

FLUXOS DE CO₂ NA INTERFACE AR-ÁGUA NUM SISTEMA ESTUARINO PORTUGUÊS E ZONA COSTEIRA ADJACENTE

Ana Paula Eugénio de Oliveira

Orientador: **Doutor Ramiro de Jesus Neves** Co-orientador: **Doutora Maria da Graça Reis Cabeçadas**

Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia do Ambiente

Qualificação atribuída pelo Júri: Aprovada com Muito Bom com Distinção

Presidente do Júri: Presidente do Conselho Científico do IST **Vogais do Júri**:

- Doutor THOMAS ÁNGEL DEL VALLS CASILLAS, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade de Cádiz, Espanha; Relator

- Doutor PEDRO MANUEL DA SILVA DUARTE, Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Fernando Pessoa; Relator

- Doutor RAMIRO JOAQUIM DE JESUS NEVES, Professor Associado do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa; Orientador Científico

- Doutora MARIA DA GRAÇA REIS CABEÇADAS, Investigadora Principal do Instituto de Investigação das Pescas e do Mar; Co-Orientadora Científica

- Doutor TIAGO MORAIS DELGADO DOMINGOS, Professor Auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

- Doutor MARCOS DUARTE MATEUS, Investigador Auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Resumo

O estuário do Tejo e plataforma adjacente funcionam como fontes de CO_2 para a atmosfera, ainda que as emissões tenham diminuído de 1999 a 2007, possivelmente devido à progressiva diminuição de cargas de matéria orgânica e nutrientes introduzidas no estuário. Estas emissões de CO_2 são atribuídas essencialmente à heterotrofia do sistema, e apresentam variabilidade espacial e temporal marcada. A variabilidade do CO_2 no estuário deve-se em grande parte a mecanismos de mineralização, dissolução/precipitação de $CaCO_3$, fotossíntese e respiração. Numa escala semidiurna a variabilidade é atribuída essencialmente à advecção da maré e à mistura de massas de água. Na plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado processos biológicos e temperatura regulam a variabilidade do CO_2 , embora a hidrodinâmica da pluma estuarina do Tejo também tenha um papel preponderante, em particular no Inverno.

Os resultados apresentados neste trabalho revelam que, em média, entram anualmente no estuário do Tejo cerca de 0.27 Tg C sendo exportados 0.48 Tg C, dos quais 77% vão para a zona costeira adjacente e 23% para a atmosfera.

Resultados da aplicação de um modelo numérico ao estuário do Tejo permitem concluir que o modelo reproduz, em termos gerais, a dinâmica estuarina dos fluxos água-ar de CO₂.

Palavras-chave: CO₂; trocas ar-água de CO₂; ciclo carbono inorgânico; variabilidade sazonal; variabilidade com a maré; processos biogeoquímicos; modelação biogeoquímica; estuários; pluma estuarina; Estuário do Tejo.

Abstract

Tagus estuary and the adjacent continental shelf act as sources of CO_2 to the atmosphere, though CO_2 emissions have declined from 1999 to 2007, probably due to the organic matter and nutrients decreased inputs introduced into the estuary. Such emissions are attributed to the estuary heterotrophy, and show well defined spatial and temporal patterns. CO_2 variability in Tagus estuary is mainly due to processes like mineralization, $CaCO_3$ dissolution/precipitation, photosynthesis and respiration. On a semidiurnal scale, tide advection and water mixing are the principal factors regulating CO_2 variability. On the adjacent continental shelf to Tagus and Sado estuaries, biological processes and temperature control CO_2 variability, although Tagus plume hydrodynamics also plays an important role, in particular in winter.

On average, annually 0.27 Tg C enter the estuary and 0.48 Tg C are exported, being 77% to the adjacent shelf and 23% to the atmosphere.

Modelling results show that the model used reproduces the basic CO₂ water-air fluxes dynamics in Tagus estuary.

Key-words: CO₂; air-water exchange of CO₂; inorganic carbon cycle; seasonal variability; tidal variability; biogeochemical processes; biogeochemical modelling; estuaries; estuarine plume; Tagus estuary.

Agradecimentos

Nada na vida conquistamos sozinhos, precisamos sempre de outras pessoas para alcançar os nossos objectivos. Muitas vezes um simples gesto pode mudar a nossa vida e contribuir para o sucesso.

E porque este não foi de maneira nenhuma um trabalho solitário, não obstante os longos períodos de execução individual e de reflexão pessoal, gostava de expressar o meu grande OBRIGADA a todos os que tornaram possível a sua realização. O meu profundo e sentido agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização deste trabalho, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

À Doutora Graça Cabeçadas, minha orientadora no Instituto de Investigação das Pescas e do Mar (INRB/L-IPIMAR), que sempre acreditou no meu potencial mesmo nos momentos mais difíceis. Agradeço a partilha do saber, a amizade, a disponibilidade, o empenho, o entusiasmo incutido, e principalmente por me ter "aberto a porta" à oceanografía química. Acima de tudo por me acompanhar nesta jornada. O meu muito obrigada!

Ao Prof. Doutor Ramiro Neves, meu orientador no Instituto Superior Técnico (IST), agradeço a disponibilidade em me aceitar como sua aluna de doutoramento, e em alargar os meus conhecimentos a outras áreas. Obrigada pelo optimismo, entusiasmo, e pela revisão final deste trabalho em tempo recorde.

Ao Doutor Marcos Mateus, investigador auxiliar no IST, por todas as horas de programação, pela disponibilidade e sempre boa disposição. Muito obrigada pelo empenho e comentários/sugestões que em muito enriqueceram este trabalho.

Agradeço ao INRB/L-IPIMAR, pelos importantes contributos para a minha formação pessoal, técnica e científica e por todo o apoio prestado na disponibilização de recursos materiais e humanos, fundamentais para a realização deste trabalho. Em particular gostaria de agradecer: à Doutora M.^a José Brogueira, pelo apoio e ensinamentos transmitidos; à Doutora Marta Nogueira, pela força transmitida em momentos cruciais e pelas sempre frutuosas sugestões científicas; ao António Manuel Correia, Dra. Célia Gonçalves, Dra. Conceição Araújo, Isaura Franco, Dr. João Aguiar e M^a Rosa Pinto, pela amizade, incentivos e boa disposição; à Eng.^a Cristina Palma, colega e amiga, pelo encorajamento e descompressão nos momentos certos; ao Luís Palma de Oliveira, pela amizade incondicional, por todo o apoio sempre prontamente disponibilizado, e pela "tarimba" no trabalho de campo; ao Eng.^o João Pedro Garcês, pelo encorajamento, animadas trocas de ideias, e pela valiosa ajuda nas amostragens nocturnas "à espera da maré"; à Dra. Tereza Pilar-Fonseca, pelo entusiasmo e boa disposição contagiantes, e pelas preciosas lições de estatística; ao Doutor Miguel Santos, pelos esclarecimentos da física oceanográfica e pela tradução de termos específicos desta área; ao Doutor Paulo Oliveira, pela estimativa das áreas superficiais dos estuários do Tejo, Sado e Douro, e respectivas zonas costeiras adjacentes.

Agradeço ao IST a oportunidade que me concedeu ao aceitar a minha inscrição como aluna de Doutoramento de uma instituição de reconhecido prestígio nacional e internacional.

Gostaria também de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), pela bolsa individual de doutoramento que me concedeu.

Muitos foram também os colegas e amigos que de alguma forma impulsionaram e contribuíram de forma decisiva para o aperfeiçoamento deste trabalho: Dr. Ernie Lewis (Brookhaven National Laboratory, E.U.A.), showed that the will to help transcend distances, and even with an ocean apart his helpful comments and suggestions were indispensable for writing the *Visual Basic* program; Dra. Leonor Cabeçadas (Agência Portuguesa do Ambiente), pela identificação das espécies de fitoplâncton, especialmente de cocolitóforos, pela revisão final deste trabalho em tão curto espaço de tempo, e acima de tudo pela sua amizade; Doutor Mário Boucinha, pela partilha de conhecimentos, pelas muitas horas de programação em *Visual Basic*, e pelos bons momentos passados; Dra. Sara Costa, pela colaboração no trabalho de campo e laboratorial.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e torceram por mim. Aos meus pais, que me deram não somente a vida, mas também a minha educação e condições de estudo.

As palavras são insuficientes para agradecer a imensa paciência, o amor, a total disponibilidade em me ajudar em qualquer situação, e principalmente o apoio que me conforta e me deixa mais forte para superar os meus desafios.

"Todos podemos fazer alguma coisa, e o que fizermos agora conta mais do que em qualquer outro momento da história"

John Elkington e Julia Hailes

Índice Geral

1	IN	TRODUÇÃO	1
	1.1	Enquadramento do tema	1
	1.2	CO2 atmosférico	2
	1.3	Concertação internacional	3
	1.4	Objectivos	4
2	CC	D ₂ NO OCEANO	7
	2.1	Considerações iniciais	7
	2.2	Definição dos parâmetros do sistema de CO ₂	8
	2.3	Difusão do CO ₂ entre o oceano e a atmosfera	10
	2.4	Processos que controlam o CO ₂	11
	2.5	Impacto do aumento do CO ₂ atmosférico	13
		2.5.1 Na física do oceano	13
		2.5.2 Na química dos carbonatos	14
		2.5.3 No biota	15
3	ES	TADO DA ARTE	.17
	3.1	Considerações iniciais	17
	3.2	Fluxos de CO ₂ no oceano aberto	18
	3.3	Fluxos de CO ₂ no oceano costeiro	19
		3.3.1 Fluxos de CO ₂ nos estuários	23
4	MI	ETODOLOGIAS	.27
	4.1	Parâmetros hidrológicos e meteorológicos	27
	4.2	Parâmetros físicos, químicos e biológicos	28
		4.2.1 Temperatura e Salinidade	28
		4.2.2 Oxigénio dissolvido	28

	4.2.3 Nutrientes	
	4.2.4 Matéria em suspensão	
	4.2.5 Carbono particulado	
	4.2.6 Clorofila	
4	4.3 Parâmetros do sistema de CO ₂	
	4.3.1 pH	
	4.3.2 Alcalinidade	
	4.3.3 Carbono Inorgânico Dissolvido	
	4.3.4 Pressão parcial de CO ₂	
	4.3.5 Fluxos água-ar de CO ₂	
4	4.4 Fluxos de DIC	
4	4.5 Excesso de CO ₂	
4	4.6 Tratamento dos dados	
	4.6.1 Dados obtidos ao longo do gradiente de salinidade do estuário do Tejo	
	4.6.2 Dados obtidos na estação fixa do estuário do Tejo	
	4.6.3 Dados de fluxos de CO ₂	
4	4.7 Modelo MOHID	
	4.7.1 Descrição do modelo	
	4.7.1.1 Modelo hidrodinâmico	
	4.7.1.2 Modelo advecção-difusão	
	4.7.1.3 Modelo ecológico	
	4.7.2 Modelação dos fluxos de CO ₂ na interface água-ar	
	4.7.3 Domínio do modelo, condições de fronteira, inicialização e forçamento	
5 I	ESTUÁRIO DO TEJO	
5	5.1 Área de estudo	
5	5.2 Estratégia de amostragem	
5	5.3 Dinâmica do CO ₂ ao longo do estuário	
	5.3.1 Caracterização da água estuarina	
	5.3.2 Distribuição dos parâmetros do sistema de CO ₂	
	5.3.2.1 Nas regiões extremas do estuário	
	5.3.2.2 Ao longo do estuário	
5	5.4 Dinâmica do CO ₂ na secção inferior do estuário	

		5.4.1 Hidrodinâmica	56
		5.4.2 Variabilidade temporal	
		5.4.2.1 Ao longo de um ciclo de maré semidiurno	
		5.4.2.2 Ao longo do ano	63
5	5.5	Processos biogeoquímicos	66
		5.5.1 Ao longo do estuário	66
		5.5.2 Na secção inferior do estuário	70
5	5.6	Fluxos água-ar de CO ₂	73
5	5.7	Balanço do carbono inorgânico	79
5	5.8	Estado metabólico do estuário	82
5	5.9	Considerações finais	83
6 I	M	DDELAÇÃO DA DINÂMICA DO CO2 NO ESTUÁRIO DO TEJO	85
6	5.1	Considerações iniciais	85
6	5.2	Resultados do modelo	86
		6.2.1 Nutrientes e clorofila	
		6.2.2 Pressão parcial de CO ₂	89
		6.2.3 Fluxos de CO ₂ na interface água-ar	90
6	5.3	Considerações finais	93
7 2	ZO	NA COSTEIRA ADJACENTE AOS ESTUÁRIOS DO TEJO E SADO	95
7	7.1	Área de estudo	95
7	7.2	Estratégia de amostragem	97
7	7.3	Pluma estuarina do Tejo	97
		7.3.1 Características ambientais	97
		7.3.2 Delimitação da pluma estuarina	99
		7.3.2.1 A partir dos dados de campo	99
		7.3.2.2 A partir do modelo MOHID	
		7.3.3 Caracterização biogeoquímica da pluma estuarina	104
7	7.4	Zona costeira durante o período produtivo	108
		7.4.1 Estrutura física	

7.4.2 Aspectos biológicos	
7.4.3 Variabilidade da pressão parcial de CO ₂	
7.5 Fluxos água-ar de CO_2	
7.6 Considerações finais	
8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	
8.1 Conclusões	125
8.2 Comentários aos resultados obtidos	
8.3 Perspectivas de desenvolvimento futuro	
BIBLIOGRAFIA	
ANEXO A: ALGORITMOS	
A.1 Coeficiente de solubilidade	
A.2 Constantes de dissociação	151
A.3 Factor F _p	
A.4 Densidade	
ANEXO B: ARTIGOS	
B.1 Iberia coastal ocean in the CO ₂ sink/source context: Portugal case study	
B.2 Processes underlying tidal variability of carbon dioxide in Tagus estuary (Portugal)	175
B.3 Assessment of <i>p</i> CO ₂ variability on a tidal and seasonal scale in a mid-latitude estuarine estuary, Portugal)	system (Tagus 183
B.4 The inorganic carbon system distributions and $\rm CO_2$ fluxes in one of the largest Western estuaries, the Tagus (Portugal)	n European 195
B.5 CO_2 dynamics in Tagus estuary plume (SW Portugal) in winter: a combined approach measurements and modelling simulation	of field
g	

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Série temporal das concentrações de CO2 atmosférico (ppmv) (dados a vermelho) registadas no observatório meteorológico de Mauna Loa (Havai) desde 1958. Série temporal da pressão de CO₂ (µatm) (dados a azul) e do pH (dados a verde) da água do mar registadas na estação de Aloha (Havai) desde 1990. Adaptado de Figura 2.1 – Representação esquemática dos processos que controlam o CO₂ no oceano. Autores: Grobe, H., Figura 3.1 – Média anual líquida dos fluxos água-ar de CO₂ (g C m⁻² yr⁻¹) normalizados para o ano de referência de 2000 (condições de ausência do El Niño) com base em 3.0 milhões de medições de pCO2 realizadas entre 1970 e Figura 3.2 – Map of the Iberian Peninsula including the geographical location of ecosystems investigated. Map of the Portuguese ecosystems studied, adjacent waters to (A) Douro estuary and to (B) Tagus and Sado estuaries, and (C) Tagus estuary, showing the survey stations (\bullet) . (C) Map of Tagus estuary also evidences the hotspot areas of Figura 4.1 – Módulo da velocidade do vento utilizado como condição de forcamento do modelo (médias horárias Figura 5.2 – Longitudinal distributions of (A) salinity (S), (B) temperature (T) in spring/summer, (C) temperature (T) in winter/autumn and (D) suspended particulate matter (SPM), during the 10 surveys carried out along Tagus Figura 5.3 – Box-Whisker plot of (A) salinity (S), (B) dissolved oxygen (DO), (C) chlorophyll a (Chl a), (D) pH, (E) total alkalinity (TA), (F) dissolved inorganic carbon (DIC) and (G) CO_2 partial pressure (pCO_2) in Tagus estuary during 1999-2007. Median values are represented by line inside boxes, 25th to 75th percentiles are denoted by box Figura 5.4 – Riverine (**★**) and marine (**■**) end-members values of (A) pH, (B) total alkalinity (TA), (C) dissolved inorganic carbon (DIC) and (D) CO_2 partial pressure (pCO_2) throughout to the 10 surveys undertaken in Tagus Figura 5.5 – Mixing curves for (A) pH, (B) total alkalinity (TA), (C) dissolved inorganic carbon (DIC) and (D) CO₂ partial pressure (pCO₂) for all 10 surveys data undertaken in Tagus estuary. DIC anomalies in (E) March 2001, (F) Figura 5.6 - Surface temperature (T) and salinity (S) diagram for all sampling periods during 2007, in Tagus estuary Figura 5.7 – Principal Components Analysis for 2007 (A) Spring and Autumn sampling data and (B) all sampling Figura 5.8 – Tidal variation of temperature (T), salinity (S), dissolved oxygen (DO), chlorophyll a (Chl a), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), CO_2 partial pressure (pCO_2), pH and tidal height (H) in spring

Figura 5.9 – Tidal variation of temperature (T), salinity (S), dissolved oxygen (DO), chlorophyll a (Chl a), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), CO_2 partial pressure (pCO_2), pH and tidal height (H) in spring Figura 5.10 – Spring and Autumn 2007 data mixing plots for total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC) Figura 5.11 – Box-Whisker plot of (A) temperature (T), (B) salinity (S), (C) chlorophyll a (Chl a), (D) pH, (E) total alkalinity (TA) and (F) CO_2 partial pressure (pCO_2) for the sampling periods in Tagus lower section. Median values are represented by squares inside boxes, 25th to 75th percentiles are denoted by box edges, 10th to 90th percentiles are depicted by the error bars, and outliers are indicated by circles. Open boxes correspond to neap tides and closed ones to spring tides. The black and grey lines represent the best fits for neap and spring tides data, respectively. The horizontal dashed line indicates the mean atmospheric CO_2 pressure ($pCO_{2,air}$) for the year 2007. Shaded area Figura 5.12 – Plot of distribution of CO₂ partial pressure (pCO₂) as a function of surface temperature (T) for all sampling periods in Tagus lower section. Dashed horizontal line represents the mean atmospheric CO₂ pressure Figura 5.13 – Distributions of CO_2 partial pressure (pCO₂), pH and dissolved oxygen (DO) along the salinity gradient in (A) March 2001 and in (B) June 2002. Also, distributions of (C) suspended particulate matter (SPM) and nitrate (NO₃), and (D) particulate inorganic carbon (PIC) in June 2002 along the salinity gradient in Tagus estuary. Figura 5.14 – Relations between (A) TA and DIC, (B) DO and pH, and (C) DO and Chl a in Spring 2007. Also Figura 5.15 – Box and whisker plot of net water-air CO_2 fluxes in Tagus estuary by month surveyed during 1999-2007. Median values are represented by lines inside boxes, 25th to 75th percentiles are denoted by box edges, 10th Figura 5.16 – Water-air CO₂ fluxes (mmol C $m^{-2} d^{-1}$) distribution along Tagus estuary in (A) March 2001, (B) July Figura 5.17 – (A) Mean CO₂ water-air fluxes (CO₂ Flux) for each sampling along the 2007 year at the lower section of Tagus estuary, and (B) fluxes as a function of wind speed data (u_{10}) . Water-air fluxes calculated according to C96 (Carini et al., 1996), RC01 (Raymond and Cole, 2001), B04 (Borges et al., 2004a) and A09 (Abril et al., 2009) parameterizations, all taking into account the current speed. The positive CO₂ flux indicates emission of CO₂ from water to the atmosphere. The solid red circles correspond to the average water-air fluxes for the four Figura 5.18 – Water-air CO₂ fluxes versus Net ecosystem production (NEP). Water-air CO₂ fluxes were computed from field measurements of pCO_2 while ecosystem metabolic rates where estimated from dissolved inorganic carbon 83 Figura 6.1 – Médias mensais de concentração de nitrato (mg N l^{-1}) calculadas com base nos resultados do modelo Figura 6.2 – Médias mensais de concentração de clorofila $a (mg mg^{-3})$ calculadas com base nos resultados do

