoli, H.J.O, Peixoto, H.T. (2010). Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do Espírito Santo. *R. Bras. Ci. Solo* 34: 339-348.

- Neves, F. (1935). Breve História da Barra de Aveiro. Arquivo do Distrito de Aveiro. Volume 1: 219-234.
- O'Higgins, T., Nogueira, A.A., Lillebø, A.I. (2019). A simple spatial typology for assessment of complex coastal ecosystem services across multiple scales. *Sci. Total Environ.*, 649, pp. 1452-1466.
- Oliveira, O. (1987). Origens da Ria de Aveiro. Câmara Municipal de Aveiro. Aveiro, 60 pp.
- Oshunsanya, D.O. (2018). Introductory chapter: relevance of soil pH to agriculture. In: *Soil pH for Nutrient Availability and Crop Performance*. IntechOpen, doi: 10.5772/intechopen.82551.
- 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.
- Pena, A.L. (2016). Caracterização Granulométrica, Mineralógica e Geoquímica dos Sedimentos da Embocadura do Porto da Figueira de Foz, 22p.
- 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.
- 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.
- Ranasinghe, P.N., Chandrajith, R.L.R., Dissanayake, C.B., Rupasinghe, M.S. (2002). Importance of grain size factor in distribution of trace elements in stream sediments of Tropical High Grade Terrains. A case study from Sri Lanka. *Chem. Erde-Geochem.* 62: 243-253.
- Reboreda, R., Caçador, I. (2007). Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Environmental Pollution* 146, 147–154.
- Reimann, C., Caritat, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. 398p.
- 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.
- 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.
- 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.
- Sherman, R.E., Fahey, T.J., Howarth, R.W. (1998). Soil/plant interactions in a neotropical mangrove forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. *Oecologia* 115: 553-563.
- 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.
- Spiegel, M. R. (1972). Estatística. S. Paulo, Editora McGraw-Hill do Brasil, 580 p.
- Taylor, J.C., Harding, W.R., Archibald, C.G.M. (2007). An illustrated guide to some common diatom species from South Africa. WRC Report 282/07, 282-507 pp.
- 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.
- Turner, A., Millward, G.E., Le Roux, S.M. (2004). Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Mar Chem* 88:179–192.
- USEPA. (1996). Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, soils. Revision 2. USEPA.
- 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'estuaire 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<sup>as</sup> Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, 245–248.
- Van den Berg, G.A., Buykx, S.E.J., Van den Hoop, M.A.G.T., Van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G. (2001). Vertical profiles of trace metals and acid-volatile sulphide in a dynamic sedimentary environment: Lake Ketel, The Netherlands. *Appl Geochem* 16(7–8): 781–791.
- 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.
- Von Sperling, M. (2005). *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Vol. 1, 3<sup>a</sup> ed. Belo Horizonte.
- 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.



## ANEXOS

### 1 Parâmetros físico-químicos dos sedimentos em estudo.

Amostras/Parâmetros	pH	Cond (µS/cm)	Amostras/Parâmetros	pH	Cond (µS/cm)
S1-1	5,87	119,20	S1-29	6,12	1473,00
S1-2	5,65	92,70	S1-30	6,74	1350,00
S1-3	5,35	116,70	S1-31	6,06	1336,00
S1-4	5,33	143,20	S1-32	6,14	2127,00
S1-5	5,64	176,60	S1-33	6,55	1603,00
S1-6	5,83	194,80	S1-34	8,04	1128,00
S1-7	5,68	185,30	S1-35	8,32	1051,00
S1-8	5,25	227,80	S1-36	8,02	1553,00
S1-9	5,36	217,40	S1-37	8,23	1612,00
S1-10	5,68	158,50	S1-38	8,09	1593,00
S1-11	5,42	165,50	S1-39	8,11	1327,00
S1-12	5,27	148,80	S1-40	8,12	1603,00
S1-13	5,31	182,20	S1-41	8,18	1840,00
S1-14	5,59	206,50	S1-42	8,38	1308,00
S1-15	5,87	220,50	S1-43	8,44	1086,00
S1-16	5,83	137,80	S1-44	8,35	1696,00
S1-17	5,86	155,70	S1-45	8,33	1433,00
S1-18	5,75	480,00	S1-46	8,55	862,00
S1-19	5,42	1226,00	S1-47	8,54	938,00
S1-20	5,67	1564,00	S1-48	8,69	828,00
S1-21	6,28	1254,00	S1-49	8,68	1070,00
S1-22	6,75	1124,00	S1-50	8,52	301,00
S1-23	7,07	1071,00	S1-51	8,80	877,00
S1-24	7,14	1035,00	S1-52	8,33	1375,00
S1-25	7,25	802,00	S1-53	8,69	985,00
S1-26	7,06	1146,00	S1-54	8,97	1067,00
S1-27	5,72	2780,00	S1-55	8,29	170,00
S1-28	5,22	3820,00			

