

CAPÍTULO XVI

GEOQUÍMICA DO REGISTO SEDIMENTAR NA PLATAFORMA PORTUGUESA – VARIAÇÕES ESPACIAIS E TEMPORAIS

GEOQUÍMICA DO REGISTO SEDIMENTAR NA PLATAFORMA PORTUGUESA – VARIAÇÕES ESPACIAIS E TEMPORAIS

Maria Fátima Araújo¹, António Monge Soares¹ e João Alveirinho Dias²

Neste trabalho estudaram-se sondagens colhidas nos depósitos de sedimentos finos da plataforma continental adjacente aos rios Douro, Tejo e Guadiana, tendo como objectivo identificar as características específicas destas grandes bacias ibéricas, bem como as variações das fontes dos sedimentos depositados durante o Holocénico. Assim, determinaram-se os teores em elementos maiores, menores e traço em níveis seleccionados das sondagens por espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias. A geocronologia foi estabelecida através da determinação do ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs e da datação pelo ¹⁴C.

Os resultados obtidos permitiram determinar os perfis da distribuição vertical dos elementos com origem litogénica, biogénica e antrópica. Estabeleceram-se padrões da evolução temporal da contaminação antrópica em metais pesados para cada uma das bacias, relacionando-os com diferentes actividades humanas (e.g. efluentes domésticos, exploração mineira, agrícolas) desenvolvidas ao longo de vários séculos. Contudo, e apesar das diferenças nas características litológicas de cada uma das bacias, e das contribuições antrópicas diversas, produzindo níveis de contaminação muito diferentes, os valores do fundo regional em metais pesados (Cu, Zn e Pb) são muito semelhantes para as três regiões da plataforma, variando entre: 18 e 21, 60 e 70, e 23 e 34 mg/kg para o Cu, Zn e Pb, respectivamente.

Palavras Chave: Geoquímica, Sedimentos, Contaminação antrópica, Zona costeira ibérica,

ABSTRACT

Three sediment cores were collected at the muddy deposits extending along the Portuguese shelf adjacent to Douro, Tagus and Guadiana estuaries, to assess the influence of these large Iberian rivers on the coastal marine environment. The elemental composition (major, minor and trace elements) was determined in selected fractions of the sampled cores, by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The geochronological framework was established using the radionuclides ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs and ¹⁴C dating. The downcore variation profiles on the lithogenic, biogenic and anthropogenic elements were compared aiming at the identification of particular specificities associated to each drainage basin, and on the evaluation on the sediments sources during the Holocene. Temporal evolutionary patterns on the heavy metal anthropogenic contamination were estimated for each of the drainage basins, as well as their relation with different human activities (e.g. domestic effluents, mining exploitation, and agriculture) developed during the last centuries. It is worth to note that despite the remarkable differences either on the lithology or in the anthropogenic activities, which have caused different types and levels of contamination on the drainage basins, the metal (Cu, Zn and Pb) regional background is similar for the three areas of the shelf, varying between: 18 and 21, 60 and 70, 23 and 34 mg/kg for Cu, Zn and Pb, respectively.

1 Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2695-066 Bobadela, Portugal

2 CIMA, Universidade do Algarve, Edifício 7, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal.
(faraújo@ctn.ist.utl.pt; amsoares@ctn.ist.utl.pt; jdias@ualg.pt)

Keywords: Geochemistry, Sediments, Anthropogenic contamination, Iberian coastal Area.

INTRODUÇÃO

O registo sedimentar Holocénico depositado em ambientes de transição, nomeadamente em estuários e lagunas, bem como na plataforma continental adjacente, apresenta características únicas que permitem a reconstrução paleoambiental destes sistemas. A determinação das variações na distribuição espacial e temporal dos parâmetros texturais, químicos e isotópicos contribuem para a identificação de eventos paleoambientais, designadamente no que se refere a mudanças climáticas a diferentes escalas temporais, sendo muitas vezes, também, indicativas de impactes das actividades antrópicas diversificadas.

Nas regiões costeiras, em particular nas que se caracterizam por elevadas taxas de deposição sedimentar, como as adjacentes a grandes estuários, onde, em geral, desde há séculos se verificam elevadas concentrações de populações humanas, a parte superior da coluna sedimentar está, com frequência, enriquecida em metais. De uma forma geral, o material sedimentar é constituído por elementos litogénicos tipicamente de origem continental que dependem sobretudo da litologia da região (Al, Si, K, Ti, Mn, Fe, Rb, Zr, ETR- elementos terras raras), aos quais se podem adicionar metais pesados (e.g. Ni, Cr, Cu, Zn, As, Pb) produzidos por actividades antrópicas e, ainda, outros elementos químicos que podem ter origem marinha (e.g. Ca, Sr, S, Cl, Br). Contudo, a sua distribuição relativa depende das variações das diferentes contribuições durante a evolução e do sistema, também, da granulometria e mineralogia das partículas sedimentares. Assim, teores elevados de Si encontram-se normalmente associados a uma componente grosseira detritica, essencialmente quartzica. Por outro lado, teores mais elevados de Al estão em geral relacionados com a predominância de fracções mais finas, as quais por sua vez “controlam” a distribuição dos elementos vestigiais, nos quais se incluem os metais pesados. A presença de bioclastos de origem marinha conduz, em geral, a teores elevados em Ca (e Sr) os quais provocam uma “diluição” da componente litogénica com origem continental e, também, dos associados a actividades antrópicas (ARAÚJO *et al.*, 2002). Para além destes, existe ainda uma componente significativa de matéria orgânica nos sedimentos depositados em ambientes costeiros. A composição dessa matéria orgânica é muito variável, dependendo da sua origem,