Figura 6.3 – Médias mensais de pressão parcial de CO2 (pCO2, µatm) calculadas com base nos resultados do modelo
durante um ano de simulação
Figura 6.4 - Médias mensais de fluxos água-ar de CO2 (mmol m-2 d-1) calculadas com base nos resultados do
modelo durante um ano de simulação91
Figura 6.5 - Variação do fluxo de CO2 através da interface água-ar em valores instantâneos horários e média diária
(estação 4A)
Figura 6.6 - Resultados do modelo de pressão parcial de CO2 (µatm) (gráficos da esquerda) na água e do fluxo água-
ar de CO ₂ (mmol C m ⁻² d ⁻¹) (gráficos da direita) (valores instantâneos)94
Figura 7.1 - Mapa da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado; as bolas a amarelo assinalam as estações
de amostragem
Figura 7.2 – Wind (m s ⁻¹) variability at Guia station (38°41'27''N, 9°27'34''W) in (A) March 2001 and (B) February
2004
Figura 7.3 - Surface salinity distribution during (A) March 2001 and (B) February 2004 in the study area. T-S
diagrams for (C) March 2001 and (D) February 2004 samplings, illustrating stations at the estuarine plume. AOU-S
diagrams in (E) March 2001 and (F) February 2004, illustrating stations at the estuarine plume. The plume limit is
represented by the 34 isopleth (bold line)
Figura 7.4 - Dissolved Inorganic Carbon (DIC) versus Total Alkalinity (TA) in Tagus coastal area during March
2001 and February 2004
Figura 7.5 - MOHID model results for the (A) current horizontal structure and the (B) salinity horizontal structure
in March 2001
Figura 7.6 - MOHID model results for the (A) current horizontal structure and the (B) salinity horizontal structure
in February 2004
Figura 7.7 – Surface distributions for Tagus coastal area during March 2001 and February 2004 samplings for (A, F)
silicate (Si(OH) ₄), (B, G) suspended matter (SPM), (C, H) chlorophyll a (Chl a), (D, I) dissolved oxygen (DO), and
(E, J) CO ₂ partial pressure (<i>p</i> CO ₂)
Figura 7.8 - Distributions along the salinity gradient of (A) CO ₂ partial pressure (pCO ₂), (B) dissolved oxygen
(DO), (C) chlorophyll a (Chl a), (D) Disolved inorganic carbon (DIC), and (E) pH for Tagus coastal area during
March 2001 (filled circles) and February 2004 (empty diamonds)
Figura 7.9 – Distribuição da temperatura (T) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo
e Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve activo em todas as
situações, excepto em Maio 2000
Figura 7.10 – Caixas de bigodes dos dados de (A) salinidade (S), (B) temperatura (T), (C) oxigénio dissolvido (DO),
(D) pH, (E) clorofila a (Chl a), e (F) pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂) obtidos nos períodos produtivos de 1999 a 2007
na zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado. Os valores médios estão representados por linhas dentro das
caixas, os percentis 25 a 75 pelas fronteiras das caixas, os percentis 10 a 90 pelas barras de erro, e os "outliers" estão
assinalados por bolas
Figura 7.11 - Análise de Principais Componentes para os dados das amostragens realizadas durante os períodos
produtivos de 1999 a 2007. Projecção das amostras e variáveis na primeira (PC1) e segunda (PC2) componentes.111

Figura 7.12 – Distribuição da salinidade (S) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e
Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve activo em todas as
situações, excepto em Maio 2000
Figura 7.13 – Distribuição da clorofila a (Chl a) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do
Tejo e Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve activo em todas
as situações, excepto em Maio 2000
Figura 7.14 – Distribuição da pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos
estuários do Tejo e Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve
activo em todas as situações, excepto em Maio 2000. A verde estão assinaladas as isolinhas que correspondem a
subsaturação de CO ₂
Figura 7.15 – Distribuição da pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂) em função da clorofila a (Chl a) e do oxigénio (DO)
nas águas superficiais adjacentes aos estuários do Tejo e Sado durante (A) Maio 2000, (B) Maio 2003, (C) Junho
2002 e (D) Maio 2007
Figura 7.16 - Box and whisker plot of net water-air CO ₂ fluxes in coastal waters adjacent to Tagus and Sado
estuaries by month surveyed during 1999-2007. Median values are represented by lines inside boxes, 25th to 75th
percentiles are denoted by box edges, 10th to 90th percentiles are depicted by the error bars, and outliers are
indicated by circles
Figura 7.17 - Distribution of net water-air CO ₂ fluxes in coastal waters adjacent to Tagus and Sado estuaries during
(A) nonproductive (autumn) and (B) productive (spring) periods, and in (C) coastal waters adjacent to Douro estuary
during productive (summer) period. Upwelling was active during all situations
Figura 7.18 – Distribution of (A) temperature and (B) chlorophyll <i>a</i> in coastal waters adjacent to Douro estuary
during July 2004. Upwelling was active during this period
Figure B1.1 – (A) Hourly net water-air CO ₂ fluxes at a station offshore Faro (36°N 008°W) between 2 and 3 October
2001, and its relationship to (B) wind speed, and (C) water-air gradient of CO2 partial pressure. Shaded area
corresponds to night period. Data from Oliveira, Cabeçadas, and Nogueira (2006)
Figure B2.1 - Map of Portugal with enlarged portion of Tagus estuary (SW Portugal). Shaded areas represent
intertidal zones and black circle indicates location of the anchor station
Figure B3.1 – Map of Tagus estuary (SW Portugal) showing location of fixed sampling station
Figure B3.2 – Autumn 2007 data mixing plots for (A) temperature (T), (B) pH, (C) alkalinity (TA), (D) dissolved
oxygen (DO), (E) chlorophyll a (Chl a) and (F) CO ₂ partial pressure (pCO ₂). (G) pCO ₂ versus tidal height (H, m).
Figure B5.1 – Map of the study area showing the sampling stations

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Processos biogeoquímicos que afectam os parâmetros do sistema de carbonatos. 11
Tabela $3.1 - CO_2$ data compilation for coastal ecosystems of the Iberian Peninsula. System location, temporal and
spatial sampling coverage, sampling area, range of partial pressure of CO ₂ (pCO ₂), seasonal and mean annual water-
air CO_2 fluxes and corresponding gas transfer velocity (k). pCO_2 were measured in the field (*) or estimated from
the measurement of any other two parameters of the carbonate system (total alkalinity (TA), dissolved inorganic
carbon (DIC), pH)
Tabela 3.2 - General characteristics of Douro, Tagus and Sado estuaries: location, surface area, volume, discharge
and water residence time. Long. and Lat. are longitude and latitude, respectively
Tabela 5.1 – Cruises carried out in the Portuguese coastal ecosystems of Douro, Tagus, Sado and Faro
Tabela 5.2 - Range of physical-chemical and biological properties of surface waters in Tagus estuary for each
sampling date
Tabela 5.3 – Sampling dates and ranges of hydrologic and meteorological data recorded for each sampling period in
Tagus estuary lower section during 2007. Q represents Tagus River flow and u_{10} the wind speed referenced to a
height of 10 m. Shaded area corresponds to the productive period (Spring and Summer)
Tabela 5.4 - Range of physical-chemical and biological parameters in each season period, during year 2007 in
Tagus estuary lower section. Shaded area corresponds to the productive period (Spring and Summer)
Tabela 5.5 – Analysis of deviance for GLM fitted (with gaussian family and link log) to pCO_2 (n = 101). Terms
(variables) added sequentially (first to last). AIC = 1200. Coefficients estimates and corresponding standard error for
the final model
Tabela 5.6 - Tagus estuary seasonal values for daily average wind speed, maximum tidal current speed, pCO2
gradient (ΔpCO_2), CO ₂ gas transfer velocity (k) given by the parameterizations of Carini et al. (1996; k_{C96}),
Raymond and Cole (2001; k_{RC01}), Abril <i>et al.</i> (2009; k_{RC01}), Borges <i>et al.</i> (2004a; k_{B04}) and O'Connor and Dobbins
(1958; k_{OD58}), water current contribution, water-air CO ₂ fluxes and CO ₂ emission
Tabela 5.7 - CO2 data for the Portuguese coastal ecosystems studied. System location, temporal and spatial
sampling coverage, sampling area, range of pCO_2 , seasonal and mean annual water-air CO_2 fluxes and
corresponding gas transfer velocity (k)
Tabela 5.8 – DIC distributions and fluxes in Tagus estuary. Equations are polynomial equations used to fit the data
from DIC versus salinity for each sampling transects. All equations have $p < 0.05$. C ₀ and C _s are, respectively,
freshwater and seawater DIC concentrations. The flux of freshwater DIC is defined as (Q \cdot C ₀), whereas the flux of
internal DIC is $Q \cdot (C_S - C_0)$ and the estuarine flux is $(Q \cdot C_S)$. Q represents the Tagus River flow
Tabela 7.1 - Seawater surface mean values for Tagus coastal area during winter 2001 and 2004. Shaded area
indicates the parameters that are statistically different (t-test, $p < 0.05$, n = 27) between 2001 and 2004
Tabela 7.2 - Valores do índice de Bakun (UI) e da descarga do Tejo (Q), e o intervalo de valores das propriedades
físicas, químicas e biológicas das águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e do Sado para
cada período de amostragem110

Tabela 7.3 – Valores médios de temperatura (T) e pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂) obtidos na zona costeira adjacente
aos estuários do Tejo e do Sado, durante os períodos produtivos de 1999 a 2007. A razão T/B expressa a relativa
importância dos efeitos da temperatura e biológicos na variabilidade da pCO ₂ 118
Tabela 7.4 – Mean values and standard deviation of water-air CO_2 fluxes (mmol C m ⁻² d ⁻¹) calculated according to
the Wanninkhof (1992) parameterization for stations inside and outside the Tagus estuary plume during March 2001
and February 2004
Tabela 7.5 – Analysis of deviance for the Gaussian generalized linear model (GLM) fitted to the water-air CO ₂ flux
data (Flux + 6.9). The variables (terms) are added sequentially using the GLM function in R [®] . Coefficient values
and standard errors (SE) of the final model are also shown. Baseline of variable area and month are estuary (vs.
adjacent waters) and December 1998 (month = 1 is January 1999). Residual degrees of freedom (Res. df). Residual
deviance (Res. Dev.). Percentage of deviance explained (% Dev. Exp.). Significance level of the Chi-squared
statistic for each variable (p)
Tabela A.1 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg ⁻¹) do ião bicarbonato (HCO ₃ ⁻) (K ₁). As
expressões, definidas por diferentes autores, são função da temperatura e salinidade (T, S), e da pressão (P). O termo
<i>T</i> _a representa a temperatura absoluta (K)
Tabela A.2 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg ⁻¹) do ião carbonato (CO ₃ ²⁻) (K ₂). As
expressões, definidas por diferentes autores, são função da temperatura e salinidade (T, S), e da pressão (P). O termo
<i>T</i> _a representa a temperatura absoluta (K)
Tabela A.3 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg ⁻¹) das espécies H ₂ O (K _W), HSO ₄ ⁻ (K _S),
HF (K _F), H_3PO_4 (K _{1P}), HPO_4^{2-} (K _{2P}), PO_4^{3-} (K _{3P}), H_2S (K _{H2S}) e B(OH) ₄ ⁻ (K _B). As expressões, definidas por
diferentes autores, são função da temperatura e salinidade (T , S) e da pressão (P). O termo T_a representa a
temperatura absoluta (K)
Tabela A.4 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg ⁻¹) das espécies Si(OH) ₄ (K _{Si}), NH ₄ ⁺
(K _{NH3}) e CaCO ₃ (K _{psC} e K _{psA}). As expressões, definidas por diferentes autores, são função da temperatura e
salinidade (<i>T</i> , <i>S</i>) e da pressão (P). O termo <i>T</i> _a representa a temperatura absoluta (K)
Tabela A.5 - Coeficientes para o efeito da pressão nas constantes de dissociação de ácidos na água do mar (Millero,
1979, 1982)
Tabela A.6 – Expressões para o cálculo das concentrações totais (mol kg ⁻¹) de borato (B _T), sulfato (S _T), fluoreto (F _T)
e cálcio (Ca ²⁺) na água do mar. As expressões são definidas em função da salinidade (S)
Table B2.1 - Range of environmental variables in Tagus estuary anchor station during Spring and Autumn 2007. Q
represents Tagus River flow

Simbologia e Abreviaturas

Latinas maiúsculas

А	Área
\mathbf{B}_{T}	Concentração total de borato
C_0	Concentração de DIC à salinidade zero
Cs	Concentração de DIC à salinidade mais marinha
F _p	Factor de correcção para a fugacidade
F_{T}	Concentração total de fluoreto
K ₀	Coeficiente de solubilidade de CO ₂
K1	1ª Constante de dissociação do ácido carbónico
K ₂	2ª Constante de dissociação do ácido carbónico
K _H	Constante de hidratação do CO ₂
K _{psA}	Constante de dissociação da aragonite
K _{psC}	Constante de dissociação da calcite
Р	Pressão
Q	Caudal
R	Constante dos gases perfeitos
S	Salinidade
Sc	Número de Schmidt
\mathbf{S}_{T}	Concentração total de sulfato
Т	Temperatura
T_a	Temperatura absoluta
Δk_i	Compressibilidade
ΔV_i	Volume molal

Latinas minúsculas

\mathbf{f}_{H}	Coeficiente de actividade do ião hidrogénio
g	Aceleração da gravidade
h	Profundidade
k	Velocidade de transferência de CO ₂
k_{A09}	Velocidade de transferência de CO ₂ determinada por Abril et al. (2009)
$k_{ m B04}$	Velocidade de transferência de CO ₂ determinada por Borges et al. (2004a)
<i>k</i> _{C96}	Velocidade de transferência de CO ₂ determinada por Carini et al. (1996)
$k_{\rm OD58}$	Velocidade de transferência de CO ₂ determinada por O'Connor e Dobbins
	(1958)
$k_{\rm RC01}$	Velocidade de transferência de CO ₂ determinada por Raymond e Cole (2001)
р	Nível de significância

$p_{\rm atm}$	Pressão atmosférica
r	Coeficiente de correlação
t	Tempo
u	Velocidade do vento
u ₁₀	Velocidade do vento referenciada para 10 m de altura
ui	Componentes do vector velocidade nas direcções cartesianas x _i
v	Velocidade da corrente estuarina
yr	ano

Gregas

Primeiro coeficiente virial de CO ₂ puro
Factor de correcção para uma mistura de ar-água
Tensor alternante
Superfície livre de elevação
Densidade
Anomalia da densidade
Densidade de referência
Densidade da água
Viscosidade turbulenta
Velocidade de rotação da Terra
Saturação da aragonite
Saturação da calcite

Símbolos Químicos

$B(OH)_4^-$	Ião borato
$B(OH)_3$	Ácido bórico
С	Carbono
Ca^{2+}	Ião cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
$CaMg(CO_3)_2$	Carbonato de cálcio e magnésio (dolomita)
CH_4	Metano
CH_3COO^-	Ião acetato
CO_2	Dióxido de carbono
CO_{3}^{2-}	Ião carbonato
H^+	Ião hidrogénio
HCl	Ácido clorídrico
HCO_3^-	Ião bicarbonato
H_2CO_3	Ácido carbónico

HF	Ácido Fluorídrico
$HgCl_2$	Cloreto de mercúrio II
H_2O	Água
HPO_4^{2-}	Ião hidrogenofosfato
$H_2 PO_4^-$	Ião dihidrogenofosfato
H_3PO_4	Ácido fosfórico
H_2S	Ácido sulfídrico
HS^-	Ião hidrogenosulfureto
HSO_4^-	Ião hidrogenosulfato
Mg^{2+}	Ião magnésio
NaCl	Cloreto de sódio
NH ₃	Amónia
NH_4^+	Ião amónia
NO_2^-	Ião nitrito
NO_3^-	Ião nitrato
N_2	Azoto molecular
N_2O	Óxido nitroso
0	Oxigénio
O_2	Oxigénio molecular
OH^-	Ião hidróxido
PO_{4}^{3-}	Ião fosfato
Rn	Rádon ou Radónio
SF6	Hexafluoreto de enxofre
$Si(OH)_4$	Silicato
SO_{4}^{2-}	Ião sulfato

Abreviaturas

A09	Abril et al. (2009)
B04	Borges et al. (2004a)
C96	Carini et al. (1996)
Chl a	Clorofila a
DIC	Carbono inorgânico dissolvido
DO	Oxigénio dissolvido
DOC	Carbono orgânico dissolvido
$f_{\rm CO2}$	Fugacidade de CO ₂
pCO_2	Pressão parcial de CO ₂
$pCO_{2,air}$	Pressão parcial atmosférica de CO ₂
PIC	Carbono inorgânico particulado
POC	Carbono orgânico particulado

RC01	Raymond e Cole (2001)
SPM	Matéria particulada em suspensão
ТА	Alcalinidade total
TA _c	Alcalinidade de carbonatos
UI	Índice de afloramento
$\Delta p \mathrm{CO}_2$	Diferença da pressão parcial de CO_2 entre a água e o ar

Abreviaturas (siglas)

AIC	Akaike Information Criterion
ANOVA	Analysis of variance
CFC	Clorofluorcarbonetos
CTD	Conductivity, Temperature and Depth
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GEE	Gases com Efeito de Estufa
GLM	Generalized Linear Model
HCFC	Hidroclorofluorcarbonetos
IAPSO	International Association for the Physical Sciences of the Oceans
IM	Instituto de Meteorologia
INAG	Instituto Nacional da Água
IPCC	Intergovernmental Panel for Climate Changes
IPC	Iberian Poleward Current
MOHID	Modelo hidrodinâmico
NAO	North Atlantic Oscillation
NBS	National Bureau of Standards
NIST	National Institute of Standard and Technology
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PCA	Principal Component Analysis
SNIRH	Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos
SWS	Seawater scale
WIBP	Western Iberian Buoyant Plume

Factores conversão

Mt	$10^{12} { m g}$
Pg	$10^{15} { m g}$
Tg	$10^{12} { m g}$

Organização e estrutura do trabalho

Deste trabalho resultaram cinco artigos que foram submetidos para publicação em revistas de arbitragem internacional. Como tal, praticamente todas as legendas das figuras e tabelas apresentadas constam dos artigos submetidos e estão escritas em inglês. Pela mesma razão, o separador decimal utilizado ao longo de todo o trabalho é o "." em vez do separador ",". No Anexo B apresenta-se uma compilação dos artigos.

Esta tese está organizada em oito capítulos, incluindo a introdução e as conclusões. De seguida apresenta-se um breve resumo de cada um dos capítulos.

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo é feito o enquadramento geral do tema e são apresentados os objectivos deste trabalho.

Capítulo 2 – CO2 no oceano

Neste capítulo é descrito o papel do CO_2 no oceano, começando-se por definir os parâmetros que caracterizam o sistema de CO_2 , sistema responsável pelo controlo da distribuição do CO_2 entre a litosfera, a atmosfera e o oceano. São também descritos os principais processos físicos, químicos e biológicos responsáveis pela distribuição do CO_2 no oceano, e os mecanismos que envolvem a bomba de solubilidade, a bomba de carbonatos, e a bomba biológica. Por último, são apresentadas as possíveis/eventuais alterações resultantes do aumento do CO_2 atmosférico ao nível da física, da química e do biota do oceano.

Capítulo 3 – Estado da arte

Neste capítulo salienta-se o trabalho desenvolvido por diversos investigadores na avaliação dos ecossistemas aquáticos como fontes ou sumidouros de CO_2 . Apresentam-se as mais recentes estimativas de fluxos água-ar de CO_2 para o oceano aberto e para o oceano costeiro, dando especial ênfase aos estudos desenvolvidos nos ecossistemas costeiros da Península Ibérica. É assim apresentada uma compilação de dados de fluxos água-ar de CO_2 para os ecossistemas da Península Ibérica, a qual resultou num artigo – "*Iberia coastal ocean in the CO₂ sink/source context: Portugal case study*" – publicado pela revista *Journal of Coastal Research*.

Capítulo 4 - Metodologias

Neste capítulo são descritas as metodologias empregues na determinação dos parâmetros hidrológicos, meteorológicos, físicos, químicos, biológicos e do sistema de CO_2 apresentados. São também descritos os métodos aplicados no cálculo dos fluxos de carbono inorgânico dissolvido e na determinação do excesso de CO_2 , assim como os métodos estatísticos aplicados aos dados. É feita uma breve descrição do sistema de modelação MOHID e do módulo dos fluxos água-ar de CO_2 .

Capítulo 5 - Estuário do Tejo

Neste capítulo procede-se ao estudo da dinâmica do CO_2 no estuário do Tejo. O capítulo principia com uma descrição do estuário e da estratégia de amostragem utilizada. São apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do estuário, sua variabilidade espacial e temporal, processos e fluxos de CO_2 . Do material estudado resultou o artigo "*The inorganic carbon system distributions and CO₂ fluxes in one of the largest Western European estuaries, the Tagus (Portugal)*", submetido para publicação na revista *Continental Shelf Research*. Resultados de um estudo de alta resolução realizado na zona de transição entre o estuário do Tejo e o mar são também analisados neste capítulo, tendo resultado dois artigos: "*Processes underlying tidal variability of carbon dioxide in Tagus estuary (Portugal)*", publicado na revista *Ciências Marinas*, e "Assessement of pCO_2 variability on a tidal and seasonal scale in a mid-latitude estuarine system (Tagus estuary, Portugal)", submetido para publicação na revista *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.