## 2. Parâmetros físico-químicos das águas intersticiais em estudo.

Amostras \ Parâmetros	pH	Cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Amostras \ Parâmetros	pH	Cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
S1-1	6,51	608,00	S1-29	7,61	2612,00
S1-2	5,72	280,00	S1-30	7,62	2731,00
S1-3	4,88	440,00	S1-31	7,59	2845,00
S1-4	4,60	590,00	S1-32	7,65	2974,00
S1-5	4,80	611,00	S1-33	7,54	3130,00
S1-6	5,38	613,00	S1-34	7,65	5090,00
S1-7	4,01	765,00	S1-35	7,89	4580,00
S1-8	4,06	824,00	S1-36	7,97	4480,00
S1-9	4,31	779,00	S1-37	7,93	4900,00
S1-10	5,78	674,00	S1-38	7,98	4950,00
S1-11	4,69	578,00	S1-39	7,99	5180,00
S1-12	5,15	553,00	S1-40	7,99	5110,00
S1-13	3,78	645,00	S1-41	8,05	5120,00
S1-14	5,32	530,00	S1-42	8,04	8270,00
S1-15	6,30	499,00	S1-43	7,97	6490,00
S1-16	6,69	566,00	S1-44	8,24	8010,00
S1-17	6,41	598,00	S1-45	8,08	7040,00
S1-18	6,78	640,00	S1-46	8,18	5650,00
S1-19	7,25	626,00	S1-47	8,22	6310,00
S1-20	7,37	685,00	S1-48	8,13	7300,00
S1-21	7,62	908,00	S1-49	8,28	9000,00
S1-22	7,53	1134,00	S1-50	8,08	2124,00
S1-23	7,59	1747,00	S1-51	8,17	9270,00
S1-24	7,94	2066,00	S1-52	7,91	10720,00
S1-25	7,79	2204,00	S1-53	8,03	11000,00
S1-26	7,86	2312,00	S1-54	7,81	10070,00
S1-27	7,77	2424,00	S1-55	8,15	1533,00
S1-28	7,40	2513,00			

### 3. Granulometria das amostras.

Amostras	Grano	Profundidade (aproximada)	Amostras	Grano	Profundidade (aproximada)
S1-1	10	0,30m-0,70m	S1-31	16	4,30m-5,00m
S1-2			S1-32		
S1-3			S1-33		
S1-4			S1-34		
S1-5			S1-35		
S1-6	11	0,80m-1,20m	S1-36	17	5,50m-7,00m
S1-7			S1-37		
S1-8			S1-38		
S1-9			S1-39		
S1-10			S1-40		
S1-11	12	1,30m-2,30m	S1-41	18	7,50m-9,00m
S1-12			S1-42		
S1-13			S1-43		
S1-14			S1-44		
S1-15			S1-45		
S1-16	13	2,40m-2,80m	S1-46	19	9,30m-10,50m
S1-17			S1-47		
S1-18			S1-48		
S1-19			S1-49		
S1-20			S1-50		
S1-21	14	2,90m-3,70m	S1-51	20	10,60m-12,00m
S1-22			S1-52		
S1-23			S1-53		
S1-24			S1-54		
S1-25			S1-55		
S1-26	15	3,80m-4,20m			
S1-27					
S1-28					
S1-29					
S1-30					