nomeadamente: restos de plantas terrestres transportadas e de organismos marinhos. Neste caso, os perfis de variação dos teores em C e N (ou da razão C/N), bem como das suas razões isotópicas, permitem inferir sobre a variação dos aportes continentais e marinhos na sequência sedimentar e, conseqüentemente, estabelecer unidades estratigráficas que permitem a reconstrução das alterações ambientais que ocorreram durante o processo de deposição (BURDLOFF *et al.*, 2008). Num trabalho anterior (ARAÚJO & DIAS, 2013) sobre a geoquímica elementar de sedimentos de superfície recolhidos nos depósitos de sedimentos finos da plataforma continental adjacente aos maiores rios portugueses (Minho, Douro, Tejo e Guadiana), verificou-se que os padrões de distribuição elementar para a cobertura sedimentar são, no caso dos rios Minho e Douro (região Norte – Minho-Galiza), semelhantes aos valores publicados para sedimentos não poluídos, enquanto que os sedimentos da plataforma adjacente aos rios Tejo (região centro) e Guadiana (região sul) se encontram enriquecidos em Cu, Zn e Pb, e, também, em Cr no caso do último, estando relacionados com actividades humanas, nomeadamente com efluentes domésticos e industriais, no caso do Tejo, e com a longa e intensa exploração mineira na Faixa Piritosa Ibérica, no caso da plataforma adjacente ao Guadiana. Neste trabalho, foram estudados testemunhos verticais de sedimentos (*cores*) com comprimentos semelhantes (~3 m) recolhidos nos depósitos de sedimentos finos da plataforma continental adjacente aos rios Douro, Tejo e Guadiana, a batimetrias comparáveis (70 – 90 m). Pretendemos, desta forma, estabelecer o início, a extensão, bem como a evolução nos níveis de poluição resultante de actividades antrópicas, em particular nas bacias do Tejo e do Guadiana.

Assim, determinaram-se os teores em elementos maiores, menores e traço, associados às componentes litogénicas, biogénicas e antrópicas do material sedimentar, em níveis seleccionados dos testemunhos. De forma a podermos associar variações nos parâmetros geoquímicos medidos a períodos específicos foi estabelecida uma geocronologia através da determinação do ^{210}Pb , ^{137}Cs e datação por ^{14}C

Os resultados obtidos dos teores de alguns metais pesados incluindo os associados a actividades antrópicas, designadamente minerações, (i.e. Mn, Fe, Cr, Cu, Zn e Pb) permitiram caracterizar a origem, bem como fazer uma avaliação do início e evolução do nível de contaminação para as várias regiões da plataforma, tendo-se obtido também os valores (não contaminados) do fundo geoquímico regional.

MATERIAL E MÉTODOS

ENQUADRAMENTO REGIONAL

Os principais rios portugueses Douro, Tejo e Guadiana, nascem em Espanha e desaguam no Oceano Atlântico, estabelecendo todos em diferentes regiões uma parte da fronteira entre Portugal e Espanha. As suas bacias drenam regiões com características muito distintas (incluindo a litologia, o clima, e as actividades antrópicas). As descargas dos rios Douro, Tejo e Guadiana são, de longe, as mais importantes na zona costeira portuguesa. Os seus caudais de escoamento são fortemente contrastantes e os estuários estão sujeitos a condições muito diversas de agitação marítima (ARAÚJO & DIAS, 2013). Na plataforma média adjacente às desembocaduras destes rios localizam-se depósitos de sedimentos lodosos (Figura 1). O depósito do Douro estende-se para NW, sendo a sua localização resultante da geomorfologia nesta zona da plataforma, onde ocorre uma barreira de afloramentos rochosos que condicionam a deposição sedimentar, e do hidrodinamismo na região que favorece o transporte sedimentar para Norte. Os valores elevados de taxas de sedimentação publicados em trabalhos anteriores (BURDLOFF *et al.*, 2008, CORREDEIRA *et al.*, 2009, DRAGO *et al.*, 1999, JOUANNEAU *et al.*, 2002), variando entre 0,41 até 0,5 cm/ano atestam o grande abastecimento sedimentar na região. O depósito do Tejo, localizado mais a sul, é estreito e localiza-se numa região onde existem vários canhões submarinos que intersectam a plataforma externa. Esta região é mais protegida e os sedimentos finos exportados pelo rio estendem-se ao longo de uma grande região da plataforma (PAIVA *et al.*, 1997). Os valores das taxas de sedimentação nesta zona da plataforma publicadas em JOUANNEAU *et al.* (1998) oscilam entre 0,16 e 0,22 cm/ano. Os sedimentos exportados pelo Guadiana e a deriva litoral estão na origem da extensa faixa de sedimentos finos que se estende ao longo da plataforma média no norte do Golfo de Cádiz (DIAS *et al.*, 2004, GONZALEZ *et al.*, 2004). Nesta região, foram calculadas taxas de acumulação mais baixas, de cerca de 0,12 – 0,13 cm/ano (BURDLOFF *et al.*, 2008).

AMOSTRAGEM

Os testemunhos sedimentares foram recolhidos durante diferentes campanhas oceanográficas com cores de gravidade: KSGX 57 (41° 14' 33''N - 9° 01' 44''W), batimetria 97m, comprimento 270 cm, Julho 1998;

e MD 992332 (38° 33' 05''N - 9° 22' W) batimetria 91m, comprimento 303 cm, Setembro 1999; e com um *vibrocorer* CRIDA 05 (37° 1' 54''N - 7° 20' 44''W) batimetria 72m, comprimento 351 cm, Abril 2002, nos depósitos de sedimentos finos adjacentes aos estuários dos rios Douro, Tejo e Guadiana, respectivamente.