Capítulo 6 - Modelação da dinâmica do CO2 no estuário do Tejo

Neste capítulo são apresentados resultados da aplicação de um modelo numérico ao estuário do Tejo, e é discutida a capacidade do mesmo em reproduzir a dinâmica dos fluxos água-ar de CO₂ observada a partir dos dados experimentais.

Capítulo 7 – Zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado

Neste capítulo começa-se por descrever as principais características oceanográficas da costa ocidental de Portugal, em termos de correntes, afloramento costeiro e descarga dos rios. De seguida é caracterizada geomorfologicamente a zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado, e descrita a estratégia de amostragem da zona. Para o período de Inverno é caracterizada a pluma estuarina do Tejo através de parâmetros ambientais e recorrendo a um modelo hidrodinâmico. Adicionalmente é feita a caracterização biogeoquímica da pluma estuarina.

Os resultados foram submetidos para publicação na revista *Journal of Marine Systems* com o título " CO_2 dynamics in Tagus estuary plume (SW Portugal) in winter: a combined approach of field measurements and modelling simulation". Para o período de Primavera/Verão, é feita a caracterização física e biogeoquímica de toda a zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado, realçando a variabilidade do CO_2 e os processos responsáveis por essa variabilidade. São ainda quantificados os fluxos água-ar de CO_2 da zona costeira adjacente a ambos os estuários, e comparados com os fluxos da zona costeira adjacente ao estuário do Douro.

Capítulo 8 – Conclusões e perspectivas futuras

No último capítulo sumarizam-se as principais conclusões do trabalho, comentam-se os resultados obtidos e apresentam-se as perspectivas de desenvolvimento futuro.

1

INTRODUÇÃO

"O mais importante da Vida não é a situação em que estamos, mas a direcção para a qual nos movemos." Oliver W. Holmes

1.1 Enquadramento do tema

Actualmente não existem dúvidas de que o planeta está a aquecer. Desde o início do século XX a temperatura média global da atmosfera aumentou 0.6 ± 0.2 °C (IPCC, 2007). Em algumas regiões continentais o aumento foi maior, como por exemplo na Europa onde o valor médio atingiu 0.95°C. Na Península Ibérica o aumento da temperatura média superou em 50% a média do aquecimento global do restante hemisfério norte, sendo quase três vezes superior aos valores globais (Pérez e Boscolo, 2010).

A análise dos padrões de alteração da temperatura ao longo do tempo (Tett *et al.*, 1999), assim como em função da latitude e altitude (Santer *et al.*, 1996), revelou que as emissões antropogénicas de gases com efeito de estufa (GEE) podem ser os principais factores responsáveis pelo aquecimento global, pelo menos desde 1946. Contudo, outros factores como a variabilidade natural da radiação solar, variações na excentricidade da órbita da Terra em torno do Sol, ciclos Dansgaard-Oeschger (mudanças bruscas nos valores da razão dos isótopos de oxigénio ¹⁶O e ¹⁸O), diminuição do ozono na estratosfera, intensa actividade vulcânica e emissões de aerossóis, também contribuem para o actual padrão de aquecimento.

Cerca de 75-77% do aquecimento global nos últimos 20 anos, resultante do efeito de estufa de gases de origem antropogénica, é atribuído ao dióxido de carbono (CO₂) (IPCC, 2007), um gás vestigiário que desempenha um papel crucial na vida terrestre, favorecendo a retenção de calor na atmosfera. Outros gases responsáveis pelo efeito de estufa são o vapor de água, o metano (CH_4) , 0 óxido nitroso $(N_2O),$ os clorofluorcarbonetos (CFC) e OS hidroclorofluorcarbonetos (HCFC). Existem no entanto cientistas (por exemplo, Laherrere, 2007) que defendem que o aquecimento global não está directamente relacionado com o aumento das concentrações de CO2 antropogénico, mas é devido a causas naturais.

Seja qual for a perspectiva, a realidade é que a temperatura da Terra está a aumentar, causando a fusão massiva de neve e gelo, e aumentando o nível médio da água do mar (IPCC, 2007). Também se tem verificado o aumento da frequência de fenómenos meteorológicos extremos, como secas, inundações e ciclones tropicais. Diversos estudos (como por exemplo os vários relatórios do IPCC) indicam que existe uma probabilidade elevada dessas alterações climáticas e respectivos impactos, na maior parte negativos, se agravarem no futuro próximo. E só o futuro nos dirá se nos mostrámos demasiado alarmistas ou, pelo contrário, demasiado pusilânimes para com os actuais "desvarios" do planeta Terra. Em todo o caso, parece razoável adoptar o princípio da precaução, e antecipar e mitigar tais alterações.

É irrefutável, contudo, que as alterações climáticas são susceptíveis de afectar adversamente determinados ecossistemas terrestres e marinhos, e consequentemente a estabilidade socioeconómica mundial. O potencial risco das alterações climáticas para o planeta e para as gerações futuras obriga-nos a agir com urgência, pois as opções energéticas e tecnológicas de hoje vão determinar o futuro do planeta. É pois imperiosa a tomada de medidas adequadas e decisivas a nível mundial capazes de inverter ou, pelo menos, desacelerar o processo em curso. Para isso há que ter um conhecimento aprofundado do ciclo do CO_2 na natureza, suas fontes e sumidouros.

Devido ao papel desempenhado pelo oceano no próprio clima e no controlo do CO₂ atmosférico, é essencial a sua monitorização com vista à elaboração de uma visão integrada das principais tendências e dos factores de mudança e de resiliência dos ecossistemas às alterações climáticas. Deste modo será possível identificar estratégias de mitigação, recuperação ou adaptação mais adequadas a serem implementadas pela sociedade às escalas regional, nacional e global.

1.2 CO₂ atmosférico

Verifica-se que ao longo do tempo a concentração de CO_2 na atmosfera tem variado, sendo menor nos períodos glaciares frios e mais elevada em períodos interglaciares relativamente quentes, os quais têm uma periodicidade de cerca de 100 000 anos. Tal variabilidade apresentase consistente com as variações globais da temperatura, embora ainda subsistam dúvidas sobre a relação causa-efeito, isto é, se as alterações da concentração de CO_2 na atmosfera foram responsáveis pelas flutuações observadas na temperatura ou, se pelo contrário, alterações deste parâmetro conduziram à variabilidade do CO₂. Presentemente encontramo-nos num período interglaciar que teve início há cerca de 12 000 anos (EPICA, 2004), e os actuais níveis de CO₂ na atmosfera (~387 µatm) correspondem a um aumento de 38% em relação ao período préindustrial (280 µatm) (Feely *et al.*, 2009; Tans, 2009). Actualmente o CO₂ atmosférico atingiu concentrações sem precedentes nas últimas centenas de milhar de milhões de anos (Raven *et al.*, 2005).

Medições da pressão parcial de CO_2 na atmosfera ($pCO_{2,air}$) realizadas ininterruptamente desde 1958 no Observatório de Mauna Loa no Havai confirmam o aumento dos níveis de CO_2 (Figura 1.1). Atribui-se este aumento atmosférico de CO_2 essencialmente à queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), à produção de cimento e às alterações do uso dos solos, em particular a desflorestação. Estas alterações na concentração de CO_2 atmosférico estão contudo a processar-se muito rapidamente, dificultando, consequentemente, a adaptação dos ecossistemas.



Figura 1.1 – Série temporal das concentrações de CO_2 atmosférico (ppmv) (dados a vermelho) registadas no observatório meteorológico de Mauna Loa (Havai) desde 1958. Série temporal da pressão de CO_2 (µatm) (dados a azul) e do pH (dados a verde) da água do mar registadas na estação de Aloha (Havai) desde 1990. Adaptado de Doney *et al.* (2009).

1.3 Concertação internacional

Atendendo à estreita relação que existe entre as emissões de CO_2 e o crescimento económico, uma vez que os combustíveis fósseis constituem a fonte energética em que assenta a actual economia mundial, a redução das emissões de CO_2 implica uma concertação internacional que vise reduzir as emissões globais de gases com efeito de estufa. Nesse sentido, em 1997 foi estabelecido entre os 154 países da Convenção Marco das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas o Protocolo de Quioto. Neste protocolo destaca-se a necessidade de controlo das emissões de GEE, a diminuição da combustão de combustíveis fósseis e a promoção de criação e conservação de sumidouros naturais de CO₂, tais como florestas e recifes de coral. Esses países assumiram o compromisso de, entre 2008 e 2012, reduzir as emissões globais de CO₂ para valores inferiores aos de 1990. Contudo, estes objectivos estão longe de ser alcançados, uma vez que entre 2000 e 2008 as emissões de combustíveis fósseis aumentaram 29%, assim como aumentou a contribuição das economias emergentes através da utilização de carvão como combustível (Le Quéré et al., 2009). Na última conferência sobre alterações climáticas, realizada em Copenhaga em 2009, não foi possível estabelecer um novo acordo sobre metas a atingir quanto à redução de emissão de GEE, assim como sobre o estabelecimento de uma contribuição para a constituição de um "fundo climático". O problema é que, a curto prazo, não existem alternativas que permitam a manutenção do nível de crescimento económico desejado, nomeadamente nos países com economias emergentes como a China, Índia e alguns países da América Latina.

Assim, impõe-se recorrer à melhoria do rendimento dos equipamentos disponíveis e a uma maior disciplina dos utilizadores, assim como acelerar o desenvolvimento tecnológico na procura de novas formas de energia com vista à redução da utilização dos combustíveis fósseis. Também uma investigação bem direccionada pode concorrer para uma alteração do equilíbrio energético em favor de fontes renováveis e menos poluentes. Os sumidouros naturais de CO_2 , como a sequestração biológica através da florestação, da reflorestação e de práticas agrícolas que favoreçam a fixação do carbono, a sequestração geológica do CO_2 produzido na combustão de combustíveis fósseis em centrais térmicas (Houghton, 2007), e a sequestração oceânica através da bomba biológica (Golomb *et al.*, 2007), adquirem pois uma importância fundamental.

1.4 Objectivos

Portugal é um dos países europeus com maior área costeira (extensão total de 1187 km), a qual alberga cerca de 3/4 da sua população. A tendência migratória para o litoral persiste e, com ela, aumentam os impactos de natureza antropogénica na zona costeira. Como consequência, tem sido criada legislação específica de regulação e protecção que, no entanto, está longe de alcançar o grau de integração e de eficácia necessários. Um conhecimento mais aprofundado dos ecossistemas costeiros marinhos possibilitará uma melhor gestão.

A finalidade deste trabalho é, pois, a de contribuir para o conhecimento do papel que desempenham o maior ecossistema estuarino de Portugal – o estuário do rio Tejo – assim como a plataforma adjacente, no ciclo do carbono, nomeadamente em termos de fluxos água-ar de CO₂.

Neste âmbito, o objectivo geral deste trabalho é a verificação da hipótese de que o fluxo de CO₂ através da superfície livre do sistema estuarino e zona costeira adjacente depende das fontes e dos processos biogeoquímicos que ocorrem no interior do estuário, estando portanto sujeito a uma variabilidade espacial e temporal importantes. Para tal foram estabelecidos os seguintes objectivos específicos:

- (i) estudar a variabilidade espacial e temporal dos parâmetros que caracterizam o sistema de CO₂ no estuário do Tejo e plataforma adjacente;
- (ii) avaliar os principais processos que regulam a distribuição de CO₂ no estuário do Tejo e zona costeira adjacente;
- (iii) quantificar os fluxos de CO₂ na interface água-ar no estuário do Tejo e plataforma adjacente;
- (iv) efectuar um balanço de massa do carbono inorgânico no estuário do Tejo;
- (v) avaliar a capacidade de uma ferramenta da modelação numérica do estuário em reproduzir a dinâmica dos fluxos água-ar do CO₂ observados em campo.

2

CO₂ NO OCEANO

"Que inapropriado chamar Terra a este planeta, quando é evidente que deveria chamar-se Oceano." Arthur C. Clarke

2.1 Considerações iniciais

A mitigação da tendência de acumulação de CO₂ na atmosfera é um processo cada vez mais imperativo ser implementado. Todavia, atingir esse objectivo depende do profundo conhecimento do ciclo do carbono na natureza, nomeadamente no oceano. O oceano contém 50 vezes mais carbono (~39000 Pg C) que a atmosfera, e nos últimos 25 anos absorveu cerca de 25% do carbono emitido anualmente por actividades humanas (Bopp e Le Quéré, 2009).

O sistema de CO_2 no oceano, também designado por sistema de carbonatos, é responsável pelo controlo da distribuição de carbono entre a litosfera, a atmosfera e o oceano, regulando ainda o pH da água do mar. O oceano desempenha assim um papel preponderante nas mudanças climáticas dado a sua capacidade tampão, e também de redistribuição da energia solar, recebendo-a e distribuindo-a através da circulação oceânica entre o equador e os pólos, e entre a superfície e o fundo do oceano.

Portanto, o sistema de CO_2 no oceano e a sua influência no controlo do CO_2 de origem antropogénica, bem como a sua relação com o efeito de estufa, constitui hoje em dia um dos temas mais complexos e relevantes em oceanografia.

2.2 Definição dos parâmetros do sistema de CO₂

O gás CO₂ é introduzido no oceano através da interface água-ar (2.1) reagindo com a água para formar o ácido carbónico (H₂CO₃; (2.2)) e os seus produtos de dissociação, nomeadamente os iões bicarbonato (HCO₃⁻; (2.3)) e carbonato (CO₃²⁻; (2.4)), os quais reagem com o ião cálcio (Ca²⁺; (2.5)) formando o carbonato de cálcio (CaCO₃; (2.5)). As reacções do sistema de carbonatos envolvidas nos equilíbrios termodinâmicos são as seguintes:

$$CO_2(g) \leftrightarrows CO_2(aq) \qquad \qquad K_0 = \frac{[CO_2(aq)]}{f_{CO_2}}$$
(2.1)

$$CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \qquad \qquad K_H = \frac{\left[H_2CO_3\right]}{\left[CO_2(aq)\right]}$$
(2.2)

$$H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^- \qquad \qquad K_1 = \frac{\left[HCO_3^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[H_2CO_3\right]}$$
(2.3)

$$HCO_{3}^{-} \leftrightarrows H^{+} + CO_{3}^{2-}$$
 $K_{2} = \frac{[CO_{3}^{2-}] \cdot [H^{+}]}{[HCO_{3}^{-}]}$ (2.4)

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^{-} \leftrightarrows CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O$$

$$(2.5)$$

sendo a constante K_0 o coeficiente de solubilidade do CO_2 na água (Anexo A.1), K_H a constante de hidratação do CO_2 e, K_1 e K_2 as constantes de dissociação do ácido carbónico (Anexo A.2). Os valores entre parêntesis rectos representam as concentrações das espécies, e f_{CO2} a fugacidade do CO_2 gasoso.

 $O CO_2$ intervém também no processo da produtividade primária, o primeiro nível da cadeia trófica marinha, através da reacção de fotossíntese (2.6), em que ocorre consumo de CO_2 e nutrientes, e libertação de oxigénio para a atmosfera:

$$nCO_2 + nH_2O \leftrightarrows (CH_2O)_n + nO_2 \tag{2.6}$$

Por um lado, a conversão do CO_2 gasoso nas formas não gasosas (ácido carbónico, ião bicarbonato e ião carbonato) reduz a pressão do CO_2 gasoso na água permitindo maior difusão a partir da atmosfera, e por outro lado, as concentrações relativas das formas CO_2 (1%), ião bicarbonato (91%) e ião carbonato (8%) controlam a acidez (pH) do oceano. No entanto, as concentrações de cada uma das formas mencionadas variam com a temperatura, salinidade e pressão da água. O oceano constitui assim um considerável sumidouro de CO_2 , capaz de absorver grande parte do CO_2 atmosférico de origem natural ou antropogénica.
A fim de determinar as trocas gasosas de CO₂ entre a atmosfera e a superfície aquática, assim como as taxas de dissolução do CaCO₃ (reacção (2.5) no sentido inverso), é necessário conhecer a concentração dos iões bicarbonato e carbonato. Na impossibilidade de determinar directamente estas espécies recorre-se a parâmetros susceptíveis de serem medidos e que são usados para definir todas as outras variáveis do sistema de CO₂. Trata-se dos parâmetros pH, alcalinidade total (TA), carbono inorgânico dissolvido (DIC) e pressão parcial de CO₂ (pCO₂) ou fugacidade (f_{CO2}). O sistema de carbonatos pode, pois, ser caracterizado recorrendo à medição de apenas dois dos quatro parâmetros referidos, sendo os restantes parâmetros calculados utilizando relações termodinâmicas.

O termo "pH" é usado para expressar o grau de acidez ou basicidade de uma solução em termos de concentração de iões de hidrogénio (H⁺). Num ecossistema aquático, o pH, para além de ser responsável pela capacidade tampão, é também determinante para a maioria dos processos e reacções que aí ocorrem.

A alcalinidade total (TA), definida como o número de moles do ião hidrogénio equivalente ao excesso de protões "receptores" em relação aos protões "dadores" num quilograma de amostra (ver Dickson *et al.*, 2007), é dada por:

$$TA = [HCO_{3}^{-}] + 2 \cdot [CO_{3}^{2-}] + [B(OH)_{4}^{-}] + [OH^{-}] + [HPO_{4}^{2-}] + 2 \cdot [PO_{4}^{3-}] + + [SiO(OH)_{3}^{-}] + [NH_{3}] + [HS^{-}] + ... - [H^{+}]_{free} - [HF] - [HSO_{4}^{-}] - [H_{3}PO_{4}] - ...$$
(2.7)

em que os parêntesis rectos representam as concentrações totais das espécies, $[H^+]_{free}$ a concentração do ião hidrogénio livre, e as reticências representam as espécies ácidas ou básicas minoritárias não identificadas ou cuja concentração é tão reduzida que é desprezável. Os iões de carbonato e borato (três primeiros termos da equação (2.7)) representam 99.4% da alcalinidade total, enquanto as espécies de carbonatos, designadas por alcalinidade de carbonatos (TA_C; (2.8)), representam cerca de 96% da alcalinidade total.

$$TA_{C} = \left[HCO_{3}^{-}\right] + 2 \cdot \left[CO_{3}^{2-}\right]$$

$$\tag{2.8}$$

O carbono inorgânico dissolvido (DIC) é definido como a soma das espécies de carbonato:

$$DIC = \left[CO_{2}^{*}\right] + \left[HCO_{3}^{-}\right] + \left[CO_{3}^{2-}\right]$$
(2.9)

correspondendo o termo $[CO_2^*]$ à soma das concentrações de dióxido de carbono e ácido carbónico. O ião HCO_3^- representa 84 a 94% do DIC.

O CO₂ gasoso na atmosfera, expresso em termos de fugacidade (f_{CO2} / atm), está relacionado com o CO₂ aquoso na água do mar ([CO₂] / mol kg⁻¹) quando em equilíbrio, através do coeficiente de solubilidade da lei de Henry (K₀ / mol kg⁻¹ atm⁻¹) (2.1). Atendendo a que o CO₂ é um gás não ideal, a sua pressão parcial (pCO₂) é dada por:

$$pCO_2 = \frac{f_{CO2}}{F_p}$$
(2.10)

sendo F_p o factor de correcção para a fugacidade de CO₂ (Anexo A.3).

2.3 Difusão do CO₂ entre o oceano e a atmosfera

O CO₂ distribui-se entre a atmosfera e o oceano por difusão molecular devido à diferença de pressão entre as duas interfaces. Quando a pressão atmosférica de CO₂ é superior à da superfície do oceano ocorre difusão de CO₂ para o oceano.

O fluxo de CO₂ entre a água e o ar é determinado pelo produto da diferença da pressão parcial de CO₂ entre a água e o ar (Δp CO₂), a força termodinâmica, e a velocidade de transferência de CO₂ (*k*), o parâmetro cinético. Ou seja, o fluxo de CO₂ através da interface água-ar é definido por:

$$CO_{2}Flux = \frac{d[CO_{2}]}{dt}$$
$$= k \cdot K_{0} \cdot (\Delta pCO_{2})$$
$$= k \cdot K_{0} \cdot (pCO_{2,water} - pCO_{2,air})$$
(2.11)

Os valores negativos dos fluxos indicam introdução de CO_2 da atmosfera para a água, constituindo assim a água um sumidouro de CO_2 , enquanto os fluxos positivos indicam que a água é uma fonte de CO_2 para a atmosfera.

Com base num número considerável de estudos, considera-se que, para os gases altamente solúveis como o CO_2 , *k* depende de uma série de variáveis, em particular da turbulência na camada aquosa de fronteira com a atmosfera (camada de mistura). No oceano e lagos o principal factor que gera turbulência na interface água-ar é o vento, sendo *k* frequentemente parametrizado em função da sua velocidade (Wanninkhof, 1992). Nos rios, a turbulência é principalmente devida à fricção de fundo provocada pela circulação da água, pelo que *k* pode ser parametrizado em função da velocidade da corrente, profundidade da coluna de água e irregularidade do fundo (O'Connor e Dobbins, 1958; Wanninkhof *et al.*, 1990). Nos estuários, em particular nos estuários macrotidais, a turbulência é simultaneamente gerada pelo vento e fricção nas interfaces devido às correntes de maré (Borges *et al.*, 2004a, b; Zappa *et al.*, 2003, 2007). Recentemente,

Abril *et al.* (2009) demonstraram que nos estuários a área da superfície e a turbidez da água são também factores que afectam a velocidade de transferência de $CO_2(k)$.