#### 4. Elementos químicos dos sedimentos.

	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba	Pb
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
S1-3	50,00	2704,22	15167,01	220,04	2284,33	461,03	16,64	13,50	170,65	14746,39	10,23	39,87	89,29	22,10	3,94	42,25	103,79
S1-6	134,18	4131,61	29493,70	413,35	3405,51	906,03	27,39	21,46	278,64	22627,74	15,49	20,03	107,73	28,93	8,03	63,86	37,69
S1-8	242,05	4346,56	32276,34	534,60	3551,99	748,73	28,20	21,96	244,68	24687,64	15,82	18,64	106,10	33,38	8,14	63,24	30,38
S1-10	206,16	3923,06	25860,36	444,73	3580,64	581,35	23,38	17,95	182,69	20270,55	12,97	16,02	99,03	25,39	5,97	50,35	23,15
S1-12	232,36	4239,89	36138,75	856,89	3351,10	685,27	27,86	22,56	164,04	25953,04	15,98	19,54	106,00	39,79	9,07	55,14	32,71
S1-15	438,87	5989,45	28441,84	479,39	4196,95	1822,00	29,99	29,03	134,87	18668,21	15,10	18,37	78,06	19,50	21,32	46,13	34,27
S1-18	277,12	4565,21	15844,13	218,75	3405,31	1500,97	21,98	21,48	109,79	14724,43	12,27	13,01	62,96	11,02	16,68	30,63	17,99
S1-20	453,82	5746,77	20591,20	413,00	3521,93	2781,72	25,35	22,40	197,61	25188,04	25,98	15,11	194,76	31,69	29,16	27,13	24,82
S1-25	807,52	4823,82	13270,77	296,66	2949,10	16156,63	16,31	15,31	129,86	14033,44	11,97	8,35	73,09	9,16	71,31	22,99	15,12
S1-28	857,37	5157,72	10087,51	201,21	3103,35	2918,32	18,16	20,36	151,26	19154,55	14,37	7,75	75,57	12,03	23,53	20,90	9,62
S1-30	599,13	3926,36	8010,66	167,26	2632,51	1538,94	12,85	14,57	114,78	12753,02	9,82	5,03	54,83	5,42	12,73	18,47	5,98
S1-32	683,30	4004,73	7997,43	159,06	2795,99	1539,61	13,09	14,71	123,18	12816,03	9,68	4,86	57,36	6,08	13,25	20,88	6,09
S1-35	879,59	2564,67	4582,28	172,04	1615,46	42913,55	7,27	9,02	77,60	7528,71	9,43	16,62	37,02	3,07	152,34	13,41	3,34
S1-39	875,25	3194,52	5797,68	172,30	1915,90	19272,57	8,97	11,24	91,42	9071,83	9,56	11,44	42,84	3,95	72,84	13,68	4,55
S1-41	1132,45	3695,75	6799,43	192,74	2145,00	14798,59	10,48	13,14	104,05	10570,77	10,41	9,91	51,71	4,81	59,78	14,97	5,71
S1-43	734,21	2840,96	5105,85	155,09	1768,83	15598,48	7,85	9,45	85,85	7593,90	11,56	17,09	43,02	3,08	58,03	14,61	3,55
S1-44	985,77	3178,42	5570,75	190,05	1862,66	10033,13	8,57	10,64	90,71	8792,28	15,38	25,37	50,49	4,50	42,70	14,74	4,78
S1-46	472,21	1386,19	3244,01	134,15	1202,51	9848,35	3,93	5,66	49,24	4741,36	8,08	18,45	23,82	1,72	38,51	11,16	3,14
S1-52	1954,01	3248,70	6970,21	219,36	1764,40	16762,63	9,60	12,09	83,82	9469,17	9,60	8,02	57,37	4,34	74,65	11,45	7,92
S1-53	1009,97	1578,98	2948,15	134,98	866,36	32685,14	5,60	5,61	38,36	3984,12	3,92	2,77	21,83	1,90	116,52	6,52	3,92