A amostragem foi feita com espaçamentos de 1 cm para os testemunhos KSGX 57 e MD 992332 e para os primeiros 50 cm do CRIDA 05, e para este último, também de 2 em 2 cm para os níveis abaixo. As alíquotas foram guardadas em sacos de plástico e congeladas para o posterior estudo analítico (análise química elementar, isotópica e de datação).

Antes da preparação para análise química, as secções seleccionadas (sedimentos finos) foram liofilizadas, tendo sido também determinado o teor de água. Foram escolhidas 105 amostras de sedimentos finos, 33 no testemunho do Douro, 36 na do Tejo e igual número na do Guadiana. As amostras distribuíam-se ao longo dos testemunhos, com espaçamento de cerca de 1, 5 e 10 cm, dependendo da profundidade. Assim, um espaçamento de 1 cm até cerca de 10 – 20 cm, de 5 cm até 100cm, e de 10 cm na região mais profunda.

ANÁLISE ELEMENTAR

Os elementos maiores, menores e traço (incluindo metais pesados) foram determinados nos sedimentos dos níveis seleccionados ao longo das 3 sondagens, por espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias. No total foram medidos os teores dos seguintes elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb. A preparação das amostras para análise, bem como todos os detalhes sobre os equipamentos utilizados, condições de análise e determinações quantitativas encontram-se descritos em trabalhos anteriores (ARAÚJO *et al.*, 2002, ARAÚJO & DIAS, 2013).

GEOCRONOLOGIA

As taxas de acumulação dos sedimentos depositados foram determinadas a partir das medições da actividade do ^{210}Pb , por espectrometria gama, usando um detector de Ge hiperpuro, de alta resolução (EGSP 2200-25-R, EURYSIS Mesures). A actividade do ^{210}Pb foi determinada através da energia de decaimento gama a 46,5 keV, nas secções mais superficiais das sondagens (primeiros 30 – 50 cm), utilizando amostras secas de sedimento colocadas em caixas de Petri. A utilização do radionuclídeo natural ^{210}Pb ($t_{1/2}=22,3$ anos) é um



Figura 1- Mapa com a localização das bacias hidrográficas dos rios Minho, Douro, Tejo e Guadiana e depósitos adjacentes aos estuários (ARAÚJO & DIAS, 2013).

método bem estabelecido para determinar as velocidades de acumulação de sedimentos marinhos para os últimos 100 – 200 anos (NITTROUER *et al.*, 1979). O excesso de ^{210}Pb foi calculado a partir da actividade do ^{210}Po , após subtracção da actividade do ^{226}Ra , de acordo com a metodologia descrita em JOUANNEAU *et al.* (2002).

A datação por radiocarbono de alguns níveis seleccionados da coluna sedimentar foi realizada em foraminíferos bentónicos utilizando AMS (accelerator mass spectrometry) e, também, na matéria orgânica sedimentar por espectrometria de cintilação líquida. Os valores obtidos para níveis profundos das sondagens - 570±80 BP (139cm, Douro); 3570±100 BP (285 cm, Tejo) e 10400±70 BP (351 cm, Guadiana) - são também, de alguma forma, indicativos dos diferentes períodos de deposição de cada uma das sequências sedimentares (BURDLOFF *et al.*, 2008).

NORMALIZAÇÃO GEOQUÍMICA – FACTORES DE ENRIQUECIMENTO

A determinação do fundo geoquímico regional é fundamental para avaliar eventuais influências antrópicas nos teores de metais em sedimentos. Com efeito, os teores “naturais” de metais pesados em sedimentos dependem de vários factores. Para além da litologia e da presença de minerações, a distribuição granulométrica é um factor dominante dado que as fracções mais finas de sedimentos se encontram enriquecidas em metais. Assim, para se poderem estabelecer valores de fundo de forma a avaliar a origem dos elementos metálicos presentes no sedimentos e, principalmente, para se poder determinar a presença e os níveis de contaminação, têm de ser utilizados métodos de normalização geoquímica. Podem ser utilizados vários métodos, tais como a comparação com valores globais de sedimentos finos não contaminados publicados na literatura, designadamente o *Average Shale* (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984) ou o *World Surface Rock* (MARTIN & MEYBECK, 1979), ou, então, determinar as concentrações de sedimentos não contaminados através da evolução dos perfis de distribuição dos metais em sedimentos de profundidade depositados em épocas pré-industriais.

Neste trabalho, o fundo regional foi calculado através da composição média dos sedimentos não contaminados, medida nas camadas mais profundas de cada um dos testemunhos. Nos testemunhos do Tejo e do Guadiana os teores em metais pesados eram praticamente constantes, desde a base até cerca dos 30 cm de profundidade, verificando-se um aumento significativo na região acima.

No caso do Douro os teores em metais pesados eram bastante semelhantes ao longo de todo o testemunho.

Para a determinação dos níveis de contaminação metálica foram calculados, para cada um dos testemunhos, factores de enriquecimento (FE) utilizando o Al como elemento conservativo, de acordo com a seguinte fórmula: $FE = (\text{Metal}/\text{Al})_{\text{amostra}} / (\text{Metal}/\text{Al})_{\text{fundo regional}}$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sedimentos superficiais depositados nos depósitos lodosos adjacentes aos grandes estuários do Douro, Tejo e Guadiana, têm composições químicas distintas, sendo o resultado da litologia e características das bacias drenantes, das actividades antrópicas específicas, incluindo actividades domésticas, industriais e mineiras, bem como da distribuição granulométrica, do clima e das diferentes condições oceanográficas e geomorfológicas na plataforma em causa (ARAÚJO *et al.*, 2013).