2.4 Processos que controlam o CO₂

O CO₂ é um gás que não é quimicamente reactivo na atmosfera. Contudo, quando dissolvido na água, neste caso água marinha, o gás torna-se reactivo e participa em várias reacções químicas, físicas, biológicas e geológicas (Tabela 2.1), muitas delas bastante complexas. Assim, processos físicos, químicos e biológicos controlam o CO₂ no oceano através de determinados mecanismos, nomeadamente os que envolvem a "bomba de solubilidade", a "bomba de carbonato" e a "bomba orgânica", também conhecida por "bomba biológica".

Processo	Reacção							
Absorção/libertação de CO ₂ do oceano								
	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$							
Sedimentação								
	$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$							
Fotossíntese								
	$nCO_2 + nH_2O \xrightarrow{hv} (CH_2O)_n + nO_2$							
Respiração / Decomposi	ção							
	$(CH_2O)_n + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$							
Metanogenese								
C	$CH_{3}COO^{-} + H^{+} \rightarrow CH_{4} + CO_{2}$ $CO_{2} + 4H_{2} \rightarrow CH_{4} + 2H_{2}O$							
Desgaste climático								
C	$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^{-}$							
Mineralização								
3	$(CH_2O)_{\prime\prime}(NH_3) + \gamma O_2 \rightarrow NH_3 + \gamma CO_2 + \gamma H_2O$							
Desnitrificação								
	$(CH_2O)(NH_2) + 0.8\gamma NO_2 \pm 0.8\gamma H^+ \rightarrow NH_2 + \gamma CO_2 + 0.4\gamma N_2 + 1.4\gamma H_2O$							
Nitrificação								
1 (IIIII) uçub	$NH_{+} + 2Q_{-} \rightarrow NQ_{-}^{-} + H_{+}Q + H^{+}$							
Redução de sulfato								
Redução de Sultato								
	$(CH_2O)_{\gamma}(NH_3) + \frac{7}{2}SO_4^{2-} + \frac{7}{2}H^+ \rightarrow NH_3 + \gamma CO_2 + \frac{7}{2}HS^- + \frac{7}{2}H_2O$							
Re-oxidação de sulfato								
···· ; ··· · · · · · · · · · · · · · ·	$HS^- + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$							

Tabela 2.1 – Processos biogeoquímicos que afectam os parâmetros do sistema de carbonatos.

Apresenta-se na Figura 2.1 uma representação esquemática dos mecanismos inerentes às bombas referidas.



Figura 2.1 – Representação esquemática dos processos que controlam o CO₂ no oceano. Autores: Grobe, H., Wegener, A., 2006. Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Alemanha.

Os processos envolvidos na "bomba de solubilidade" consistem na troca de CO_2 através da interface água-ar e no seu posterior transporte até às águas de fundo, sendo a quantidade de CO_2 absorvida pelo oceano dependente ainda da temperatura. O CO_2 pode por sua vez ser transportado das águas de fundo para as águas de superfície em situações de afloramento.

A "bomba biológica" promove o transporte do CO_2 da superfície para o fundo dos oceanos via produção fitoplanctónica (fotossíntese). Enquanto parte do fitoplâncton entra na cadeia trófica, outra parte é transportada por sedimentação para as camadas mais profundas do oceano. Contudo, uma fracção dessa matéria orgânica sofre um processo de oxidação e decomposição ao longo da coluna de água. A "bomba biológica", através da qual parte do carbono fixado fotossinteticamente se deposita nas camadas de água profundas e no sedimento, é considerada a principal responsável pela retenção de CO_2 no oceano.

Contrastando com esta bomba, a "bomba de carbonato" envolve a produção e dissolução de algas e animais marinhos calcificados, constituídos por estruturas (exoesqueletos) de carbonato de cálcio, maioritariamente na forma de calcite, aragonite e calcites de magnésio. Nessa medida, as trocas entre o oceano e a atmosfera são também controladas biologicamente através dos processos de calcificação e dissolução de CaCO₃. Enquanto o processo de calcificação (2.5) em

águas superficiais contribui para o decréscimo de TA e de DIC e aumento de pCO_2 , a dissolução nas camadas mais profundas favorece, por sua vez, o aumento de TA e DIC. Já o processo de fotossíntese (2.6) fomenta o decréscimo de DIC e pCO_2 , não afectando contudo a TA. O efeito resultante da precipitação de CaCO₃ e da fotossíntese dependerá pois da importância relativa dos dois processos, embora normalmente a produção fotossintética seja quatro vezes mais importante que a formação de exoesqueletos (por exemplo, Doney *et al.*, 2009).

Outros processos, como a respiração aeróbia e a oxidação da matéria orgânica, contribuem para o aumento dos parâmetros DIC e pCO_2 . Também nos processos de nitrificação e oxidação por hidrogenossulfureto ocorre consumo de O_2 , contribuindo esses processos para a diminuição da quantidade de CO_2 e, consequentemente, decréscimo de TA.

2.5 Impacto do aumento do CO₂ atmosférico

A terra e o oceano são, desde 1900 (Knorr, 2009), responsáveis pela absorção de cerca de 60% das emissões do CO_2 antropogénico, constituindo um importante feedback negativo às emissões de CO_2 . Contudo, à medida que a temperatura das águas superficiais aumenta, a solubilidade do CO_2 na água do mar e a capacidade tampão do sistema de carbonatos diminuem (IPCC, 2007). Outro aspecto que eventualmente resulta das alterações climáticas em curso é a modificação da circulação termohalina, afectando a eficiência das bombas de solubilidade e de carbonatos responsáveis pelo transporte do CO_2 entre a camada de mistura superficial e o fundo do oceano.

Estas alterações são mais importantes no oceano costeiro do que no oceano aberto, já que o oceano costeiro apresenta uma actividade biológica mais intensa. As alterações da actividade biológica relacionadas com o aumento de descargas antropogénicas de nutrientes pelos rios, águas subterrâneas e atmosfera, vão afectar a química dos carbonatos e, consequentemente os organismos marinhos, os ecossistemas e os bens e serviços que proporcionam. Nos últimos anos tem sido realizado um considerável esforço de investigação abordando estes aspectos (por exemplo, Doney *et al.*, 2009; Feeley *et al.*, 2009; Borges, 2011).

2.5.1 Na física do oceano

Com o aquecimento global são esperadas alterações na física do oceano costeiro passíveis de alterar o ciclo do carbono e os fluxos água-ar de CO₂. Das alterações em curso, ou previstas, destacam-se aumento da estratificação das massas de água, aumento do afloramento costeiro, expansão das zonas deficitárias de oxigénio, recuo dos gelos marinhos e modificações no regime de transporte de água doce para o oceano.

Segundo Sarmiento *et al.* (1998), a intensificação da estratificação das águas é susceptível de favorecer a redução da circulação termohalina, assim como a captação do CO₂ antropogénico

pelo oceano. Também o aumento da estratificação irá reduzir o fluxo de retorno de carbono e nutrientes das águas profundas do oceano para a superfície.

Alguns investigadores postularam (Dickson *et al.*, 1988; Bakun, 1990, 1992; Santos *et al.*, 2005; McGregor *et al.*, 2007) e modelaram (Snyder *et al.*, 2003; Diffenbaugh *et al.*, 2004) o aumento da intensidade e duração do afloramento costeiro, nomeadamente como resposta à intensificação de ventos favoráveis devido aos acentuados contrastes térmicos entre a terra e o mar. Contudo, outros reportam uma tendência de diminuição do afloramento costeiro (Dias, 1994; Dias *et al.*, 1996; Lavin *et al.*, 2000; Lemos e Pires, 2004; Lemos e Sansó, 2006). No caso da costa ocidental da Península Ibérica verificaram-se alterações significativas no afloramento costeiro durante o período de 1947 a 2008, sobretudo aumento da frequência e intensidade dos ventos norte no Inverno, favorecendo episódios de afloramento nesse período do ano (Dias *et al.*, 1996; Borges *et al.*, 2003; Santos *et al.*, 2005; Relvas *et al.*, 2007) e uma intensificação substancial do padrão de afloramento nos meses de Verão (Julho a Setembro) (Relvas *et al.*, 2009). Têm sido evidenciadas relações entre as respectivas alterações e a Oscilação do Atlântico Norte (NAO) (Borges *et al.*, 2003; Santos *et al.*, 2005) que fazem parte do padrão do Sistema de Afloramento da Corrente das Canárias (Santos *et al.*, 2005).

A resposta, em termos de fluxos água-ar de CO_2 , provocada por aumento de afloramento costeiro é, no entanto, difícil de prever na medida em que o transporte vertical de águas enriquecidas em DIC pode conduzir à emissão de mais CO_2 para a atmosfera, enquanto o transporte de nutrientes das camadas profundas eventualmente induz aumento da produtividade primária e, consequentemente favorece o armazenamento de CO_2 atmosférico no oceano. Assim, processos que controlam a dinâmica das trocas água-ar de CO_2 nos sistemas costeiros aflorados induzem efeitos antagónicos e em última instância determinam a capacidade destas áreas absorverem ou emitirem CO_2 para a atmosfera.

2.5.2 Na química dos carbonatos

A sequestração oceânica do CO_2 antropogénico conduz a alterações na química da água do mar através de mudanças no equilíbrio termodinâmico do sistema de CO_2 , provocando especificamente diminuição do pH, da concentração dos iões de carbonato, e do estado de saturação de $CaCO_3$ (Orr *et al.*, 2005). No entanto, o aumento dos níveis de CO_2 na água superficial favorece o processo de fotossíntese e a acumulação de matéria orgânica nos sedimentos, assim como a dissolução de $CaCO_3$ na respectiva água intersticial (Andersson *et al.*, 2003). De facto, estes processos contribuem significativamente para prevenir um aumento mais rápido de CO_2 na atmosfera do que o actualmente observado.

Também, o efeito da eutrofização poderá contrariar o efeito da acidificação do oceano na química dos carbonatos das águas superficiais em sistemas costeiros marinhos altamente produtivos. Por outro lado, modificações nas descargas fluviais, nomeadamente de nutrientes nas

zonas costeiras, podem afectar a química dos carbonatos, contrariando ou potenciando o efeito de acidificação do oceano (Borges e Gypens, 2010). O impacto da acidificação do oceano será ainda modelado pelo resultado conjunto do aumento da temperatura e da estratificação das águas. Enquanto o aumento de temperatura tem um efeito directo nas taxas metabólicas do biota, o aumento da estratificação condiciona o transporte vertical de DIC e nutrientes assim como as condições de luz do oceano.

Convém também referir que o conhecimento da interacção entre os ciclos do carbono e dos nutrientes, especialmente do azoto e do fósforo, é crucial em termos da avaliação da capacidade de armazenamento de carbono pela biosfera (Kühn *et al.*, 2010; Matear *et al.*, 2010), uma vez que uma situação de limitação de nutrientes pode conduzir a uma significativa redução da capacidade de captação de carbono pela biosfera (Matear e Hirst, 1999; Sokolov *et al.*, 2008; Wang e Houlton, 2009).

2.5.3 No biota

O processo de acidificação do oceano já em curso, provocado pela absorção de CO₂ antropogénico, tem causado alterações em determinadas propriedades biogeoquímicas. Este processo tem tendência a acelerar, estando previsto até finais deste século uma redução de pH de 0.3 a 0.5 unidades (Caldeira e Wickett, 2005; Raven *et al.*, 2005; IPCC, 2007). Isto representa uma alteração para além da variabilidade espacial e sazonal a que normalmente as espécies marinhas se encontram sujeitas em águas oceânicas. Embora os ecossistemas marinhos apresentem uma considerável resistência a alterações ambientais, tem sido verificado experimentalmente que alterações com a magnitude das previstas pelos cenários do IPCC podem conduzir a reduções significativas das taxas de calcificação, assim como provocar alterações noutros aspectos da fisiologia dos organismos marinhos fitoplanctónicos e bentónicos (por exemplo, Klepays *et al.*, 2006; Fabry *et al.*, 2008; Guinotte e Fabry, 2008; Widdicombe e Spicer, 2008; Hendriks *et al.*, 2010).

Em relação a alguns organismos marinhos calcificadores a resposta à acidificação do oceano está de certa forma bem documentada (por exemplo, Kleypas *et al.*, 2006; Doney *et al.*, 2007; Fabry *et al.*, 2008), verificando-se redução da produção de CaCO₃ por espécies fitoplanctónicas e bentónicas, que por sua vez, é susceptível de proporcionar um feedback negativo ao aumento do CO₂ atmosférico. No entanto, o impacto combinado da acidificação e do aumento da temperatura parece conduzir a respostas menos lineares por parte do fitoplâncton (Feng *et al.*, 2008). Outro dos efeitos da acidificação consiste, eventualmente, em alterações na composição do fitoplâncton (Riebesell, 2004; Engel *et al.*, 2005; Orr *et al.*, 2005; Royal Society, 2005), resultando um potencial impacto no ciclo e exportação do carbono e, consequentemente, nos fluxos água-ar de CO₂. Também o aumento da estratificação das águas pode favorecer o desenvolvimento de comunidades fitoplanctónicas adaptadas a condições de elevada intensidade

de luz e baixa concentração de nutrientes inorgânicos. Por exemplo, a proliferação de cocolitoforídeos (Tyrrell e Merico, 2004) em algumas áreas localizadas a latitudes elevadas, nomeadamente no Mar Bering (Merico *et al.*, 2003) e no Mar Barrents (Smyth *et al.*, 2004), assim como mudanças das comunidades fitoplanctónicas do Atlântico Norte na direcção de um aumento de cocolitoforídeos à custa de diatomáceas (Antia *et al.*, 2001), podem ser explicadas pelo aumento de temperatura e estratificação.

Atendendo a que a composição das espécies de fitoplâncton é vulnerável a todo o tipo de perturbações mencionadas, é previsível a ocorrência de impactos nos níveis tróficos mais elevados. Tal pode ser ilustrado para alguns organismos, nomeadamente os bivalves, que constituem um recurso bastante importante para a pesca e a aquacultura, e desempenham um papel fundamental no funcionamento dos ecossistemas costeiros, na medida em que são um elo de ligação entre a produtividade primária e os níveis tróficos superiores. Embora tenham sido identificados há muito os efeitos negativos da acidificação nestes organismos (Loosanoff e Tommers, 1947), estudos recentes revelam efeitos significativos não só em diferentes espécies de bivalves, mas também em diferentes estádios de vida, como redução da calcificação (Gazeau *et al.*, 2007; Kurihara *et al.*, 2009; Miller *et al.*, 2009), redução do crescimento da concha (Michaelidis *et al.*, 2005; Berge *et al.*, 2006), e aumento da mortalidade (Talmage e Gobler, 2009).

Quanto a efeitos da acidificação nos peixes, tem-se verificado que estes organismos têm capacidade de regular a quantidade de bicarbonato eliminado através do intestino num processo controlado por hormonas (Wilson *et al.*, 2009; Fuentes *et al.*, 2010). O bicarbonato de cálcio produzido é insolúvel, formando precipitados e contribuindo substancialmente para a sequestração do CO_2 em solução.

É de salientar que a resposta do biota à acidificação dos oceanos é específica para cada espécie, mesmo dentro do mesmo grupo taxonómico, sendo portanto bastante mais variável e complexa do que anteriormente descrito (Miller *et al.*, 2009). Estudos recentemente realizados em Portugal com a espécie de amêijoa *Ruditapes decussatus* (Range *et al.*, 2011) reforçam esta conclusão, e sugerem que, mesmo para a mesma espécie, a resposta pode variar localmente. Estes estudos sublinham o risco de extrapolar resultados de algumas espécies ou de uma região para outra (CIESM, 2008).

Os estudos referenciados põem em evidência o frágil equilíbrio do meio marinho e interdependências entre o meio e os organismos, alertando para a necessidade da preservação dos recursos marinhos no contexto das alterações climáticas. Além disso, os muitos processos (físicos e biogeoquímicos) que envolvem a dinâmica do CO_2 nos ecossistemas marinhos, tendo alguns deles efeitos antagónicos, dificultam a previsão do comportamento desses sistemas como fontes ou sumidouros de CO_2 . Assim, de forma a reduzir tais incertezas há que estudar aprofundadamente os ecossistemas, avaliando os principais processos e quantificando fluxos água-ar de CO_2 em diferentes escalas (temporais e espaciais).

3

ESTADO DA ARTE

"O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano." Isaac Newton

3.1 Considerações iniciais

Nas últimas décadas foi desenvolvido muito trabalho de investigação face à crescente preocupação relacionada com as alterações climáticas e seus impactos. Muito desse trabalho incidiu nas fontes e sumidouros de CO₂, devido à sua importância como gás com efeito de estufa e à sua crescente concentração atmosférica desde a Revolução Industrial. Nesse sentido, desde 1950 várias estações de monitorização estão operacionais em diversos locais do mundo (www.esrl.noaa.gov) de forma a acompanhar tendências espaciais e temporais das concentrações de CO₂.

Dada a importância do oceano como sumidouro de CO_2 , têm sido realizadas numerosas campanhas oceanográficas em diferentes ecossistemas, de forma a permitir quantificar os fluxos de CO_2 através da interface água-ar, os quais constituem uma preocupação imediata relacionada com as questões climáticas. A investigação desenvolvida tem contribuído para a identificação dos processos mais relevantes associados ao ciclo do carbono, nomeadamente os que regulam a distribuição do CO_2 , e para calibrar e validar modelos de previsão de possíveis climas futuros, que permitam aos decisores políticos tomar decisões de carácter ambiental e estabelecerem metas de redução de emissões de CO_2 .

3.2 Fluxos de CO₂ no oceano aberto

O oceano global constitui o principal sumidouro do CO₂ atmosférico de origem antropogénica, absorvendo anualmente 1.4 ± 0.7 Pg C (Takahashi *et al.*, 2009). Embora o oceano Atlântico ocupe somente 23% da área total dos oceanos, é responsável por 41% do fluxo anual de CO₂ da atmosfera para os oceanos. Em contrapartida, o oceano Pacífico, ocupando a maior área (47% da área total), corresponde unicamente a 32% do fluxo global devido às emissões de CO₂ que ocorrem na zona do pacífico equatorial (0.48 Pg C yr⁻¹). A nível regional, o fluxo médio líquido de CO₂ na interface água-ar varia entre os vários oceanos (Figura 3.1), sendo o Pacífico equatorial (14°N–14°S) a maior fonte de CO₂ para a atmosfera, e os oceanos temperados entre 14° e 50° nos dois hemisférios, os maiores sumidouros de CO₂, captando cerca de 0.70 Pg C yr⁻¹ e 1.05 Pg C yr⁻¹, respectivamente no hemisfério norte e sul (Takahashi *et al.*, 2009).

Em termos de variabilidade sazonal, os fluxos de CO_2 no oceano dependem de uma combinação de factores, tais como alterações sazonais da temperatura da água, utilização biológica de CO_2 e mistura de massas de água de diferente origem, assim como alterações na velocidade do vento (Takahashi *et al.*, 2002).



Figura 3.1 – Média anual líquida dos fluxos água-ar de CO₂ (g C m⁻² yr⁻¹) normalizados para o ano de referência de 2000 (condições de ausência do El Niño) com base em 3.0 milhões de medições de pCO₂ realizadas entre 1970 e 2007. Adaptado de Takahashi *et al.* (2009).

3.3 Fluxos de CO₂ no oceano costeiro

O oceano costeiro inclui estuários, comunidades de macrofitas, mangais, recifes de coral, sapais e restantes plataformas continentais. Trata-se de uma região pouco profunda (< 200 m) que ocupa aproximadamente 7% (~ $26x10^6$ km²) da superfície do oceano, onde a terra, o oceano e a atmosfera interactuam (Walsh, 1988). Apesar da sua reduzida área, o oceano costeiro recebe quantidades consideráveis de matéria orgânica e nutrientes de origem terrestre, e nele ocorrem trocas em grande quantidade de matéria e energia com o oceano aberto através da vertente continental, constituindo assim uma das áreas mais activas da biosfera (Gattuso *et al.*, 1998). Esta região tem grande valor socio-económico uma vez que cerca de 40% da população mundial habita no limite dos 100 km da linha de costa. Como consequência do contínuo crescimento demográfico nesta região, a pressão antropogénica a que o oceano costeiro está sujeito vai continuar a aumentar sendo, pois, previsível intensos fluxos de CO₂ na interface água-ar.