### 5. Elementos químicos das águas intersticiais.

	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba
	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
S1-1	8,87	3,11	50,62	54,92	2,74	46,85	0,50	0,50	240,30	10,00	2,90	25,22	60,47	1,46	49,36	24,70
S1-2	7,43	2,67	50,34	35,37	1,66	27,11	0,50	0,50	252,67	56,80	6,52	187,79	27,47	0,50	50,62	50,24
S1-3	22,03	4,33	367,70	37,59	4,12	31,61	0,50	0,50	166,43	10,00	19,52	34,55	109,35	0,50	75,13	41,88
S1-4	25,06	7,60	1391,62	29,52	4,51	45,91	0,50	0,50	411,09	10,00	35,39	47,40	254,88	0,50	159,36	102,11
S1-5	27,26	13,48	539,41	47,19	1,47	47,21	0,50	0,50	453,00	10,00	12,26	8,89	197,41	0,50	307,12	149,76
S1-6	37,54	14,16	192,55	47,28	0,50	38,31	0,50	0,50	272,57	10,00	4,36	6,92	48,86	0,50	290,95	94,46
S1-7	52,57	20,07	168,77	44,00	0,50	30,94	0,50	0,50	149,87	10,00	2,11	2,58	45,67	0,50	258,98	64,39
S1-8	67,91	24,11	226,03	38,00	0,50	22,53	0,50	0,50	130,66	10,00	2,50	2,56	116,87	0,50	199,03	61,26
S1-9	66,42	23,22	262,08	37,54	0,50	16,39	0,50	0,50	108,34	10,00	2,09	3,12	67,89	0,50	150,44	49,15
S1-10	65,49	20,72	139,06	28,95	0,50	13,13	0,50	0,50	95,19	10,00	1,77	7,35	26,51	0,50	121,27	34,28
S1-11	57,58	15,01	97,53	28,69	0,50	11,14	0,50	0,50	62,25	10,00	1,35	2,05	259,25	0,50	89,60	17,65
S1-12	54,45	12,65	84,75	32,57	0,50	11,19	0,50	0,50	55,08	10,00	0,50	2,16	220,60	0,50	83,85	10,16
S1-13	56,86	12,70	71,27	41,76	0,50	11,34	0,50	0,50	53,74	10,00	0,50	1,57	4,19	0,50	84,51	8,77
S1-14	62,89	10,36	61,82	84,90	1,45	5,90	0,50	0,50	24,31	76,48	0,50	1,09	86,62	0,50	44,63	3,91
S1-15	60,52	7,82	1950,37	194,55	2,32	3,87	5,32	2,63	10,53	1111,10	1,24	2,59	43,07	17,58	32,21	3,58
S1-16	70,01	11,30	122,10	2490,41	3,53	6,34	7,22	4,71	18,82	9660,58	1,43	1,79	74,30	142,75	50,30	0,50
S1-17	74,85	13,24	127,76	4248,04	4,85	8,33	5,30	4,87	30,71	15302,69	1,63	3,47	28,50	154,38	76,82	0,50
S1-18	81,37	16,00	58,63	4372,87	6,25	10,34	3,80	3,53	45,12	12034,11	1,68	0,50	95,41	121,33	98,22	0,50
S1-19	85,50	17,08	170,27	6276,99	7,34	10,99	3,60	3,38	50,63	7238,72	2,05	1,92	2,84	50,22	104,37	0,50
S1-20	91,36	16,39	185,77	4830,42	8,73	10,34	3,84	2,71	39,93	2922,19	1,34	2,27	1,02	38,29	100,43	0,50
S1-21	119,92	18,34	438,15	5327,58	12,06	13,01	8,94	3,31	31,83	510,62	2,21	2,24	3,80	28,36	194,06	2,86
S1-22	146,18	24,54	82,72	5885,03	14,48	18,06	2,36	1,73	17,86	156,66	1,19	1,93	1,91	16,84	266,05	0,50
S1-23	226,64	39,89	20,41	5079,93	23,05	33,83	1,96	0,50	6,05	83,59	0,50	0,50	5,93	13,56	487,49	1,79
S1-24	282,78	44,33	33,01	6569,96	26,19	33,36	2,33	1,11	0,50	50,44	0,50	0,50	28,61	13,62	508,73	1,36