A fim de podermos avaliar a influência das bacias de drenagem e a evolução dos diferentes factores de origem antrópica que caracterizam cada uma das bacias hidrográficas, comparámos os perfis de distribuição vertical para as várias sondagens de alguns dos elementos químicos associados, em geral, a origens diferentes: continental (Al, Si, Mn, Fe); continental/marinha (Ca); influências antrópicas, no caso dos metais pesados (Cu, Zn e Pb).

DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR – DETERMINAÇÃO DO FUNDO REGIONAL

Os perfis de distribuição vertical de elementos químicos que têm origem litogénica (Al, Si) e/ou biogénica (Ca) estão apresentados na Figura 2. No que diz respeito ao testemunho do Douro, verifica-se que, de uma forma geral, até cerca dos 160 cm, ocorrem as concentrações mais baixas de Al, acompanhadas pelos valores mais elevados de Si, sendo os teores de Ca em geral baixos e pouco variáveis (~2%). Na secção mais profunda, abaixo dos 160 cm, ocorrem concentrações muito elevadas de Ca (até aos 12%) e valores muito mais baixos em Al e Si. A estes valores elevados de Ca correspondem teores também elevados (10 a 30%) de carbonatos, o que acontece devido à presença de bioclastos marinhos, que proporcionalmente reduzem a expressividade das outras componentes do sedimento. Com efeito, BURDLOFF *et al.* (2008), num estudo focado sobre as fontes da matéria orgânica na plataforma continental, identificam para esta sondagem um período em que terá ocorrido um grande

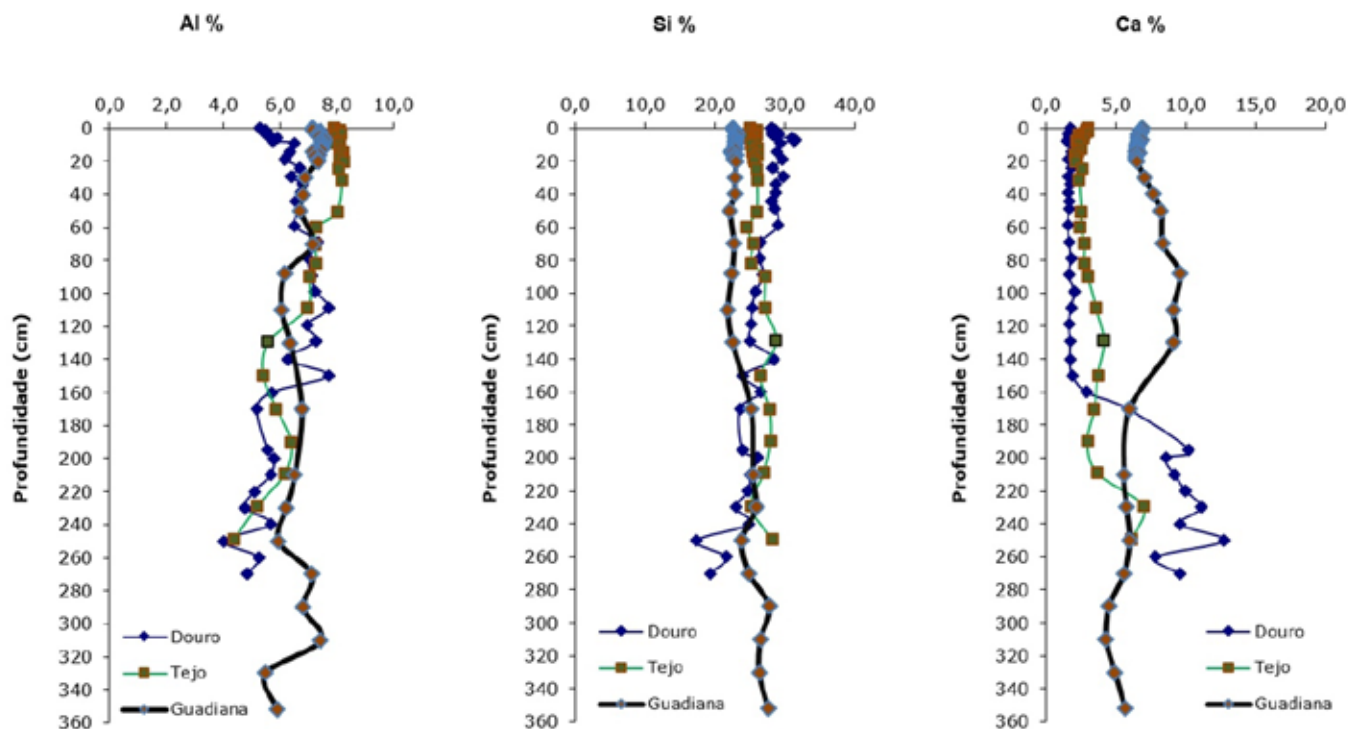


Figura 2 – Distribuição vertical dos teores em elementos químicos (Al, Si e Ca) medidos nas sondagens do Douro, Tejo e Guadiana.

aumento de materiais de origem marinha em simultâneo com teores muito mais elevados de carbonatos (10 a 30%) e também da percentagem de fracção grosseira. O limite superior desta camada (495 – 677 cal BP) pode ser associado ao Pequeno Ótimo Climático durante o qual terá ocorrido um fraco fornecimento continental para a plataforma o qual foi alterado a partir da Pequena Idade do Gelo (séculos XV a XIX). Os teores de Al e Si estão directamente correlacionados nos testemunhos do Tejo e do Guadiana (sedimentos mais finos), verificando-se neste último caso percentagens muito mais elevadas de Ca, ao longo de todo o testemunho, possivelmente devido às condições oceanográficas e ao clima, que favorecem a formação/conservação de bioclastos.