O fluxo de CO₂ entre o oceano costeiro e a atmosfera tem sido avaliado por diversos investigadores, quer recorrendo à extrapolação de valores de fluxos de um único mar costeiro, quer através da compilação de dados disponíveis na literatura referentes a diversos mares costeiros. A mais recente estimativa aponta para um valor de armazenamento de CO₂ atmosférico que varia entre -0.36 e -0.33 Pg C yr⁻¹ (Chen e Borges, 2009; Borges, 2011), correspondendo a 24–26% do valor recentemente estimado para o oceano aberto. Este valor de CO₂ estimado para o oceano costeiro é semelhante ao valor simulado por modelos (-0.34 Pg C yr⁻¹) (Rabouille *et al.*, 2001). Contudo, Borges (2005) demonstrou que quando os estuários são incluídos nos balanços de trocas de CO₂, o oceano costeiro actua como fonte de CO₂ para a atmosfera, diminuindo a absorção do CO₂ atmosférico pelo oceano global em cerca de 12%. Resultados de diversos modelos geralmente reforçam estas conclusões (Andersson *et al.*, 2003; Andersson e Mackenzie, 2004).

Em relação ao oceano costeiro da Península Ibérica existem dados disponíveis de fluxos de CO_2 apenas para alguns segmentos da plataforma continental (Tabela 3.1; Figura 3.2). Os fluxos de CO_2 para estas zonas da plataforma Ibérica variam entre -2.9 e -0.2 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1), os quais estão em concordância com os referidos por Takahashi *et al.* (2002), mostrando o comportamento da plataforma como sumidouro de CO_2 .

Pérez *et al.* (1999) estimaram fluxos médios água-ar de CO₂ de -0.4 mol C m⁻² yr⁻¹ para a costa norte de Portugal (39.8–40.9°N e 9.0–11.2°W), os quais apresentam grande variabilidade espacial e distribuição complexa. Também para a plataforma continental norte de Portugal e Galiza (40°N a 43°N e 11°W), os mesmos autores estimaram um fluxo médio de -0.2 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1). Contrastando com esses valores, Borges e Frankignoulle (2002a, b) avaliaram uma absorção anual de CO₂ nesta região em -2.6 ou -1.3 mol C m⁻² yr⁻¹, dependendo da parametrização de vento utilizada (Tabela 3.1). Os fluxos de CO₂ na plataforma continental da Galiza variaram sazonalmente, apresentando valores mais elevados no Verão que no Inverno (Tabela 3.1), possivelmente devido à ocorrência de afloramento costeiro no Verão e decréscimo da temperatura no Inverno (Borges e Frankignoulle, 2002a).

No Golfo da Biscaia são referidos por Frankignoulle e Borges (2001a) fluxos médios de CO_2 de -2.9 e -1.7 mol C m⁻² yr⁻¹, dependendo também do coeficiente de transferência de CO_2 utilizado (Tabela 3.1).



Figura 3.2 – Map of the Iberian Peninsula including the geographical location of ecosystems investigated. Map of the Portuguese ecosystems studied, adjacent waters to (A) Douro estuary and to (B) Tagus and Sado estuaries, and (C) Tagus estuary, showing the survey stations (\bullet). (C) Map of Tagus estuary also evidences the hotspot areas of more intense CO₂ emissions.

A sul da Península Ibérica, existem dados disponíveis para o Golfo de Cádiz e o Estreito de Gibraltar. Embora ambas as regiões se comportem como sumidouros de CO₂, cujos fluxos médios variam entre -2.5 e -0.4 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1), Huertas *et al.* (2006) observaram no Golfo de Cádiz uma variabilidade sazonal entre -2.0 mmol C m⁻² d⁻¹ no Outono e 0.8 mmol C m⁻² d⁻¹ no Verão (Tabela 3.1). Contudo, num estudo anterior realizado nesse mesmo Golfo no Inverno em condições de tempestade (velocidade do vento de 15 ± 3 m s⁻¹), González-Dávila *et al.* (2003) obtiveram um fluxo de CO₂ de -19.5 ± 3.5 mmol C m⁻² d⁻¹ (Tabela 3.1). Já o trabalho desenvolvido por Aït-Ameur e Goyet (2006) revelou que no Verão de 2002 o Golfo de Cádiz funcionou como fonte de CO₂, emitindo em média para a atmosfera 18.6 ± 4.0 mmol C m⁻² d⁻¹ (Tabela 3.1). Estes autores mencionam que a complexa circulação do Golfo de Cádiz desempenha um papel crucial na sequestração de carbono antropogénico e seu armazenamento em profundidade, influenciando as propriedades bioquímicas das águas do Oceano Atlântico Norte.

Tabela 3.1 – CO_2 data compilation for coastal ecosystems of the Iberian Peninsula. System location, temporal and spatial sampling coverage, sampling area, range of partial pressure of CO_2 (*p*CO₂), seasonal and mean annual water-air CO₂ fluxes and corresponding gas transfer velocity (*k*). *p*CO₂ were measured in the field (*) or estimated from the measurement of any other two parameters of the carbonate system (total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), pH).

Iberian Coastal	°E	°N	Date (No. of	Area ^a (km ²)	pCO ₂ Range	Water-Air CO ₂ fluxes ^b						
						spring	summer	autumn	winter	annual	<i>k</i>	References ${}^{\text{¥}}$
Ocean (country)			Samplings)		(µatm)		$(\mathbf{mmol} \mathbf{C} \mathbf{m}^{-2} \mathbf{d}^{-1})$			(mol C $m^{-2}yr^{-1}$)	(cm h ⁻¹)	
CONTINENTAL INNE	R SHEL	F										
Non-estuaries marshes		-										
Rio San Pedro (SP)	-5.7	36.6	2004 (10)	fs	981 - 4680		73 –	177		39.4	с	1
			2004 (4)	fs	380 - 3760 *		6 – 1	68		16.9	CA	2
Inner estuaries			()									
Asón (SP)			1998 (1)	3.5	246 - 436	-10.8 - 6.3	-	_	-	-1.1	CA	3
Aveiro Lagoon (PT)	-8.7	40.7	-	-	143 – 11 335 *	-	-	-	-	12.4	-	4
Douro (PT)	-8.7	41.1	1997 (1)	2.4	1330 - 2200 *	-	-	-	-	76.0	D	5
Gualdaquivir (SP)	-6.0	37.4	2000 / 03 (5)	38.6	518-3606 *	-	-	-	-	31.1	22.5	6
			1994 / 95	fs	220 - 500	-0.440.18	-0.420.03	-0.07 - 0.75	-0.13 - 0.04	-0.02	WT	7
Ría de Vigo (SP)	-8.8	42.2	1997 (5)	117	285-615 *	-0.74 - 0.39	-1.31 - 0.13	-0.05 - 1.80	-1.530.30	-0.03 - 0.03	WT	8
Sado (PT)	-8.9	38.5	1997 (1)	102	575 - 5700 *	-	-	-	-	31.3	D	5
Saja-Besaya (SP)	-2.7	43.4	1998 (1)	-	264 - 9728	-9.2 - 988.0	-	-	-	52.2	CA	3
Urdaibai (SP)			1998 (1)	1.9	256 - 1569	-5.5 - 63.3	-	-	-	11.0	CA	3
Adjacent waters												
Ría de Vigo (SP)	-9.0	42.2	1994 / 95	fs	220 - 500	-2.91.0	-13.50.2	-4.21.3	0.2 - 2.3	-0.7	WT	7
CONTINENTAL OUT	ER SHEL	.F										
Northern Iberia												
North Portugal (PT)	-11.0	40.5	1993 (2)	-	320 - 460	-2.6 ± 0.7	0.3 ± 1.5	-	-	-0.4	WT	9
	11.0	41.0	1993 / 94 (3)		320 - 460	-1.40 ± 0.5	0.27 ± 1.2	-0.26 ± 1.0	-	-0.2	WT	9
North Iberia (PT+SP)	-11.0	41.0	1997 / 99 (6)	-	-	-	-4.5	-0.9	-	-1.3 / -2.6	LM / T	10, 11
Galician Coast (SP)	-9.2	42.5	1997 / 99 (6)	-	265-415 *	-	-2.3 ± 0.6	-4.8 ± 1.0	-	-2.2	W	10
Gulf of Biscay (SP)	-7.9	49.0	1993 / 99 (11)	122x10 ^{3 d}	260-460 *	-2.01	-5.51	-0.51	0.31	-2.9 / -1.7	W/LM	12
Southern Iberia												
			1998 (1)		-	-	-	-	-19.5 ± 3.5	-	-	13
Gulf of Cadiz (SP)	-7.0	37.0	2002 (1)	-	300 - 450	-	18.6 ± 4.0	-	-	-	W	14
			2003 / 04 (12)		125 - 700	0.5	0.8	-2.0	-0.4	-0.4	W	15
Strait of Gibraltar (SP)	-5.7	36.0	1997 / 99 <u>(</u> 3)	9x10 ³ e	330 - 390 *	-5.5 ± 2.0	-	3.0 ± 8.0	-19.0 ± 6.0	-2.5	W	16 ^f

^a Values correspond to sampled area

^b Negative water-air CO₂ flux values indicate an emission of CO₂ from the atmosphere to the water. Spring: March–May; summer: June–August; autumn: September–November; winter: December–February

^c Averaged water-air fluxes using four different parameterizations to calculate the gas transfer coefficient: Clark *et al.* (1995), Carini *et al.* (1996), Kremer *et al.* (2003), and Borges *et al.* (2004a) taking into account the contribution of the water current from the conceptual relationship of O'Connor and Dobbins (1958)

^d From Huthnance (2009)

^e From Cape Sagres to Gibraltar based on Jones et al. (1997)

^f Spring and winter values were from CANIGO project cruises carried out during May 1999 and February 1998, respectively

Abbreviations are as follows: CA, Carini *et al.* (1996); D, direct measurements with a floating dome; fs, fixed station; LM, Liss and Merlivat (1986); PT, Portugal; SP, Spain; T, Tans *et al.* (1990); W, Wanninkhof (1992); WT, Woolf and Thorpe (1991)

^{*} (1) Ferrón *et al.* (2007); (2) de la Paz *et al.* (2008); (3) Ortega *et al.* (2005); (4) Borges and Frankignoulle (unpublished data); (5) Frankignoulle *et al.* (1998); (6) de la Paz *et al.* (2007); (7) Álvarez *et al.* (1999); (8) Gago *et al.* (2003); (9) Pérez *et al.* (1999); (10) Borges and Frankignoulle (2002a); (11) Borges and Frankignoulle (2002b); (12) Frankignoulle and Borges (2001a); (13) González-Dávila *et al.* (2003); (14) Aït-Ameur and Goyet (2006); (15) based on Huertas *et al.* (2006) but flux values converted to the *k* parameterization given by Wanninkhof (1992) using conversion factors determined from the Rayleigh frequency distribution from values originally computed from the *k* parameterization given by Woolf and Thorpe (1991); (16) Santana-Casiano *et al.* (2002)

Em relação ao Estreito de Gibraltar, alguns trabalhos (Álvarez *et al.*, 2005; Aït-Ameur e Goyet, 2006; Huertas *et al.*, 2009) mencionam que se trata de uma área de controlo das trocas biogeoquímicas que ocorrem entre o Mar Mediterrânico e o oceano Atlântico. Segundo Santana-Casiano *et al.* (2002), o Estreito de Gibraltar funciona como um sumidouro de CO₂ atmosférico (-2.5 mol C m⁻² yr⁻¹; Tabela 3.1), embora no Outono actue como fonte deste gás para a atmosfera $(3.0 \pm 8.0 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}; \text{ Tabela 3.1}).$

Também a zona a sul da Península Ibérica, a ~130 km de Faro (Figura 3.2), se comportou como uma fonte de CO₂ para a atmosfera (Oliveira *et al.*, 2006a). O estudo realizado em Outubro de 2001 durante um ciclo de 24 horas sob condições de afloramento costeiro, revelou uma emissão de CO₂ de 12 ± 8 mmol C m⁻² d⁻¹ (Tabela 5.7), verificando-se emissões mais elevadas de CO₂ quando a velocidade do vento foi mais intensa.

3.3.1 Fluxos de CO₂ nos estuários

Os estuários são dos ecossistemas aquáticos mais produtivos e dinâmicos (por exemplo, Ketchum, 1983; Gattuso *et al.*, 1998). Geralmente estes sistemas são caracterizados por fortes gradientes físico-químicos e intensa actividade biológica, e ainda por considerável sedimentação e ressuspensão. Como os estuários cobrem relativamente extensas áreas da costa, desempenham papéis chave no ciclo do carbono em termos regionais.

Hoje em dia é inequivocamente aceite que os estuários interiores actuam como fontes de CO_2 para a atmosfera, essencialmente devido ao seu metabolismo de natureza heterotrófica (por exemplo, Odum e Wilson, 1962; Kemp *et al.*, 1997; Gattuso *et al.*, 1998; Gazeau *et al.*, 2004), emitindo em média 32.1 mol C m⁻² yr⁻¹, o que corresponde a 0.36 Pg C yr⁻¹ (Chen e Borges, 2009). A frequente natureza heterotrófica dos estuários é essencialmente mantida pelas descargas fluviais/terrestres de carbono e águas residuais em áreas de elevada concentração populacional, funcionando estes sistemas como filtros das descargas e bypass do carbono para a atmosfera. Parte do carbono introduzido nos estuários é eventualmente exportado para a zona costeira adjacente, uma fracção é emitida para a atmosfera na forma de CO_2 , e parte permanece na coluna de água e no sedimento. A permanência do carbono em cada um destes compartimentos depende das características de cada estuário. Dentro de um mesmo estuário o CO_2 pode ainda apresentar considerável variabilidade espacial e temporal devido à sua complexa hidrodinâmica e geomorfologia (Frankignoulle *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000). As fontes, fluxos e mecanismos de transporte e transformação do CO_2 constituem pois um dos temas actuais mais relevantes da geoquímica das águas estuarinas.

Um dos aspectos importantes na compilação de Chen e Borges (2009) reside na grande variabilidade da pCO_2 nos estuários (143–11335 µatm), originando fluxos água-ar de 2.2 até 76.0 mol C m⁻² yr⁻¹. Da referida compilação salienta-se ainda que os estuários da Europa Ocidental foram os mais estudados, representando 47% do total dos sistemas apresentados. Contudo, em termos de variabilidade inter-anual, e em particular ao longo das décadas, os estudos publicados de fluxos água-ar de CO_2 em ecossistemas estuarinos são ainda escassos.

No que respeita a Portugal, os estudos publicados são reduzidos. Existem dados de fluxos água-ar de CO₂ referentes a 3 sistemas estuarinos, nomeadamente Ria de Aveiro (Borges e Frankignoulle, dados não publicados), e estuários do Douro e do Sado (Frankignoulle et al., 1998). Embora os estuários portugueses Douro e Sado estejam sob influência directa de descargas de rios enriquecidas em matéria orgânica, são contudo bastante diferentes em termos de morfologia, área superficial, descarga fluvial e tempo de residência da água (Tabela 3.2). Ainda que se verifique que os dois sistemas actuam como fontes de CO₂ para a atmosfera, a magnitude dos fluxos é bastante diferente, nomeadamente 31.3 mol C m⁻² yr⁻¹ para o Sado e 76.0 mol C m⁻² yr⁻¹ para o Douro (Chen e Borges, 2009). Na compilação de Chen e Borges (2009) verifica-se que o Douro é de todos os estuários estudados aquele que emite mais CO₂ para a atmosfera, enquanto a Ria de Aveiro (12.4 mol C m⁻² yr⁻¹) se situa entre os estuários europeus que emitem menos CO₂. Há que ter no entanto em consideração que as emissões do Douro e do Sado podem estar sobreavaliadas, uma vez que resultam de estimativas relativas a uma única amostragem realizada no Outono, em Setembro de 1997 (Frankignoulle et al., 1998). Por exemplo, outros estudos desenvolvidos no estuário do Sado, especialmente no Canal de Alcácer, revelaram que este sistema emite para a atmosfera 21 mol C m⁻² yr⁻¹ (Oliveira *et al.*, 2009a), funcionando como sumidouro de CO₂ (-17.5 mmol C m⁻² d⁻¹) em Fevereiro de 2000, aquando da ocorrência de uma proliferação excepcional de fitoplâncton (Oliveira et al., 2001).

Estuary	Characteristics	Long. °E	Lat. °N	Surface Area (km ²)	Volume (10 ⁶ m ³)	Range of Discharge (m ³ s ⁻¹)	Water Residence Time (d)	References *
Douro	mesotidal salt-wedge	-8.7	41.1	7	39	0 - 13 000 (~500)	0.3 - 16.5	1, 2
Tagus	mesotidal coastal-plain lagoon-type	-9.2	38.7	320	1900	100 – 2000 (~350)	8 – 26	3, 4, 5
Sado	mesotidal coastal-plain lagoon-type	-8.9	38.5	175	850	0.5 – 70 (~5)	21 - 90	6, 7

Tabela 3.2 – General characteristics of Douro, Tagus and Sado estuaries: location, surface area, volume, discharge and water residence time. Long. and Lat. are longitude and latitude, respectively.

* (1) Vieira and Bordalo (2000); (2) Magalhães *et al.* (2002); (3) Cabeçadas *et al.* (2000); (4) Santos *et al.* (2002);
(5) SNIRH (2010); (6) Ferreira *et al.* (2002); (7) INAG (2010)

Na Tabela 3.1 apresentam-se os valores de emissões de CO_2 de outros estuários localizados na Península Ibérica. Verifica-se que essas emissões são inferiores às dos estuários portugueses, excepto o estuário Saja-Besaya cuja emissão média anual é de 52.2 mol C m⁻² yr⁻¹. Os

ecossistemas mencionados na Tabela 3.1 são fontes de CO_2 para a atmosfera, emitindo entre 0.03 e 76 mol C m⁻² yr⁻¹, sendo o estuário Áson e a Ría de Vigo as únicas excepções. Contudo, segundo Ortega *et al.* (2005), o comportamento do estuário Áson como sumidouro de CO_2 resultou do regime de amostragem sob forte influência marinha (maré alta).

As plumas estuarinas, também consideradas a zona exterior dos estuários, são significativamente influenciadas pelas descargas de origem terrestre provenientes dos estuários e, desempenham um papel de controlo dos fluxos de origem natural e poluentes transportados para as plataformas continentais (Dagg *et al.*, 2004; de la Paz *et al.*, 2010). As plumas muito estratificadas conduzem à formação de frentes de densidade bem definida ao longo das suas fronteiras, e são caracterizadas por turbidez relativamente baixa e clorofila elevada (Gastona *et al.*, 2006 e referências citadas).

A extensão e morfologia das plumas estuarinas dependem fortemente de condições físicas como descarga dos rios, condições de maré e velocidade do vento. Em relação ao CO₂ atmosférico, as águas superficiais das plumas podem estar sub ou sobressaturadas dependendo das características de cada sistema e/ou da estação do ano. Por exemplo, Borges e Frankignoulle (1999) e Schiettecatte *et al.* (2006) demonstraram que no Inverno a pluma do estuário do Scheldt se encontra sobressaturada de CO₂, enquanto na Primavera se encontra subsaturada deste GEE. Estudos desenvolvidos noutros sistemas costeiros europeus demonstram igualmente subsaturação de CO₂ nas plumas estuarinas, como por exemplo na pluma do Loire (de la Paz *et al.*, 2010) e do Elbe (Brasse *et al.*, 2002). No entanto, no início da Primavera, quando a descarga do rio é mais elevada, a pluma do estuário do Elbe apresentou sobressaturação de CO₂ em várias plumas estuarinas, como por exemplo nas plumas de CO₂ em várias plumas estuarinas, como por exemplo nas plumatoração de CO₂ em várias plumas estuarinas, como por exemplo nas plumas dos rios Ganges, Mahanadi, Godavari e Krishna (Kumar *et al.*, 1996), do rio Congo (Bakker *et al.*, 1999), dos rios Yangtze e Yellow (Chen e Wang, 1999), do rio Mississippi (Cai, 2003), do rio Amazonas (Koertzinger, 2003), do Pearl River (Dai *et al.*, 2008), e do estuário Changjiang (Zhai e Dai, 2009).

4

METODOLOGIAS

"A Natureza deve ser considerada como um todo, mas deve ser estudada em detalhe." Mário Bunge

4.1 Parâmetros hidrológicos e meteorológicos

As descargas fluviais do rio Tejo foram obtidas na estação hidrológica de Almourol (localizada a ~85 km da foz do rio), a estação mais próxima da zona de amostragem com uma série completa de dados. Os dados dos caudais ($Q / m^3 s^{-1}$) foram obtidos a partir de uma base de dados pública (www.inag.pt) do Instituto Nacional da Água (INAG, I.P.).