	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba
	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
S1-25	299,11	42,53	41,63	6391,58	26,66	31,50	2,38	1,18	0,50	10,00	0,50	0,50	5,00	9,89	489,15	1,34
S1-26	321,16	44,81	69,10	6114,53	28,68	32,33	1,79	1,24	0,50	108,45	0,50	1,29	116,90	7,00	516,34	1,54
S1-27	345,32	45,66	24,37	6129,90	29,78	30,03	2,01	1,48	0,50	109,51	0,50	0,50	5,00	6,54	487,36	1,37
S1-28	353,71	43,07	45,75	5900,28	29,76	25,42	1,98	1,75	0,50	10,00	0,50	0,50	4,10	11,86	444,93	1,74
S1-29	366,80	41,99	23,35	5244,58	30,30	25,32	1,42	1,44	1,68	21,48	0,50	0,50	4,97	2,74	409,51	2,20
S1-30	381,53	40,35	33,17	5267,33	30,62	23,29	1,45	1,58	1,69	10,00	0,50	0,50	5,00	3,10	382,91	2,26
S1-31	401,80	38,69	39,30	5164,30	31,22	21,98	1,50	1,74	1,76	10,00	0,50	0,50	5,00	3,21	363,50	2,40
S1-32	425,24	39,36	21,19	5049,19	31,37	21,83	1,55	1,69	1,96	10,00	0,50	0,50	2,93	2,62	368,72	2,44
S1-33	458,91	35,41	58,38	3966,10	33,47	19,73	1,75	1,71	3,28	22,16	0,50	0,50	110,19	11,11	336,65	3,67
S1-34	589,17	101,91	10,00	453,36	75,11	59,59	3,14	0,50	69,92	628,34	7,75	0,50	4,45	3,32	1105,66	18,72
S1-35	571,76	83,39	10,00	449,46	61,99	44,66	1,45	0,50	49,96	740,23	1,66	0,50	1,99	2,45	699,40	10,72
S1-36	532,86	68,94	10,00	479,20	56,24	38,51	1,16	0,50	43,19	522,23	0,50	0,50	5,00	2,65	626,75	9,16
S1-37	628,52	91,84	10,00	610,17	68,66	50,02	0,50	0,50	46,14	775,71	0,50	0,50	5,00	2,12	847,62	13,49
S1-38	666,41	65,83	10,00	982,11	54,53	35,24	5,84	1,35	26,84	316,12	0,50	0,50	4,37	3,87	593,58	6,92
S1-39	713,83	79,45	10,00	1130,28	60,38	42,72	0,50	1,29	35,73	428,35	0,50	0,50	5,00	2,69	715,29	9,07
S1-40	736,85	68,56	10,00	1637,71	51,58	34,85	1,24	2,00	32,65	523,25	0,50	0,50	5,00	4,46	604,61	6,93
S1-41	850,88	63,13	10,00	2463,67	52,12	29,42	1,90	2,68	21,69	209,54	0,50	0,50	5,43	4,18	530,05	5,09
S1-42	1305,17	111,17	10,00	1820,24	88,31	50,14	2,65	2,05	42,89	311,01	1,64	0,50	13,31	4,71	1063,64	22,39
S1-43	957,73	69,77	10,00	1045,29	72,78	32,98	3,54	1,35	40,20	228,80	3,00	0,50	33,90	6,45	609,20	12,59
S1-44	1188,49	87,37	34,48	664,97	92,45	40,49	3,91	1,20	51,21	194,01	3,40	0,50	48,57	4,68	755,94	23,27
S1-45	1019,50	74,28	10,00	310,02	92,15	34,29	3,72	1,01	43,09	272,18	2,74	0,50	5,90	3,11	659,80	20,81
S1-46	775,25	39,90	10,00	269,19	126,24	34,42	0,50	0,50	49,71	416,01	1,52	0,50	5,00	1,15	459,22	15,38
S1-47	882,24	41,72	10,00	217,62	155,15	38,47	0,50	0,50	48,72	410,69	4,53	3,08	14,56	1,29	503,52	18,59
S1-48	1009,28	40,72	10,00	292,52	181,51	37,92	1,11	0,50	42,15	361,37	2,02	0,50	7,78	1,36	541,68	24,87
S1-49	1326,07	36,10	56,65	604,14	243,46	66,18	2,93	1,38	13,17	185,85	0,50	0,50	6,78	2,99	792,34	26,76



	Na	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba
	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
S1-50	257,65	23,26	10,00	149,92	27,16	20,91	5,41	0,50	25,69	10,00	1,44	1,36	2,27	7,77	320,62	3,62
S1-51	1372,48	125,41	10,00	3923,09	80,87	68,90	30,33	1,75	2,32	10,00	0,50	0,50	5,00	66,82	1418,44	4,98
S1-52	1615,39	156,68	10,00	5181,87	88,76	87,08	14,32	2,04	0,50	10,00	0,50	0,50	5,00	18,98	1775,20	4,58
S1-53	1632,58	136,97	10,00	4482,41	92,66	71,45	112,92	2,05	0,50	39,86	0,50	0,50	1,58	67,43	1469,30	4,03
S1-54	1508,79	132,46	10,00	2442,09	86,71	66,28	64,91	1,85	7,65	87,25	0,50	0,50	1,25	27,54	1374,38	10,60
S1-55	163,08	20,18	10,00	196,73	16,30	22,77	3,02	0,50	40,48	10,00	0,50	0,50	1,76	4,97	326,20	5,81