Os perfis de distribuição dos teores em Mn e Fe (Figura 3) apresentam comportamentos semelhantes. Na secção mais superficial da cobertura sedimentar (cerca dos 30 – 40 cm) os valores mais baixos foram medidos nos sedimentos do testemunho do Douro, tendo os mais elevados sido determinados no testemunho do Guadiana, o que, provavelmente, está relacionado com as minerações e a exploração mineira na Faixa Piritosa Ibérica.

No caso dos elementos Cu, Zn e Pb, que enriquecem, muitas vezes, os sedimentos devido à acção do Homem, a distribuição vertical (Figura 4) indica que na secção mais superficial (cerca dos 30 – 40 cm), estes elementos estão presentes em teores bastante mais elevados nos testemunhos do Tejo e do Guadiana. Aparentemente, os valores mais elevados medidos nos sedimentos mais superficiais, no caso da plataforma adjacente ao Guadiana, devem-se às actividades mineiras que provocaram uma degradação ambiental na área (ÁLVAREZ-VALERO *et al.*, 2008, DELGADO *et al.*, 2011, PALMA *et al.*, 2014) e, podem relacionar-se, em particular, com o reinício da exploração pelos ingleses, da mina de São Domingos, em meados do século XIX (CORREDEIRA *et al.*, 2008). No caso do Tejo, a ocorrência de valores elevados destes metais pesados está, muito provavelmente, relacionada com as actividades domésticas, incluindo efluentes e produtos derivados do tráfego intenso (utilização de gasolina com Pb, pelo menos até à década de 80 do século passado) na zona do estuário, além da industrialização iniciada nos finais do século XIX e que sofreu um desenvolvimento enorme nas décadas seguintes (CAÇADOR *et al.*, 2000, DUARTE *et al.*, 2010, MARTINS *et al.*,

2012, MIL-HOMENS *et al.*, 2006, PAIVA *et al.*, 1998).

Em relação ao depósito do Douro, os valores baixos em metais pesados determinados nos sedimentos superficiais da plataforma, indicam claramente que a contaminação estuarina não é detectada na plataforma (ARAÚJO & DIAS, 2013). Para além disso, num estudo geoquímico de testemunhos curtos, com cerca de 12 a 14 cm de comprimento (ARAÚJO *et al.*, 2002), também não foi possível detectar nenhum sinal de poluição. Os resultados obtidos neste trabalho confirmam a ausência de contaminação mesmo para profundidades muito maiores, muito provavelmente devido às condições oceanográficas particulares nessa zona (tempestades que coincidem com condições de *downwelling*) e que conduzem a uma elevada remobilização e ressuspensão dos sedimentos finos (DIAS *et al.*, 2002).

Contudo, apesar da relativa variabilidade aludida (relacionada com a origem, influências diversas e factores condicionantes dos sedimentos depositados), e embora os perfis de distribuição vertical dos elementos medidos sejam diversos, é de referir que, os teores em Cu, Zn e Pb a partir dos 40 cm de profundidade são muito semelhantes: entre 18 e 21 mg/kg para o Cu; 64 e 70 para o Zn e 23 e 34 para o Pb (Tabela 1), e de uma forma geral inferiores ao do *Average Shale* ou *World Surface Rock*.

FACTORES DE ENRIQUECIMENTO

De forma a avaliarmos os níveis e padrões de evolução nos níveis de contaminação para os vários testemunhos e corrigindo eventuais variações devido a diferenças na distribuição granulométrica, foram calculados os FE em Cu, Zn e Pb (Figura 5), com base nos valores de fundo regional medidos e, considerando, o Al como o elemento conservativo (Tabela I).

Os perfis de distribuição mostram claramente que, no Douro, não existem variações significativas e que,

Tabela I – Valores do fundo geoquímico regional (Al, Cu, Zn e Pb) na plataforma

Elemento	Douro	Tejo	Guadiana
Al (%)	6,2	5,9	6,5
Cu (mg/kg)	18	15	21
Zn (mg/kg)	70	60	64
Pb (mg/kg)	34	27	23

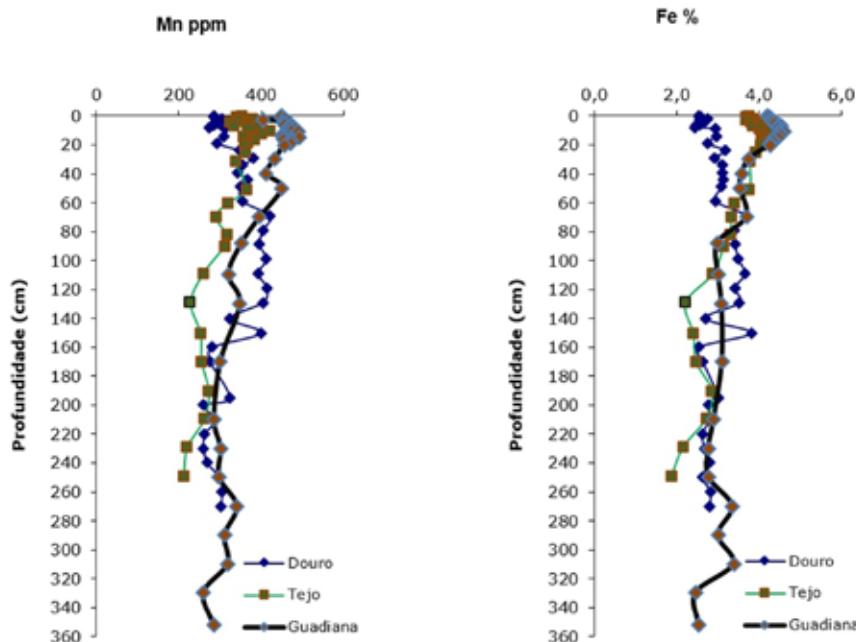


Figura 3 – Distribuição vertical dos teores em elementos químicos (Mn e Fe) medidos nas sondagens do Douro, Tejo e Guadiana.