A velocidade (u / m s⁻¹) e direcção do vento foram medidas *in situ* em intervalos de 1 minuto, recorrendo a uma estação meteorológica portátil da Vaisala[®] (Datalogger Campbell Scientific CR510), acoplada a um anemómetro da marca MetOne 034A localizada a 11 m de altura a partir da superfície da água do mar. A velocidade do vento foi referenciada a uma altitude de 10 m (u_{10} / m s⁻¹), utilizando o algoritmo proposto por Johnson (1999):

$$u_{10} = u \cdot \left(\frac{10}{z}\right)^{1/7} \quad \Rightarrow \quad z \le 20$$
 m (4.1)

em que z (m) é a altura acima do nível da água a que foi feita a medição da velocidade de vento. O desvio padrão associado à velocidade do vento foi estimado em ± 2 m s⁻¹.

Os valores de CO₂ atmosférico utilizados foram os medidos em contínuo na estação meteorológica de referência da Ilha Terceira (Açores, 38°46'N 27°23'W). Esta estação está incluída na rede do National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL)/Carbon Cycle Greenhouse Gases Group (CCGG) (Conway *et al.*, 2008). Posteriormente, os valores de CO₂ atmosférico na fracção molar de ar seco foram convertidos em valores de ar húmido usando os algoritmos descritos em Dickson *et al.* (2007). Os dados de pressão atmosférica de CO₂ ($pCO_{2,air}$) obtidos na estação da Terceira representam uma base de dados troposféricos contínuos e de fácil acesso, enquanto a bordo os dados de $pCO_{2,air}$ foram obtidos apenas esporadicamente. No entanto, foram encontradas correlações significativas entre os dados obtidos na Terceira e os obtidos a bordo (r² = 0.910, p < 0.05, n = 45), sendo a discrepância entre eles de 3 a 13 µatm. Portanto, o impacto de se utilizar os dados da estação da Terceira é desprezável neste estudo.

O índice de afloramento (UI / $m^3 s^{-1} km^{-1}$) foi calculado segundo Bakun (1973), tendo por base a tensão superficial do vento na sua componente meridional. Os valores da velocidade do vento utilizados no respectivo cálculo foram obtidos a partir da estação meteorológica do Cabo Carvoeiro localizada ~70 km a norte de Lisboa (Instituto de Meteorologia - IM, I.P.). Os valores negativos do índice indicam ocorrência de afloramento.

4.2 Parâmetros físicos, químicos e biológicos

4.2.1 Temperatura e Salinidade

A temperatura $(T / ^{\circ}C)$ e a salinidade (S) foram determinadas *in situ* com sondas: no estuário com uma sonda CTD (Condutivity, Temperature, Depth) Aandera e na zona costeira com uma sonda SBE19/CTD. Os valores de salinidade foram calibrados com um salinómetro AutoSal utilizando padrões de água do mar da IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans). O coeficiente de variação foi de 0.003%.

4.2.2 Oxigénio dissolvido

O oxigénio dissolvido (DO / mg l⁻¹) foi determinado pelo método de Winkler (Carrit e Carpenter, 1966) através da titulação manual utilizando a garrafa cheia. As amostras foram recolhidas em triplicado em frascos de Winkler calibrados e imediatamente fixadas com Cloreto Manganoso e Iodeto Alcalino. No prazo de 4 horas foi adicionado Ácido Sulfúrico e procedeu-se à titulação com Tiossulfato de Sódio, sendo esta solução calibrada com uma solução de Iodeto de Potássio. A precisão do método foi de 0.01%, e o coeficiente de variação associado situou-se entre 0.08 e 0.25%.

A utilização aparente de oxigénio (AOU) foi calculada a partir da equação:

$$AOU = O_{2sat} - DO \tag{4.2}$$

sendo O_{2sat} o valor de saturação do oxigénio em equilíbrio com a atmosfera. Assim, é possível separar o efeito de envelhecimento na concentração de oxigénio provocado pela temperatura.

4.2.3 Nutrientes

Os nutrientes (amónia, NH_4^+ ; nitritos, NO_2^- ; nitratos, NO_3^- ; fosfatos, PO_4^{3-} ; e silicatos, $Si(OH)_4 / \mu mol l^{-1}$) foram analisados por colorimetria. As amostras para determinação destes nutrientes foram filtradas em triplicado através de filtros de membrana MSI Acetate plus com 0.45 µm de porosidade, sendo posteriormente congeladas até à sua análise num autoanalisador Bran+Luebbe TrAAcs 2000, com um limite de detecção de 0.1 µmol l⁻¹. A precisão associada ao método foi de 1.4% para a amónia, 1.1% para nitritos e nitratos, 1.3% para fosfatos e 0.8% para silicatos.

4.2.4 Matéria em suspensão

Para determinação da matéria particulada em suspensão (SPM / mg l⁻¹) foram filtradas, através de filtros de fibra de vidro com porosidade de 0.70 μ m (filtros Whatman GF/F) pré-queimados (4h a 450°C), seis alíquotas de 100–2500 ml de amostra de água. A quantidade de matéria particulada foi determinada por gravimetria, secando os filtros a 70°C.

4.2.5 Carbono particulado

Os parâmetros carbono particulado orgânico (POC / %) e inorgânico (PIC / %) foram determinados a partir das amostras preparadas para a determinação da matéria em suspensão. Parte das amostras foram moídas e colocadas em micro cápsulas de estanho e determinado o carbono total. A incineração das outras amostras foi realizada a 450°C durante 2 horas e, após pesagem e moagem, foram colocadas no mesmo tipo de cápsulas procedendo-se à determinação do carbono inorgânico utilizando um autoanalisador elementar CHN de marca FISONS NA 1500. O método analítico baseia-se na completa e instantânea oxidação da amostra por vaporização, que converte todas as substâncias orgânicas e inorgânicas em produtos de combustão (Fisons, 1994). O padrão utilizado foi a Acetanilida (Ehrhardt e Koeve, 1999). O limite de detecção do método foi de 0.001% e a precisão de 0.47%. O POC foi calculado por diferença entre a determinação de carbono total e inorgânico.

4.2.6 Clorofila

O pigmento fitoplanctónico, clorofila *a* (Chl *a* / mg m⁻³), foi determinado por fluorometria usando o protocolo de Lorenzen (1966). Filtraram-se (0.2 atm vácuo) em triplicado 50–250 ml de amostras de água através de filtros de fibra de vidro com porosidade de 0.70 μ m (Whatman GF/F), sendo imediatamente congelados. Os pigmentos foram posteriormente extraídos com acetona a 90% e analisados num fluorómetro Hitachi F-7000 calibrado com soluções comerciais de Chl *a* (Sigma Chemical Co.). O coeficiente de variação foi de 1.8%.

4.3 Parâmetros do sistema de CO₂

Para caracterizar completamente o sistema de CO_2 , ou sistema de carbonatos, há necessidade de medir pelo menos dois dos seguintes parâmetros:

- pH
- Alcalinidade (TA)
- Carbono Inorgânico Dissolvido (DIC)
- Pressão parcial de CO₂ (pCO₂)

Qualquer combinação destes quatro parâmetros pode ser usada para caracterizar o sistema de carbonatos, dependendo a selecção, da precisão analítica desejada e da área de interesse. Neste trabalho, mediram-se os parâmetros pH e TA, cuja imprecisão no cálculo de DIC, segundo Clayton *et al.* (1995), é insignificante ($\pm 3.8 \mu$ mol kg⁻¹).

Assim, a partir dos dados de pH e TA é possível calcular o DIC, a pCO_2 , a especiação do carbono inorgânico (HCO₃⁻, CO₂^{*}) e, a saturação de calcite (Ω_c) e aragonite (Ω_a), usando as seguintes equações (Dickson *et al.*, 2007):

$$DIC = \left[HCO_{3}^{-}\right] + \left[CO_{3}^{2-}\right] + \left[CO_{2}^{*}\right]$$
(4.3)

$$pCO_2 = \frac{\left[CO_2^*\right]}{K_0 \cdot F_p} \tag{4.4}$$

$$\left[HCO_{3}^{-}\right] = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot TA_{C}}{\left[H^{+}\right] + 2 \cdot K_{2}}$$

$$(4.5)$$

$$\left[CO_{3}^{2-}\right] = \frac{K_{2} \cdot TA_{C}}{\left[H^{+}\right] + 2 \cdot K_{2}}$$

$$(4.6)$$

$$\left[CO_{2}^{*}\right] = \frac{\left[H^{+}\right]^{2} \cdot TA_{C}}{K_{1} \cdot \left(H^{+}\right] + 2 \cdot K_{2}}$$

$$(4.7)$$

$$\Omega_{c} = \frac{S \cdot \left[Ca^{2+}\right] \cdot \left[CO_{3}^{2-}\right]}{K_{psC}}$$
(4.8)

$$\Omega_a = \frac{S \cdot \left[Ca^{2+}\right] \cdot \left[CO_3^{2-}\right]}{K_{psA}}$$
(4.9)

onde $[H^+]$ é a concentração do ião H^+ , $K_1 e K_2$ as constantes de dissociação do ácido carbónico (Tabelas A.1, A.2), TA_C a alcalinidade de carbonatos, $[CO_2^*]$ corresponde à soma das concentrações de dióxido de carbono e ácido carbónico, K_0 o coeficiente de solubilidade do CO_2 na água (Anexo A.1), F_p o factor de correcção para a fugacidade de CO_2 (Anexo A.3), *S* é a salinidade, $[Ca^{2+}]$ a concentração do ião Ca^{2+} (Tabela A.6) e, K_{psC} e K_{psA} são, respectivamente, as constantes de dissociação da calcite e da aragonite (Tabela A.4).

Estes cálculos foram efectuados num programa em *Visual Basic 5.0* (Oliveira, 1999), o qual permite escolher a escala de pH e uma série de constantes de dissociação largamente citadas na literatura (Tabelas A.1, A.2, A.3, A.4). Este programa é semelhante ao programa CO2SYS escrito em *QuickBASIC* por Lewis e Wallace (1998), mas tem a vantagem de ser mais acessível ao utilizador. Os resultados obtidos pelos dois programas são concordantes em 97% dos casos. Recentemente foi criada uma nova versão do programa CO2SYS compatível para Windows, Mac OS X, e iOS (iPhone) (Robbins *et al.*, 2010).

4.3.1 pH

O pH da água do mar pode ser expresso em diferentes escalas, dependendo do sistema de soluções tampão utilizadas (Culberson, 1981; Dickson, 1984; Millero, 1986).

Na escala NBS (National Bureau of Standards, hoje em dia NIST, National Institute of Standard and Technology) o pH é definido como:

$$pH_{NBS} = -\log a_H \tag{4.10}$$

sendo $a_{\rm H}$ a actividade do ião H⁺. Esta escala usa soluções tampão NBS diluídas (Bates, 1973) para definir o pH ou a actividade do H⁺ (Grasshoff *et al.*, 1999). Trata-se de uma escala útil em águas naturais como rios e lagos, mas não é aconselhável para águas oceânicas devido a diferenças entre os potenciais de junção líquida nos tampões e nas amostras de água do mar. Para águas oceânicas é, portanto, preferível utilizar escalas baseadas na concentração dos protões (Millero, 1986; Dickson, 1993).

Existem três escalas de pH definidas a partir da concentração de protões:

(1) Escala livre, pH_{free} (Free proton scale) – em que o pH é definido como (Khoo *et al.*, 1977):

$$pH_{free} = -\log[H^+]_{free} \tag{4.11}$$

onde $[H^+]_{free}$ é a concentração dos iões H^+ livres na água.

(2) Escala Total, pH_T (Total proton scale) – em que a concentração total do ião hidrogénio na água do mar tem em conta os protões livres e a contribuição do hidrogénio nos iões sulfato na água (Hansson, 1973a; Dickson *et al.*, 2007), sendo definida como:

$$\left[H^{+}\right]_{T} = \left[H^{+}\right] \cdot \left(1 + \frac{S_{T}}{K_{s}}\right) \approx \left[H^{+}\right]_{free} + \left[HSO_{4}^{-}\right]$$

$$(4.12)$$

onde $[H^+]_T$ é a concentração total dos protões na água, S_T é a concentração total de sulfato (Tabela A.6), e K_S é a constante de ionização para o ião HSO₄⁻ (Tabela A.3). O pH na escala total é dado por:

$$pH_T = -\log[H^+]_T \tag{4.13}$$

(3) Escala Água do Mar, pH_{SWS} (Seawater scale) – que inclui a contribuição da concentração dos iões sulfato e fluoreto (Dickson e Millero, 1987) sendo, portanto, a concentração total do ião H⁺ dada por:

$$\left[H^{+}\right]_{SWS} = \left[H^{+}\right] \cdot \left(1 + \frac{S_{T}}{K_{S}} + \frac{F_{T}}{K_{T}}\right) \approx \left[H^{+}\right]_{free} + \left[HSO_{4}^{-}\right] + \left[HF\right]$$
(4.14)

onde $[H^+]_{SWS}$ é a concentração dos protões na água do mar, F_T a concentração total de fluoreto (Tabela A.6), e K_F a constante de ionização para HF (Tabela A.3). O pH na escala da água do mar é definido por:

$$pH_{SWS} = -\log[H^+]_{SWS} \tag{4.15}$$

Tendo em conta que o ião F^- é uma espécie ácido-base minoritária, semelhante ao ião borato, não há necessidade de incluir o seu efeito na definição de pH (Dickson, 1993), pelo que a

escala mais apropriada é a do pH total. É possível converter as escalas de pH umas nas outras a partir das seguintes relações empíricas (Millero, 2001):

$$pH_T = pH_{free} - \log\left(1 + \frac{S_T}{K_S}\right)$$
(4.16)

$$pH_{SWS} = pH_T - \log\left(\frac{1 + K_S \cdot S_T + K_F \cdot F_T}{1 + K_S \cdot S_T}\right) =$$

$$= pH_{free} - \log(1 + K_S \cdot S_T + K_F \cdot F_T)$$
(4.17)

$$pH_{NBS} = pH_{SWS} - \log(f_H) \tag{4.18}$$

em que f_H é o coeficiente de actividade do ião hidrogénio definido por (Millero *et al.*, 1988):

$$f_{H} = 0.739 + 3.07 \times 10^{-2} \cdot S + 7.94 \times 10^{-5} \cdot S^{2} + 6.443 \times 10^{-5} \cdot T_{a} - 1.17 \times 10^{-4} \cdot S \cdot T_{a}$$
(4.19)

sendo T_a a temperatura absoluta (T_a (K) = T (°C) + 273.15).

Neste trabalho, as determinações de pH foram efectuadas a 25°C imediatamente após a colheita de água usando um medidor de pH da Metrohm (704 pH-meter) e um eléctrodo combinado de pH, também da Metrohm. O eléctrodo foi calibrado com (1) padrões NBS de pH 6.865 e 9.180 para amostras com salinidade inferior a 20, e com (2) padrões 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (força iónica de 0.7 mol 1^{-1}) para amostras com salinidade superior a 20 (Frankignoulle and Borges, 2001b; Dickson *et al.*, 2007). Este método teve uma precisão de 0.005 unidades de pH.

Os valores de pH corrigidos para a temperatura *in situ* foram calculados a partir da alcalinidade total (TA), do pH medido e da temperatura *in situ*, utilizando a sub-rotina proposta por Hofmann *et al.* (2008). Nestes cálculos utilizaram-se as constantes de dissociação do ácido carbónico (K₁ e K₂) definidas por Millero *et al.* (2006) (Tabelas A.1, A.2).

4.3.2 Alcalinidade

A alcalinidade total (TA / μ mol kg⁻¹) das amostras de água foi determinada por titulação potenciométrica automática (Dickson *et al.*, 2007), recorrendo a um titulador da Metrohm (716 DMS Titrino) acoplado a um agitador automático da Metrohm (703 Ti Stand), ambos associados a um computador. Foi utilizado um eléctrodo de vidro de pH para medir a força electromotriz (*f.e.m.*) da amostra e um eléctrodo de platina para registar a temperatura, ambos da Metrohm.

As amostras foram filtradas (0.2 atm de vácuo) em triplicado através de filtros de fibra de vidro com porosidade de 0.70 μ m (Whatman GF/F) pré-queimados (24h a 450°C). Foi adicionado HgCl₂ às amostras filtradas. Durante a titulação, as amostras foram mantidas a uma temperatura constante (25 ± 0.1°C) utilizando equipamento de banho-maria. As titulações foram realizadas adicionando progressivamente HCl até ao pH do ponto de equivalência (pH_{equiv} = 4.5) (Dickson *et al.*, 2007). O método foi validado diariamente com padrões de referência certificados fornecidos por A.G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, California) com uma exactidão de ±2 µmol kg⁻¹.

O HCl (~0.25 mol l⁻¹), preparado com uma solução de NaCl 0.45 mol l⁻¹ de forma a obter uma força iónica semelhante à da água do mar, foi estandardizado titulando determinadas quantidades de Na₂CO₃ dissolvidas em soluções de NaCl 0.7 mol l⁻¹ (Dickson *et al.*, 2007).

O controlo do processo da titulação, o registo do volume de ácido adicionado e as leituras da *f.e.m.* do eléctrodo, foram feitos utilizando um programa em *Visual Basic* desenvolvido especificamente para este método (Oliveira e Boucinha, não publicado).

A TA das amostras foi calculada a partir do balanço de protões da alcalinidade no ponto de equivalência ($pH_{equiv} = 4.5$), de acordo com a definição exacta da alcalinidade total (Dickson, 1981):

$$TA = \left[HCO_{3}^{-}\right] + 2 \cdot \left[CO_{3}^{2-}\right] + \left[B(OH)_{4}^{-}\right] + \left[OH^{-}\right] + \left[HPO_{4}^{2-}\right] + 2 \cdot \left[PO_{4}^{3-}\right] + \left[SiO(OH)_{3}^{-}\right] + \left[NH_{3}\right] + \left[HS^{-}\right] - \left[H^{+}\right]_{free} - \left[HF\right] - \left[HSO_{4}^{-}\right] - \left[H_{3}PO_{4}\right]$$

$$(4.20)$$

Em qualquer altura da titulação, após uma massa de ácido (m) de concentração C (mol kg⁻¹) ter sido adicionada a uma massa de amostra (m₀), a TA da amostra da água do mar pode ser calculada a partir da equação:

$$\frac{m \cdot C - m_0 \cdot TA}{m_0 + m} = [H^+]_{free} + [HF] + [HSO_4^-] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2 \cdot [CO_3^{2^-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2^-}] - 2 \cdot [PO_4^{3^-}] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-]$$

$$(4.21)$$

As concentrações individuais das espécies da equação (4.21) são expressas em termos da concentração total e da constante de equilíbrio apropriada. A equação (4.21) é a base de todos os cálculos envolvidos na determinação da TA e é utilizada em conjunto com a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T_a}{F} \cdot \ln[H^+]$$
(4.22)

que relaciona a *f.e.m.* (E / V) da célula de pH com a concentração total do ião H⁺. Nesta equação, E^0 (V) é o potencial de redução padrão, R a constante de gases perfeitos (R = 8.3144 J mol⁻¹ K⁻¹), T_a a temperatura absoluta (K), e F a constante de Faraday (F = 96485 C mol⁻¹).

Foi desenvolvido um programa em linguagem de programação *Visual Basic 5.0* (Oliveira, 1999) para calcular os parâmetros do sistema de carbonatos através de uma abordagem dos mínimos quadrados não lineares (ver descrição em Dickson *et al.*, 2007). Nestes cálculos o programa assume que as concentrações dos nutrientes são insignificantes. Este pressuposto é válido para águas superficiais, não afectando a exactidão da alcalinidade total. A precisão foi de $\pm 2 \mu$ mol kg⁻¹ para todas as amostras analisadas.

4.3.3 Carbono Inorgânico Dissolvido

O carbono inorgânico dissolvido (DIC / μ mol kg⁻¹) foi calculado a partir da temperatura *in situ*, do pH corrigido e da TA, utilizando as constantes de dissociação do ácido carbónico (K₁ e K₂). O cálculo do DIC foi efectuado a partir do programa em *Visual Basic 5.0* (Oliveira, 1999), utilizando as constantes de dissociação para o ácido carbónico definidas por Millero *et al.* (2006) (Tabelas A.1, A.2). O erro associado ao cálculo de DIC foi estimado em ±5 µmol kg⁻¹.

As constantes de dissociação $K_1 e K_2$ definidas por Millero *et al.* (2006) são válidas numa gama de salinidades de 1 a 50 e num intervalo de temperaturas de 0 a 50°C para a maioria das águas estuarinas e marinhas. Os valores de $K_1 e K_2$ estão em concordância com os resultados de Mehrbach *et al.* (1973) e Mojica-Prieto e Millero (2002) para águas com salinidades entre 15 e 45 e temperaturas de 0 até 40°C, assim como com os resultados de K_1 obtidos por Goyet e Poisson (1989) e Roy *et al.* (1993) para água do mar artificial com temperaturas de 0 a 35°C.