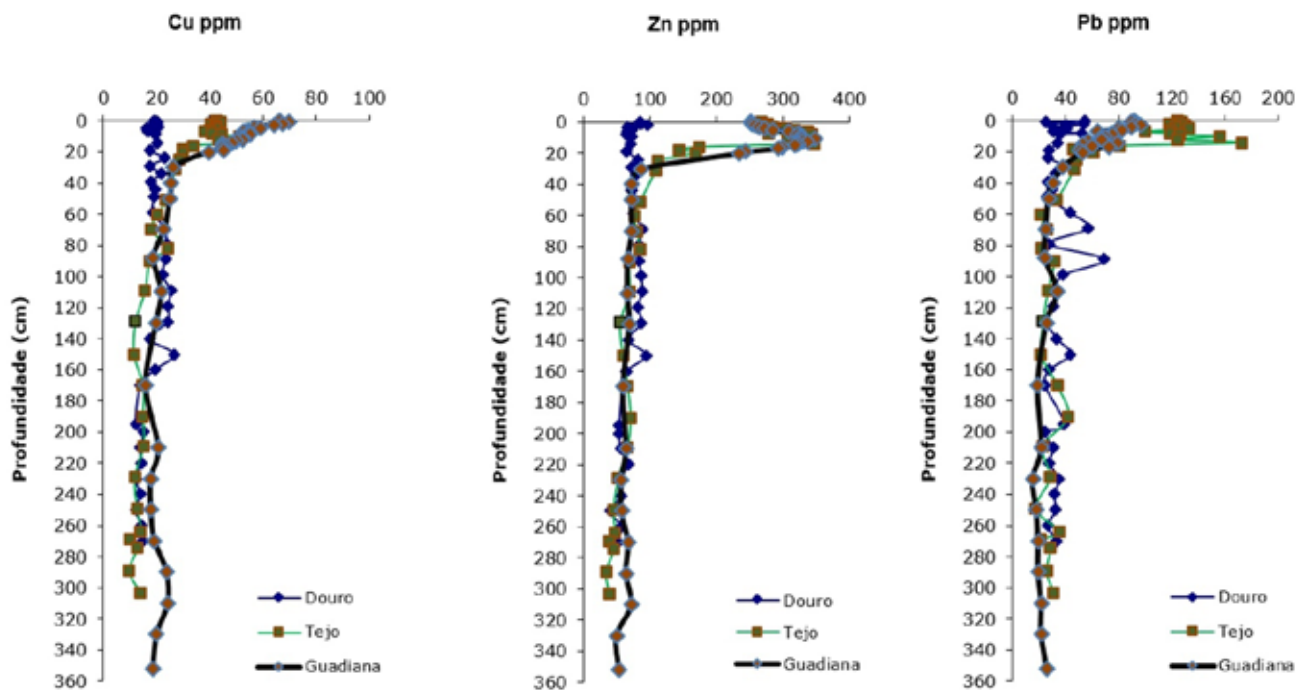


Figura 4 – Distribuição vertical dos teores em elementos químicos (Cu, Zn e Pb) medidos nas sondagens do Douro, Tejo e Guadiana.

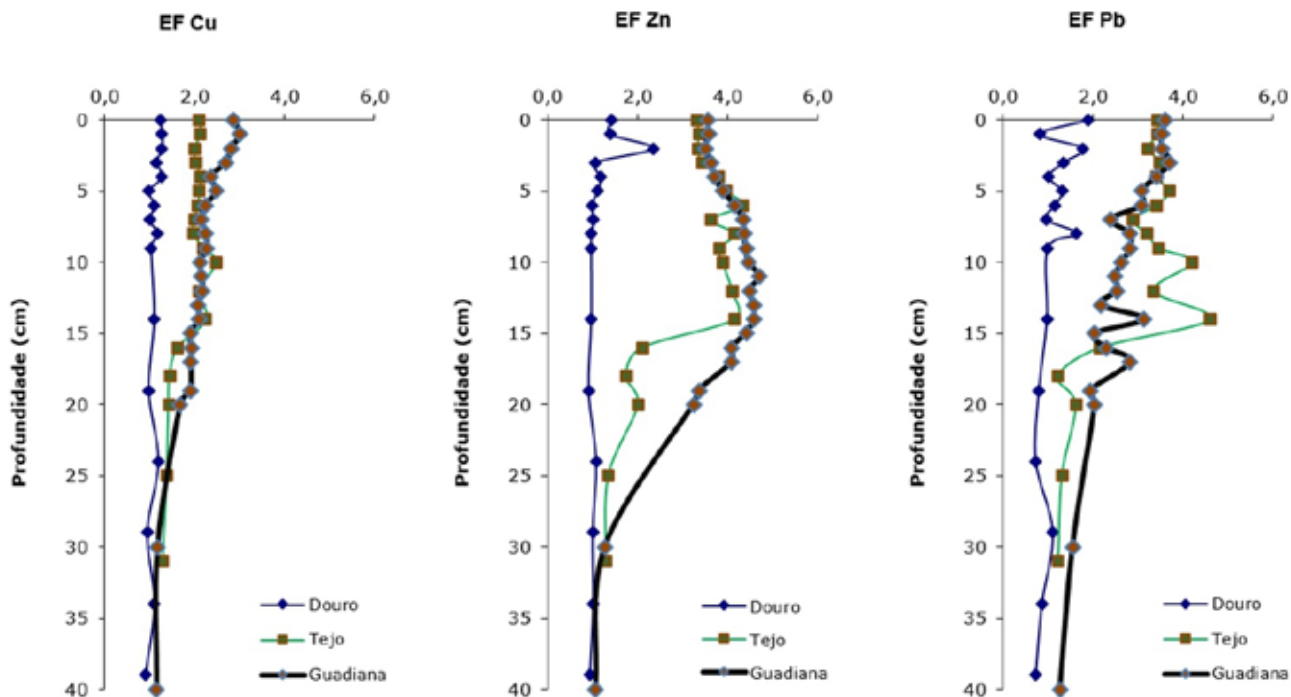


Figura 5 – Factores de Enriquecimento em Cu, Zn e Pb calculados nas sondagens do Douro, Tejo e Guadiana.

no Tejo e Guadiana, os sedimentos estão ligeiramente enriquecidos em Cu (FE atingem 2 e 3, respectivamente) e, principalmente, em Zn e também em Pb (atingindo FE >4). É de notar que, no Guadiana, que apresenta os valores mais enriquecidos em Zn, se observa um decréscimo gradual da superfície até cerca dos 25-30 cm, a partir dos quais os valores se mantêm. No caso do Tejo, o comportamento é diferente: os valores de fundo regional são atingidos por volta dos 20 a 25 cm, mas quer no caso do Zn, como no do Pb, os valores oscilam, mas são bastante elevados até cerca dos 14 cm, a partir dos quais se dá uma diminuição bastante acentuada para valores próximos do fundo geoquímico. O Pb, encontra-se particularmente enriquecido no Tejo, apresentando alguns picos mais intensos em profundidade, com valores máximos aos 10 e 14 cm (FE>4).

No que se refere ao testemunho do Tejo e tendo em conta as taxas de sedimentação, é de ressaltar que os maiores níveis de poluição terão ocorrido, muito provavelmente, entre as décadas de 50 e 70 do século XX, o que corresponde a um aumento de população na zona de Lisboa, ao período de emergência da sociedade de consumo, acompanhado por um acentuado crescimento do parque automóvel, e à laboração de inúmeras indústrias na margem sul do estuário do Tejo, nomeadamente de adubos e pesticidas, químicas e farmacêuticas, curtumes e metalúrgicas. Para além disso, o tráfego urbano e a utilização de aditivos de Pb na gasolina constituem, seguramente, um factor determinante nos valores mais elevados. A diminuição dos níveis de contaminação acima dos 7 cm corresponde certamente a uma sensibilização e tomada de consciência por questões ambientais, que conduziu à implementação de medidas governamentais que visavam um maior controle dos efluentes, à construção de ETAR's e à utilização da gasolina sem Pb.

Na plataforma do Guadiana os elevados factores de enriquecimento em metais estão certamente relacionados com actividades antrópicas mas, neste caso, as associadas à exploração mineira na Faixa Piritosa Ibérica. Os sinais de contaminação na plataforma podem relacionar-se com reactivação da exploração mineira durante o século XIX (em particular S. Domingos, em Portugal, e Las Herrerías, Cabezas del Pasto, Santa Catalina, La Isabel, Lagunazo e El Toro, em Espanha), após a construção dos portos fluviais do Pomarão e de La Laja e da ferrovia que os ligava às Minas de S. Domingos, Las Herrerías e Cabezas del Pasto.

CONCLUSÕES

Os sedimentos superficiais depositados nos depósitos lodosos localizados na plataforma adjacente aos grandes rios ibéricos Douro, Tejo e Guadiana apresentam composições diversas relacionadas com a litologia das bacias hidrográficas, das actividades antrópicas, e ainda das condições oceanográficas e geomorfológicas. A bacia hidrográfica do Douro apresenta uma elevada densidade populacional e actividades agrícolas intensas. O curso inferior do rio Douro corre num vale extremamente encaixado, e está sujeito a grandes cheias. Os sedimentos fluviais enriquecidos em metais pesados são exportados para a plataforma mas as condições oceanográficas, muito energéticas, redistribuem e dispersam rapidamente estes elementos. O Tejo esteve sujeito, muito provavelmente, a mais extensas e diversificadas actividades antrópicas. Contudo, é um rio de planície, não encaixado, e desagua na realidade num corpo hídrico interior, o Mar da Palha, que está ligado ao oceano pelo “gargalo do Tejo”. Possivelmente, a maior parte da contaminação fica retida no Mar da Palha (e nos mouchões do Tejo), sendo contudo alguma parte da contaminação exportada para a plataforma durante as cheias. O Guadiana é encaixado e até muito recentemente esteve sujeito a cheias muito violentas. A contaminação (principalmente das minas) acumular-se-ia no estuário mas, quando ocorria uma grande cheia, toda essa contaminação seria exportada para a plataforma.