4.3.4 Pressão parcial de CO₂

O CO₂ é um gás não-ideal, portanto, em rigor deveria-se falar de fugacidade de CO₂ (f_{CO2} / µatm) e não de pressão parcial de CO₂ (pCO_2 / µatm). Contudo, Weiss (1974) demonstrou que a razão entre f_{CO2} e pCO_2 varia entre 0.995 e 0.997 no intervalo de temperaturas de 0 a 30°C, mostrando que a diferença entre os dois termos é pequena e, por conseguinte os dois podem ser utilizados sem erros de maior. No entanto, a conversão da fugacidade em pressão parcial e vice-versa é mais precisa aplicando um factor de correcção (F_p) (Anexo A.3). Neste trabalho foi sempre utilizada a pressão parcial de CO₂ (pCO_2) corrigida pelo factor F_p .

A pressão parcial de CO₂ foi calculada a partir da temperatura *in situ*, do pH corrigido e da TA, utilizando as constantes de dissociação do ácido carbónico (K₁ e K₂) definidas por Millero *et al.* (2006) (Tabelas A.1, A.2) e o coeficiente de solubilidade da lei de Henry (K₀ / mol kg⁻¹ atm⁻¹) definido por Weiss (1974) (Anexo A.1). O erro associado ao cálculo de pCO₂ foi estimado em ±10 µatm.

4.3.5 Fluxos água-ar de CO_2

Como já foi referido no capítulo 2, o fluxo de CO₂ através da interface água-ar é definido pela expressão:

$$CO_2Flux = k \cdot K_0 \cdot (pCO_{2,water} - pCO_{2,air})$$

em que *k* é a velocidade de transferência, K_0 (2.1) o coeficiente de solubilidade da lei de Henry, e $pCO_{2,water}$ e $pCO_{2,air}$ respectivamente, a pressão parcial de CO_2 na água e no ar. Valores negativos de fluxos água-ar de CO_2 indicam absorção de CO_2 pela água (sumidouro de CO_2) e positivos indicam emissão de CO_2 da água para a atmosfera (fonte de CO_2).

Têm sido desenvolvidas diferentes parametrizações para a velocidade de transferência do CO_2 , geralmente todas função da velocidade do vento referenciado a 10 m de altitude. Embora as várias parametrizações expressem uma dependência semelhante da taxa de transferência do CO_2 com a velocidade do vento (aumenta proporcionalmente com ele), diferem contudo na previsão da concentração de CO_2 através das camadas oceânicas e da atmosfera. Como consequência, a amplitude dos fluxos pode diferir por um factor de 2 ou 3, dependendo da parametrização utilizada (Donelan e Wanninkhof, 2002).

No cálculo dos fluxos para a zona costeira aplicou-se o coeficiente de transferência ($k / \text{cm} \text{ h}^{-1}$) mais frequentemente utilizado, definido por Wanninkhof (1992):

$$k = 0.31 \cdot u_{10}^2 \cdot \left(\frac{Sc}{660}\right)^{-1/2} \tag{4.23}$$

em que u_{10} (m s⁻¹) é a velocidade do vento referenciada para 10 m acima do nível do mar (4.1) e Sc é o número de Schmit, razão adimensional de transferência de momento e massa, determinado pela relação polinomial (Wanninkhof, 1992):

$$Sc = 2073.1 - 125.62 \cdot T + 3.6276 \cdot T^{2} - 0.043219 \cdot T^{3}$$

$$(4.24)$$

sendo *T* (°C) a temperatura.

Para determinar a velocidade de transferência de um gás (k) nos estuários têm sido desenvolvidas várias técnicas de medição (Clark *et al.*, 1992; Marino e Howarth, 1993; Clark *et al.*, 1995; Carini *et al.*, 1996; Borges *et al.*, 2004a). Os métodos que recorrem a traçadores envolvem medições em todo o estuário por longos períodos, enquanto a técnica da campânula flutuante envolve medições por curtos períodos sendo afectada pela heterogeneidade do sistema, situação típica em estuários. A escolha de um valor particular de k vai pois afectar a representação geral do metabolismo do ecossistema.

Neste trabalho, uma vez que *k* não foi determinado *in situ*, recorreu-se a quatro diferentes formulações:

(1) Carini *et al.* (1996) (referido como k_{C96}) – baseado numa experiência de libertação de SF₆ no estuário de Parker River (E.U.A.), estes autores definiram a velocidade de transferência do gás (k_{C96} / cm h⁻¹) por:

$$k_{C96} = \left(0.045 + 2.0277 \cdot u_{10}\right) \cdot \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-1/2}$$
(4.25)

(2) Raymond e Cole (2001) (referido como k_{RC01}) – a formulação da velocidade de transferência (k_{RC01} / cm h⁻¹) resultou de uma compilação de valores publicados para vários rios e estuários utilizando diferentes metodologias:

$$k_{RC01} = 1.91 \cdot e^{0.35 \cdot u_{10}} \cdot \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-1/2}$$
(4.26)

(3) Borges *et al.* (2004a) (referido como k_{B04}) – definiram k_{B04} (cm h⁻¹) em função da velocidade do vento e da velocidade da corrente:

$$k_{B04} = k_{OCD} + \left(1.0 + 2.58 \cdot u_{10}\right) \cdot \left(\frac{Sc(T,S)}{600}\right)^{-1/2}$$
(4.27)

em que k_{OCD} é a parametrização definida por O'Connor e Dobbins (1958) para a velocidade da corrente (4.31) e, Sc(*T*,*S*) é o número de Schmidt definido em função da temperatura (*T*) e da salinidade (*S*):

$$Sc(T,S) = \frac{Sc(T,35) - Sc(T,0)}{35} \cdot S + Sc(T,0)$$
(4.28)

Os parâmetros Sc(T,35) e Sc(T,0) são definidos como:

$$Sc(T,35) = 1953.4 - 128.0 \cdot T + 3.9918 \cdot T^{2} - 0.050091 \cdot T^{3}$$
(4.29)

$$Sc(T,0) = 1800.6 - 120.10 \cdot T + 3.7818 \cdot T^{2} - 0.047608 \cdot T^{3}$$
(4.30)

A parametrização definida por O'Connor e Dobbins (1958) (referida como $k_{OCD} / \text{ cm h}^{-1}$), apenas função da velocidade da corrente, é dada por:

$$k_{OCD} = \left(1.719 \cdot \sqrt{\frac{v}{d}}\right) \cdot \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-1/2}$$
(4.31)

em que v é a velocidade da corrente estuarina (cm s⁻¹) e, d a profundidade média da coluna de água (m).

(4) Abril *et al.* (2009) (referido como k_{A09}) – baseado numa equação genérica na qual k_{A09} (cm h⁻¹) é função da velocidade da corrente, da velocidade do vento, da área superficial do estuário e da quantidade de material em suspensão:

$$k_{A09} = \left[\left(1.80 \cdot e^{-0.0165 \cdot v} \right) + \left(1.23 + 1.0 \cdot \log A \right) \cdot \left(1 - 0.44 \cdot SPM \right) \cdot u_{10} \right] \cdot \left(\frac{Sc}{600} \right)^{-1/2}$$
(4.32)

sendo A (km^2) a área do estuário e SPM $(g l^{-1})$ a quantidade de matéria particulada em suspensão.

A escolha destas formulações deveu-se ao facto de o estuário do Tejo apresentar características físicas (pouco profundo, bem misturado, influenciado por marés) semelhantes aos sistemas em que foi determinada a velocidade de transferência do CO₂.

4.4 Fluxos de DIC

Com base no modelo de Kaul e Froelich (1984), que permite estimar o fluxo interno de um constituinte dissolvido através de curvas de mistura, foram utilizados gráficos de DIC *versus* salinidade para estimar a quantidade de DIC adicionado apenas por heterotrofia durante o transporte estuarino. Sempre que a distribuição de um constituinte dissolvido é contínua e previsível com equações polinomiais simples, C_0 é o ponto da equação polinomial de DIC que intercepta o eixo do YY (ou seja, a concentração à salinidade zero), e C_S é a concentração do constituinte no ponto em que a tangente do extremo mais marinho intercepta o eixo do YY. Ainda de acordo com estes autores, o fluxo total exportado do estuário é dado por Q · C_S, o fluxo interno por Q · (C_S – C₀), e o fluxo de água doce por Q · C₀. Q representa o caudal de água doce.

4.5 Excesso de CO₂

De acordo com Abril *et al.* (2000), o excesso de CO_2 é definido como a quantidade de DIC que é transferido como CO_2 para a atmosfera após completo equilíbrio água-ar. É calculado como a diferença entre o DIC *in situ* e o DIC teórico em equilíbrio atmosférico. Este último é obtido resolvendo o sistema de CO_2 a partir da alcalinidade observada e do pCO_2 atmosférico.

4.6 Tratamento dos dados

Os gráficos de isolinhas foram criados no programa Surfer $8.0^{\text{®}}$ (Golden Software, 2002), utilizando a técnica de interpolação de "*kriging*" considerando uma interpolação linear com declive de um.

Todas as análises (exploratórias e estatísticas), assim como os procedimentos de modelação, foram implementados utilizando os software estatísticos R $2.7.1^{\text{(R)}}$ (R Development Core Team, 2009) e Statistica $6.0^{\text{(R)}}$ (Statsoft Inc., 2001).

4.6.1 Dados obtidos ao longo do gradiente de salinidade do estuário do Tejo

As diferenças entre períodos de amostragem nos parâmetros físicos, químicos e biológicos foram avaliadas utilizando uma análise de variância (ANOVA) e, as diferenças entre médias foram consideradas estatisticamente significativas para p < 0.05.

Para identificar os processos dominantes que influenciam a química das águas superficiais recorreu-se a correlações lineares entre os vários parâmetros.

4.6.2 Dados obtidos na estação fixa do estuário do Tejo

As diferenças entre períodos de amostragem (factor de dois níveis, Primavera e Outono) nos parâmetros físicos, químicos e biológicos determinados/calculados na estação fixa do estuário do Tejo foram estimadas individualmente utilizando o teste t. As médias foram consideradas estatisticamente diferentes para p < 0.05. Recorreu-se à análise dos componentes principais (PCA) em termos de suporte e descrição das relações entre amostragens. Foram utilizadas correlações lineares entre parâmetros para identificação dos processos dominantes na química da água.

Para obter a linearidade da variável de resposta pCO_2 de forma a efectuar a análise subsequente (teste Shapiro-Wilk para a normalidade, p < 0.05) foi necessário uma transformação logarítmica da pCO_2 . Recorreu-se à ANOVA para testar diferenças significativas nos seguintes factores: maré (2 níveis, viva e morta), corrente de maré (2 níveis, enchente e vazante), hora (esta variável foi categorizada em 3 níveis, manhã, meio-dia e tarde), e estação do ano (4 níveis, Primavera, Verão, Outono e Inverno). Todas as variáveis explicativas foram consideradas estatisticamente significativas a um nível de significância de 0.05. A construção do modelo pela selecção de variáveis foi necessária para eliminar a multicolinearidade entre variáveis independentes. A técnica "*backward elimination*" (método que entra com todas as variáveis no princípio e depois vai eliminando as variáveis não significativas) foi aplicada para obter o melhor subconjunto de variáveis significativas, isto é, o modelo ideal. Neste método entraram os quatro factores e os seus efeitos de primeira ordem (interacções entre factores). As variáveis não significativas foram removidas de acordo com o critério informativo de Akaike (AIC) (Hastie e Pregibon, 1993).

Um modelo linear generalizado (GLM), usando como função de ligação a função logarítmica, foi aplicado para estimar o efeito das variáveis ambientais (S, T, DO, e Chl a) na variável de resposta pCO_2 . Uma análise de "*deviance*" foi efectuada para estimar o ajuste do modelo.

4.6.3 Dados de fluxos de CO₂

A transformação da variável de resposta fluxo água-ar de CO_2 para linearidade foi necessária de forma a efectuar a análise estatística subsequente. Com uma transformação logarítmica dos dados do estuário do Tejo (n = 127), a normalidade foi confirmada com o teste Shapiro-Wilk (W = 0.989, p = 0.38). Diferenças entre estações de amostragem (e grupos de estações de amostragem) foram analisadas, assim como as diferenças temporais. Análise semelhante foi efectuada para os dados da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado (n = 279). Para testar as diferenças foi aplicada uma análise ANOVA ou um modelo GLM. Foi utilizado um nível de significância de 0.05.

4.7 Modelo MOHID

4.7.1 Descrição do modelo

O sistema de modelação MOHID (www.mohid.com) inclui um conjunto de modelos acoplados baseado num modelo hidrodinâmico tridimensional de coordenada vertical genérica. O sistema inclui interacção entre ondas e correntes, modelo de transporte de sedimentos, e um modelo ecológico que permite a simulação independente dos ciclos de determinados elementos (Mateus, 2006). O MOHID tem uma estrutura modular, com módulos independentes relativos à hidrodinâmica, ao transporte de sedimentos, à qualidade da água, à ecologia, e ainda aos processos físicos que determinam os processos biológicos (por exemplo, temperatura, salinidade, radiação solar, etc.). Durante os últimos anos tem sido aplicado no estuário do Tejo em estudos de transporte, dinâmica de sedimentos, qualidade da água (poluição) e dos processos ecológicos na coluna de água (Braunschweig *et al.*, 2003; Saraiva *et al.*, 2007; Mateus e Neves, 2008).

4.7.1.1 Modelo hidrodinâmico

O MOHID foi utilizado para simular as condições hidrodinâmicas da área de estudo. O sistema MOHID é formulado no método da aproximação por volumes finitos 3D (Martins *et al.*, 2001) usando uma discretização Arakawa-C horizontal (Arakawa e Lamb, 1981). As principais equações que governam a hidrodinâmica são as equações de momento e de continuidade.

O modelo hidrodinâmico resolve as equações primitivas em coordenadas cartesianas para fluxos incompressíveis, e a advecção vertical e horizontal do momento, calor e massa é modelada utilizando o método TVD-Superbee (Vincent e Caltagirone, 1999). As equações que representam a evolução de momento e massa no sistema são:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial (u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p_{atm}}{\partial x_i} - g \frac{\rho(\eta)}{\rho_0} \frac{\partial \eta}{\partial x_i} - \frac{g}{\rho_0} \frac{\partial p'}{\partial x_i} dx_3 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\upsilon \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - 2\varepsilon_{ijk} \Omega_j u_k$$

$$(4.33)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_1} \int_{-h}^{\eta} u_1 dx_3 - \frac{\partial}{\partial x_2} \int_{-h}^{\eta} u_2 dx_3$$
(4.34)

onde u_i representa as componentes do vector velocidade nas direcções cartesianas x_i , η a superfície livre de elevação, υ a viscosidade turbulenta, p_{atm} a pressão atmosférica, ρ' a anomalia da densidade, ρ_0 a densidade de referência, g a aceleração da gravidade, t o tempo, h a profundidade, Ω a velocidade de rotação da Terra e, ε o tensor alternante.

Os coeficientes verticais de viscosidade turbulenta/difusividade são modelados usando o modelo geral de turbulência oceânica (GOTM – General Ocean Turbulence Model) de Burchard e Bolding (2001).

4.7.1.2 Modelo advecção-difusão

O modelo "transporta" as propriedades, incluindo a temperatura e a salinidade, aplicando a equação de advecção-difusão para uma propriedade que se desloca no seio de um fluido em movimento:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} v_x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} v_y \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} v_z \frac{\partial C}{\partial z} + (F - P)$$
(4.35)

onde C diz respeito à concentração da propriedade; u, v, w correspondem às três componentes da velocidade do fluido, neste caso a água, segundo as três direcções x, y, z, respectivamente; (F-P)

representa a diferença entre fontes e sumidouros. As componentes da velocidade, bem como os termos da difusão turbulenta, onde v_x , v_y e v_z representam os respectivos coeficientes, são determinadas tendo por base processos hidrodinâmicos.

4.7.1.3 Modelo ecológico

O sistema MOHID integra também um módulo biogeoquímico que, como já foi referido, permite a simulação independente dos ciclos dos elementos (Mateus, 2006). Este modelo é composto por 12 componentes principais: produtores, consumidores, decompositores, matéria orgânica (particulada, lábil e semi-lábil dissolvida), nutrientes (nitrato, amónia, fosfato, sílica), sílica biogénica e oxigénio. As interacções tróficas são expressas em termos de fluxos de carbono e nutrientes. O modelo permite calcular o termo relativo às fontes e sumidouros específicos para cada propriedade fundamental, que estão associadas aos ciclos do Carbono, Azoto e Fósforo, para determinar a variação da concentração desta em cada célula da malha e em cada passo temporal. O modelo fornece também em cada célula da malha o valor da concentração dos diferentes grupos funcionais de organismos, nutrientes e compostos orgânicos.

4.7.2 Modelação dos fluxos de CO₂ na interface água-ar

Apesar do ciclo do carbono estar incluído no módulo ecológico, o mesmo não considerava explicitamente o carbono inorgânico dissolvido por ter como pressuposto de base que esta forma de carbono no meio aquático não é limitante para os organismos fotossintéticos. Por esse motivo a dinâmica de trocas de CO₂ na interface água-ar não tinha sido modelada. Assim, o modelo foi então desenvolvido por Marcos Mateus (grupo de investigação liderado por Ramiro Neves, IST), com o objectivo de fazer a integração dos fluxos de carbono com base nas equações anteriormente apresentadas. Na aplicação realizada neste trabalho utilizou-se a parametrização de Borges *et al.* (2004a) para a velocidade de transferência de CO₂, e o valor de 387 µatm para a pressão parcial atmosférica de CO₂.

Actualmente, a dinâmica do CO_2 no modelo apenas considera as fontes e sumidouros associados à produção primária e respiração celular dos grupos de organismos simulados (produtores, consumidores e decompositores), não sendo portanto englobadas as reacções químicas que regulam a concentração das diferentes formas de carbono inorgânico dissolvido na água. Esta opção assenta no pressuposto de que em sistemas estuarinos a dinâmica do CO_2 na água é fortemente controlada por processos como a fotossíntese, respiração e degradação da matéria orgânica.

4.7.3 Domínio do modelo, condições de fronteira, inicialização e forçamento

Para definir o domínio do modelo foi utilizada uma malha variável com 73x94 pontos de computação, e com maior resolução no interior do estuário onde cada célula cobre uma área aproximada de 3.72 km². Este domínio abrange uma área geográfica do estuário que se estende desde o rio Tejo até parte da zona costeira ao largo da embocadura do estuário, delimitada pelas coordenadas 38°30'-39°N e 8°51'-9°51'W. O modelo foi aplicado numa configuração 2D integrada na vertical, assumindo que o estuário apresenta uma estrutura vertical homogénea resultante da mistura intensa das águas. Assim, uma única camada vertical foi definida para todo o domínio modelado, variando a espessura desta camada em função da batimetria do estuário.

Foi definido um passo temporal de 60 segundos para o modelo hidrodinâmico e de 3600 segundos para o modelo biogeoquímico acoplado. O modelo correu para um período de 4 anos com condições anuais cíclicas repetidas. Foram prescritas condições de forçamento real para vento (direcção e intensidade), humidade relativa, temperatura do ar e radiação à superfície, e imposto um caudal e entrada de várias propriedades na fronteira em terra para os rios Tejo, Sorraia, Trancão e descargas das ETAR localizadas no interior do estuário. Os valores utilizados para forçamento, fronteira e condições de vento que corresponderam a valores médios horários entre os anos 2001 e 2007 (Figura 4.1) (dados provenientes da estação meteorológica situada no aeroporto de Lisboa). Esta escolha deveu-se à necessidade de uma melhor resolução e qualidade dos dados de vento para a simulação dos fluxos de CO₂ na interface água-ar.



Figura 4.1 – Módulo da velocidade do vento utilizado como condição de forçamento do modelo (médias horárias entre 2001 e 2007). Dados da estação meteorológica do aeroporto de Lisboa
5

ESTUÁRIO DO TEJO

"Tejo, ainda hoje encantas com o Sol que te abrilhanta. És natureza, és história, és glória." Anónimo

5.1 Área de estudo

O estuário do Tejo (Figura 5.1), um dos maiores estuários da Europa Ocidental (320 km² e 1900x10⁶ m³; Tabela 3.2), encontra-se localizado na zona mais populosa da costa oeste de Portugal (38°36'-39°N, 08°54'-09°24'W), na fronteira de influência Mediterrânica. Tem uma extensão longitudinal de cerca de 80 km desde a foz (secção entre as Torres de S. Julião e Bugio) até Muge, considerado o limite de influência da maré dinâmica (Ferreira, 1988).

Trata-se de um estuário de tipo lagunar com ligação ao oceano Atlântico, que sustenta importantes recursos naturais. É constituído por uma extensa baía pouco profunda (~7 m) com consideráveis áreas intertidais que abrangem entre 20 a 40% da sua área total respectivamente em maré viva e morta, e por um canal estreito (2 km de largura e 30 m de profundidade), principal canal de navegação do estuário, que separa a região costeira, dominada pelas ondas, da região interior larga e extensa, dominada pela maré. Aproximadamente 20 km² da zona litoral a montante é coberta por vegetação de sapal enquanto ~80 km² são zonas intertidais, enriquecidas pela introdução de sedimentos finos fluviais (Freire e Andrade, 1999) e sujeitas a intensa deposição e erosão que gradualmente alteram a batimetria do estuário.