É ainda de referir que, embora o sinal antrópico acumulado no registo sedimentar seja significativo (no caso dos testemunhos do Tejo e Guadiana) e indicativo de actividades Humanas de natureza diversa, ocorrendo em diferentes períodos, verificou-se que os valores de fundo geoquímico são muito semelhantes para as diferentes regiões da plataforma.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio das equipas que participaram nas campanhas oceanográficas em que foram efectuadas as colheitas, nomeadamente no âmbito dos projectos IMAGES, OMEX e CRIDA. Agradecem também o apoio concedido pela organização do III Encontro BRASPOR, que teve lugar entre 22 a 24 de Julho de 2013, em Ponte de Lima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVAREZ-VALERO; A.M.; PEREZ-LOPEZ; R.; MATOS; J.; CAPITAN; M.A.; NIETO; J.M.; SAEZ; R.; DELGADO; J. & CARABALLO; M. 2008. Potential environmental impact at Sao Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt; SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*; **55** (8): 1797-1809.
- ARAÚJO; M.F. & DIAS J.M.A. 2013. Avaliação de impactes antrópicos na zona costeira portuguesa. In: RODRIGUES ; M. AC.; PEREIRA; S.D. & BERGAMASCHI; S. (Eds) *Interações Homem – Meio nas zonas costeiras Brasil/Portugal*. Rio de Janeiro: Corbá Editora Artes Gráficas Ltda. p. 43-53.
- 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**: 277-297.
- BURDLOFF; D.; ARAÚJO; M.F.; JOUANNEAU; J.-M.; MENDES; I.; SOARES; A.M.M. & DIAS; J.M.A. 2008. Organic carbon sources to the Northern and Southwestern Portuguese shelf sediments. *Applied Geochemistry*; **23**: 2857-2870.
- CAÇADOR; I.; VALE C. & CATARINO; F. 2000. Seasonal variation of Zn; Ph; 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.
- 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.
- CORREDEIRA; C.; ARAÚJO; M.F.; GOUVEIA; A. & JOUANNEAU; J.M. 2009. Sediments of Galician Continental Shelf: elemental composition and accumulation rates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*; **281**: 265-268.
- DELGADO; J.; BARBA-BRIOSO C.; NIETO J.M. & BOSKI; T. 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes; SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Science of the Total Environment*; **409** (19): 3666 – 3679.
- DIAS; J.; GONZALEZ; R. & FERREIRA; O. 2004. Natural versus anthropic causes in variations of sand export from river basins: an example from the Guadiana river mouth (Southwestern Iberia). *Polish Geological Institute Special Papers*; **11**: 95-102.
- DIAS; J.; JOUANNEAU; J.-M.; GONZALEZ; R.; ARAÚJO; F.; DRAGO; T.; GARCIA; C.; OLIVEIRA; A.; RODRIGUES; A.; VITORINO; F. & WEBER; O. 2002. Present day sedimentary processes in the northern Iberian shelf. *Progress in Oceanography*; **52**: 249-259.
- DRAGO; T.; ARAÚJO; M.F.; VALÉRIO; P.; WEBER; O. & JOUANNEAU; J.-M. 1999. Geomorphological control of fine sedimentation on the northern portuguese shelf. *Boletim Inst. Esp. Oceanogr.* **15**: 111-122.
- DUARTE; B.; CAETANO; M.; ALMEIDA; P.R.; VALE; C. & CAÇADOR; I. 2010. Accumulation and biological cycling of heavy metal in four salt marsh species; from Tagus estuary (Portugal). *Environmental Pollution*; **158** (5): 1661 – 1668.
- GONZALEZ; R. ARAÚJO; M.F.; BURDLOFF; D.; CACHÃO; M.; CASCALHO; C.; CORREDEIRA; C.; DIAS; J.M.A.; FRADIQUE; C.; FERREIRA; J.; GOMES; C.; MACHADO; A.; MENDES; I. & ROCHA; F. 2007. Sediment and pollutant transport in the Northern Gulf of Cadiz: A multi-proxy approach. *Journal of Marine Systems*; **68**: 1-23.
- JOUANNEAU; J.-M.; GARCIA; C.; OLIVEIRA; A.; RODRIGUES; A.; DIAS; J.M.A. & WEBER; O. 1998. Dispersal and deposition of suspended sediment on the shelf off the Tagus and Sado estuaries; S.W. Portugal. *Progress in Oceanography*; **42**: 233-257.
- JOUANNEAU; J.-M.; WEBER; O.; DRAGO; T.; RODRIGUES; A.; OLIVEIRA; A.;

- VITORINO; J.; DIAS; J.M.A.; GARCIA; C. SCHMIDT; S. & REYSS; J.L. 2002. Recent sedimentation and sedimentary budgets on the western Iberian shelf. *Progress in Oceanography*; **52**: 261-275.
- MARTIN J.M. & MEYBECK M. 1979. Elemental mass balance of materials carried by major world rivers. *Marine Chemistry*; **7**: 173-206.
- MARTINS R.; AZEVEDO M.R.; MAMEDE; R.; SOUSA; B.; FREITAS; R.; ROCHA F.; QUINTINO V. & RODRIGUES; A.M. 2012. Sedimentary and geochemical characterization and provenance of the Portuguese continental shelf soft-bottom sediments. *Journal of Marine Systems*; **91**: 41–52.
- MIL-HOMENS; M.; STEVENS; R.L.; ABRANTES & CATO; I. 2006. Heavy metal assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Continental Shelf Research*; **26**: 1184–1205.
- NITTROUER; C. A.; STERNBERG; R. W.; CARPENTER; R. & BENNETT; J. T. 1979. The use of Pb-210 geochronology as a sedimentological tool: application to the Washington continental shelf. *Marine Geology*; **31**: 297–316.
- PAIVA; P.; JOUANNEAU; J.-M.; ARAÚJO; F.; WEBER; O.; RODRIGUES; A. & DIAS; J.M.A. 1997. Elemental distribution in a sedimentary deposit on the shelf off the Tagus estuary (Portugal). *Water, Air and Soil Pollution*; **99**: 507-514.
- PALMA; P.; LEDO; L.; SOARES; S.; BAROBOSA; I.R. & ALVARENGA; P. 2014. Integrated environmental assessment of freshwater sediments: a chemical and ecotoxicological approach at the Alqueva reservoir. *Environmental Geochemistry and Health*; **36** (2): 209 – 223.
- SALOMONS; W. & FÖRSTNER; U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag press. 349 p.