Este estuário mesotidal tem um regime de marés de periodicidade semidiurna (cerca de 12 h 25 min) e uma amplitude de maré que varia desde < 1 m até 4 m, podendo, em marés vivas, atingir amplitudes máximas de 4.8 m.



Figura 5.1 – Map of Tagus estuary showing sampling stations location.

As condições hidrográficas do estuário são essencialmente determinadas por descargas fluviais, que apresentam acentuada variação sazonal, assim como pela intrusão da água salina proveniente do oceano Atlântico. Eventualmente, águas dos 60–120 m de profundidade são transportadas para a superfície da zona costeira adjacente ao Tejo através de episódios de afloramento costeiro. A intrusão de água doce é principalmente efectuada por descargas do rio Tejo, que variam aproximadamente entre 100 e 2000 m³ s⁻¹ (Tabela 3.2; SNIRH, 2010), sendo responsável pela pronunciada pluma estuarina observada na zona costeira adjacente. De Março a Dezembro o rio Tejo apresenta um caudal médio mensal de ~300 m³ s⁻¹. Valores mais elevados registam-se entre Janeiro e Março. As descargas dos rios Sorraia e Trancão são contribuições de água doce relativamente pequenas para o sistema, respectivamente 15% e 2%, assim como os efluentes de origem urbana (mais de 10 ETAR), industrial e agrícola. O tempo de residência de água doce no estuário varia entre 8 e 26 dias (Tabela 3.2; Santos *et al.*, 2002) para caudais respectivamente de 815 e 145 m³ s⁻¹.

O estuário do Tejo encontra-se sujeito a um regime de ventos predominantes de sul e sudoeste no Inverno, rodando progressivamente para ventos de noroeste e norte na Primavera e até finais do Verão. Dada a variabilidade sazonal das condições meteorológicas e consequente descarga dos rios, o estuário é caracterizado por grande variabilidade hidrodinâmica e biogeoquímica. Além do padrão sazonal, existe também uma acentuada variabilidade espacial no estuário resultante das respectivas condições hidrodinâmicas, em larga medida controladas também pelo regime de maré. No estuário do Tejo o período de enchente é tipicamente cerca de 1 hora mais longo que o período de vazante (Fortunato *et al.*, 1999), conduzindo a uma maior velocidade de corrente durante a vazante e consequentemente maior exportação de sedimentos finos (Valente e da Silva, 2009). A velocidade de corrente típica no estuário é de cerca de 1.0 m s⁻¹, com valores máximos de 2.5 m s⁻¹ no canal de navegação (MARETEC, 2001).

A área estuarina intermédia, e em menor escala as áreas a montante, apresentam condições mais estáveis e homogéneas e maior tempo de residência, enquanto as áreas estuarinas a jusante são caracterizadas por maior variabilidade. A ocorrência de tempestades, que favorecem um aumento significativo do nível da água do mar, é também frequente na secção inferior do estuário do Tejo (Gama *et al.*, 1994; Sebastião *et al.*, 2008). Descargas relativamente elevadas associadas à baixa profundidade do sistema dificultam a formação de uma termoclina no final da Primavera, característica de águas temperadas. Assim, os meses de Primavera e Verão caracterizam-se pela ausência de estratificação termal dentro do estuário e o sistema apresenta-se bem misturado durante todo o ano. O prisma médio de maré é de 600x10⁶ m³, cerca de um terço do seu volume médio.

Em consequência da elevada concentração de população na bacia de drenagem (~2.3 milhões de habitantes), o estuário encontra-se sujeito a significativas pressões de origem antropogénica, que se reflectem em descargas de matéria orgânica detrítica, nutrientes e elementos vestigiários tóxicos. Há, no entanto, indicações de que a descarga orgânica tem diminuído nos últimos anos (Cabeçadas *et al.*, 2000; Cavaco *et al.*, 2006; Nogueira *et al.*, 2010) essencialmente devido à implementação de estações de tratamento de águas residuais na sua bacia de drenagem e à re-habilitação de linhas de água como o rio Trancão.

Apesar dos nutrientes (azoto e sílica) nunca atingirem um estado de depleção neste sistema, existem outros factores que concorrem para o controlo da proliferação de fitoplâncton, como por exemplo a herbivoria por zooplâncton, o tempo de residência das águas e a turbidez. No interior do estuário podem ser identificados vários grupos de produtores primários tais como plantas de sapal (20 km²), microfitobentos (80 km²), macroalgas e fitoplâncton, enquanto na zona costeira adjacente este último grupo adquire maior importância. As áreas de sapal são dominadas por Spartina maritima (Poales: Poaceae), Halimione portulacoides (Caryophyllalles: Chenopodiaceae) e Arthrocnemum fruticosum (Caryophyllalles: Chenopodiaceae) (Cacador et al., 1996). Apesar da diversificada composição das comunidades fitoplanctónicas no estuário, a dominância de Bacillariophyceae tem sido referida por diversos autores na zona intermédia (Oliveira, 2000, 2003; Brogueira et al., 2007), a montante (Gameiro et al., 2004, 2007) e a jusante (Cabeçadas et al., 1999). As Cyanobacteria, Dinophyceae e Cryptophyceae representam contribuições menores para a comunidade fitoplanctónica (1-2% do fitoplâncton total).

Os níveis de abundância do fitoplâncton indicam que actualmente a eutrofização não é um problema no estuário (Brogueira *et al.*, 2007).

5.2 Estratégia de amostragem

Os dados obtidos no estuário do Tejo resultaram de dez campanhas realizadas entre 1999 e 2007 (Tabela 5.1), as quais cobriram as quatro estações do ano.

Near-Shore ecosystem	Research Vessel	Cruise Data		
Douro adjacent		T 1 0004*		
coastal waters	RV Capricórnio	July 2004		
	RV Capricórnio	September 1999*		
	RV Noruega	May 2000		
	RV Mestre Costeiro	March 2001		
Tagus and Sado	RV Capricórnio	October 2001 [*]		
adjacent	RV Mestre Costeiro	June 2002*		
coastal waters	RV Noruega	May 2003*		
	RV Capricórnio	February 2004		
	RV Noruega	May 2006 [*]		
	RV Noruega	May 2007*		
	RV Estuário	September 1999		
	RV Estuário	May 2000		
	RV Estuário	March 2001		
	RV Estuário	July 2001		
Tagus	RV Estuário	June 2002		
estuary	RV Estuário	May 2003		
	RV Estuário	February 2004		
	RV Estuário	May 2006		
	RV Tellina	November 2006		
	RV Estuário	May 2007		
Waters off shore Faro	RV Capricórnio	October 2001 [*]		

Tabela 5.1 – Cruises carried out in the Portuguese coastal ecosystems of Douro, Tagus, Sado and Faro.

^{*} Under upwelling conditions

As campanhas de amostragem foram realizadas em vazante ao longo de todo o estuário, desde a foz até à zona de montante caracterizada por água doce. As estações foram seleccionadas de forma a incluir o gradiente de salinidade de 0 a 35, não tendo uma localização fixa.

Cerca de 13 estações foram amostradas ao longo de ~50 km de extensão no canal norte do estuário, perto dos locais indicados na Figura 5.1. Foram também amostradas ~6 estações no canal sul (Figura 5.1) em zonas próximo de sapais e zonas de baixa profundidade.

Durante o ano de 2007 foi conduzido um estudo de alta resolução (escala horária) numa estação fixa localizada na zona inferior do estuário, justamente no canal de navegação (38°41.3'N, 09°13.4'W; estação 18 da Figura 5.1). As amostras foram recolhidas em maré viva e em maré morta durante 13 horas (ciclo de maré semidiurno) com intervalos de 1h. Este tipo de amostragem foi efectuado nas 4 estações do ano.

Relativamente às amostragens sazonais, estas foram realizadas em Fevereiro e Março correspondendo ao período de Inverno, em Maio correspondendo ao período de Primavera, em Junho, Julho e Setembro correspondendo ao período de Verão, e em Outubro e Novembro correspondendo ao período de Outono.

5.3 Dinâmica do CO₂ ao longo do estuário

O intervalo de valores das variáveis físicas, químicas e biológicas correspondentes às amostragens realizadas ao longo do estuário do Tejo, entre 1999 e 2007, encontram-se registados na Tabela 5.2.

5.3.1 Caracterização da água estuarina

A salinidade diminui de jusante para montante (Figura 5.2A), sendo os valores mais baixos observados no Inverno (Figura 5.3A), especialmente em Março 2001 quando a salinidade não ultrapassou o valor de 12.5 em todo o estuário (Tabela 5.2). Verificou-se que a salinidade na zona marinha se manteve praticamente constante durante as dez amostragens (34.09 ± 1.49), excepto no Inverno e em Maio 2000, alturas em que as descargas foram mais intensas. Em geral, a temperatura diminuiu de montante para jusante durante a Primavera e Verão (Figura 5.2B) enquanto, como seria de esperar, no Outono e Inverno foi observada uma tendência oposta (Figura 5.2C). A amplitude de temperaturas entre as amostragens foi de 12°C a montante do estuário e de apenas 5°C a jusante.

A distribuição da matéria em suspensão ao longo do estuário mostra valores muito variáveis, não apresentando um padrão bem definido (Figura 5.2D). Tais condições foram atribuídas à hidrodinâmica do sistema imposta pelo regime de maré e descargas fluviais (descargas do Tejo entre 33 e 1861 m³ s⁻¹; Tabela 5.2). Contudo, foi observada, em geral, uma tendência de diminuição da SPM de montante para jusante, embora no período produtivo (Primavera/Verão) se tenham registado valores elevados no intervalo de salinidades 20–35.

Esta predominância de material em suspensão nessas zonas de salinidade do estuário pode ser devida à mistura de partículas provenientes dos sapais e/ou da circulação das águas na margem sul do estuário, e não tanto à ocorrência de processos biogeoquímicos localizados. A quantidade de material em suspensão não excedeu 120 mg l⁻¹ (Figura 5.2D; Tabela 5.2), sendo comparável à dos estuários do Scheldt e do Tamisa, e bastante inferior (~14 vezes) aos valores determinados no estuário do Gironde (Abril *et al.*, 2002).



Figura 5.2 – Longitudinal distributions of (A) salinity (S), (B) temperature (T) in spring/summer, (C) temperature (T) in winter/autumn and (D) suspended particulate matter (SPM), during the 10 surveys carried out along Tagus estuary.

Second Seconding datas		Q ^a	c	Т	SPM	Chl a	DO		ТА	DIC	pCO ₂
Season	Season Sampling dates	(m ³ s ⁻¹)	5	(°C)	(mg l ⁻¹)	(mg m ⁻³)	(%)	рН	(µmol kg ⁻¹)	(µmol kg ⁻¹)	(µatm)
Summer	September 1999 ^b	33	4.66 - 36.00	14.1 - 22.0	16.4 - 39.6	1.5 – 14.4	79 – 106	7.23 - 7.91	2307 - 3381	2409 - 3323	922 – 4575
Spring	May 2000	376	0.17 - 26.96	17.8 - 20.8	6.1 – 71.3	1.0 - 13.5	82 - 103	7.82 - 7.88	1401 - 3535	1421 - 3455	906 - 1592
Winter	March 2001	1861	0.09 - 12.50	13.0 - 14.6	19.6 - 164.7	0.7 - 3.1	66 - 104	7.63 – 7.92	977 – 1834	1016 - 1816	873 – 1998
Summer	July 2001 ^b	130	0.24 - 35.10	16.1 – 24.7	7.8-42.3	3.2 - 13.0	93 - 126	7.91 - 8.01	1918 - 2827	1954 – 2666	714 - 1326
Summer	June 2002 ^b	81	0.31 - 34.27	17.7 – 24.3	28.6 - 135.0	1.4 - 40.1	87 - 104	7.70 - 8.23	2573 - 3330	2587 - 3270	1012 - 2779
Spring	May 2003 ^b	233	0.20 - 34.12	16.6 - 23.4	5.7 - 62.0	1.6 - 31.8	85 - 107	7.54 – 7.94	1751 - 2784	1875 – 2672	851 - 3778
Winter	February 2004	264	0.18 - 23.51	12.7 – 15.7	11.5 - 64.5	0.2 - 2.6	78 - 91	7.13 - 8.05	1447 – 2792	1476 - 2639	662 - 9160
Spring	May 2006 ^b	125	0.58 - 33.76	17.7 – 21.8	37.9 - 116.3	1.0 - 73.4	89 - 114	7.77 – 8.25	1418 - 3382	1422 - 3145	487 - 2704
Autumn	November 2006	768	0.21 - 32.39	17.7 – 19.0	32.3 - 56.8	0.2 - 1.1	72 - 90	7.35 - 7.90	1757 - 2884	1915 – 2717	1058 - 4552
Spring	May 2007 ^b	86	9.81 - 35.23	14.8 - 20.9	12.0 - 45.0	1.4 - 9.4	82 - 101	7.89 - 8.05	2371 - 2528	2269 - 2366	620 - 970

Tabela 5.2 – Range of physical-chemical and biological properties of surface waters in Tagus estuary for each sampling date.

^a Tagus river flow, taken from Almourol station (the most downstream hydrological station, ~85 km upstream the estuary mouth) since on-the-spot water discharge data was not available. Values were obtained from the Portuguese Water National Institute (INAG, I.P.) in a public database (www.inag.pt)

^b Upwelling was present at the adjacent coastal shelf

Relativamente a condições de oxigenação, embora as águas do estuário se tenham apresentado sempre bem oxigenadas, com valores superiores a 65% de saturação (Tabela 5.2), foi no entanto registado um aumento dos níveis de oxigénio dissolvido durante o período produtivo (Figura 5.3B).



Figura 5.3 – Box-Whisker plot of (A) salinity (S), (B) dissolved oxygen (DO), (C) chlorophyll a (Chl a), (D) pH, (E) total alkalinity (TA), (F) dissolved inorganic carbon (DIC) and (G) CO₂ partial pressure (pCO₂) in Tagus estuary during 1999-2007. Median values are represented by line inside boxes, 25th to 75th percentiles are denoted by box edges, 10th to 90th percentiles are depicted by the error bars, and outliers are indicated by circles.

Quanto à biomassa de fitoplâncton (expressa em concentração de Chl *a*), durante o período produtivo atingiu valores máximos de 73.4 mg m⁻³ de Chl *a*, enquanto no período não produtivo (Outono/Inverno) raramente excedeu 3.0 mg m⁻³ (Figura 5.3C; Tabela 5.2). Verificou-se que a produtividade fitoplanctónica foi normalmente superior nas zonas a montante e intermédias do estuário.

Em geral as águas do rio transportaram maiores quantidades de material particulado, biomassa fitoplanctónica e nutrientes (dados não apresentados) do que as águas oceânicas, como já referido por Brogueira e Cabeçadas (2006).

5.3.2 Distribuição dos parâmetros do sistema de CO₂

5.3.2.1 Nas regiões extremas do estuário

O pH na secção mais marinha do estuário revelou valores semelhantes em todas as amostragens (amplitude 0.21; Figura 5.4A) devido, em grande parte, à capacidade tampão da água do mar. Já na zona fluvial, o pH apresentou maior variabilidade (amplitude 1.10; Figura 5.4A), muito provavelmente devido à irregularidade das descargas do rio e flutuações da actividade biológica.

Os valores de TA e de DIC foram, em geral, mais baixos na zona fluvial (977–2587 μ mol kg⁻¹) do que na zona mais marinha (1469–2885 μ mol kg⁻¹) (Figura 5.4B, C), indicando a presença de fontes de DIC e TA no interior do estuário ou introdução de águas oceânicas enriquecidas em TA e DIC. Os valores de DIC e TA do estuário do Tejo foram semelhantes aos reportados para outros estuários nas zonas sob influência directa dos rios (por exemplo, Raymond *et al.*, 2000; Brasse *et al.*, 2002; Cai *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2005).

Em relação à pCO_2 , registaram-se valores mais elevados nas zonas de montante, os quais variaram entre 650 µatm na Primavera e 9160 µatm no Inverno (Figura 5.4D; Tabela 5.2), sendo este último valor ~24 vezes superior ao valor da $pCO_{2,air}$ (383.9 µatm, valor médio em Fevereiro 2004). A acentuada sobressaturação de CO₂ na zona de montante do estuário do Tejo foi semelhante, por exemplo, à da zona correspondente do estuário Scheldt, no qual a pCO_2 variou entre 9400 µatm (Frankignoulle *et al.*, 1998) e 15500 µatm (Hellings *et al.*, 2001). Cai e Wang (1998) estimaram elevados valores de pCO_2 (1000 até > 6000 µatm) também nas zonas de baixa salinidade nos estários de Satilla e Altamaha. No estuário Saja-Besaya, Ortega *et al.* (2005) referem valores de pCO_2 de 9728 µatm para salinidades inferiores a 5. Alguns autores (Jones e Mulholland, 1998; Neal *et al.*, 1998; Cole e Caraco, 2001; Richey *et al.*, 2002) atribuem os elevados valores de pCO_2 das águas fluviais a mineralização do carbono orgânico dos solos, das águas fluviais e dos sedimentos.

As diferenças observadas nos padrões de variabilidade temporal das variáveis do sistema de CO₂ nas zonas de salinidade extrema do estuário do Tejo, em particular nas zonas de baixas

salinidades, apontam para grande complexidade de interacções entre fontes e sumidouros de CO₂ neste sistema estuarino.



Figura 5.4 – Riverine (*) and marine (\bullet) end-members values of (A) pH, (B) total alkalinity (TA), (C) dissolved inorganic carbon (DIC) and (D) CO₂ partial pressure (pCO₂) throughout to the 10 surveys undertaken in Tagus estuary.

5.3.2.2 Ao longo do estuário

A distribuição do pH em função da salinidade apresentou-se dispersa sendo, contudo, possível observar no Outono/Inverno uma tendência de aumento de pH de montante (7.13–7.63) para jusante (7.90–8.05), e na Primavera/Verão uma distribuição inversa (Figura 5.5A). Este padrão de distribuição resulta essencialmente das descargas fluviais mais ácidas e intensas que ocorrem no Inverno e da biomassa fitoplanctónica que se desenvolve essencialmente a montante na Primavera/Verão. Em termos de variabilidade sazonal, os valores de pH foram ligeiramente mais elevados na Primavera/Verão (Figura 5.3D), reflectindo o aumento da produtividade primária nesse período do ano.

Os parâmetros TA e DIC apresentam uma distribuição sazonal (Figura 5.3E, F) semelhante à do pH, e os valores variaram entre 1401 e 3535 μ mol kg⁻¹ durante o período produtivo e entre 977 e 2884 μ mol kg⁻¹ durante o período não produtivo (Outono/Inverno) (Tabela 5.2).



Figura 5.5 – Mixing curves for (A) pH, (B) total alkalinity (TA), (C) dissolved inorganic carbon (DIC) and (D) CO_2 partial pressure (pCO_2) for all 10 surveys data undertaken in Tagus estuary. DIC anomalies in (E) March 2001, (F) June 2002, (G) February 2004 and (H) May 2006.

Esta variabilidade está relacionada, até certo ponto, com o regime fluvial na medida em que os valores mais baixos de TA e DIC são observados durante os períodos em que ocorrem descargas mais intensas, como por exemplo em Março 2001. Na realidade, na zona fluvial os valores de TA e da descarga fluvial estão negativamente correlacionados ($r^2 = 0.482$,

p < 0.05), sendo este um comportamento comum dos rios. As distribuições destes parâmetros (TA e DIC) no estuário do Tejo mostram um comportamento quase conservativo (Figura 5.5B, C), comprovado pela regressão linear aplicada a todos os dados de TA ($r^2 = 0.725$, p < 0.05, n = 127) e de DIC ($r^2 = 0.624$, p < 0.05, n = 127). A tendência observada de aumento de valores de TA e de DIC de montante para jusante foi também referida para outros estuários (por exemplo, Devol *et al.*, 1987; Cai e Wang, 1998; Raymond *et al.*, 2000; Brasse *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2008). Tal comportamento praticamente conservativo pode ser explicado pelo equilíbrio que se estabelece entre fontes e sumidouros de TA e DIC ao longo do gradiente de salinidade. Todavia, observando-se individualmente as curvas de mistura das águas para cada um dos períodos específicos de amostragem verificam-se comportamentos não conservativos em Março 2001 (Figura 5.5E), Junho 2002 (Figura 5.5F), Fevereiro 2004 (Figura 5.5G) e Maio 2006 (Figura 5.5H).

A pCO_2 no estuário do Tejo também apresentou variabilidade sazonal e espacial. Sazonalmente verificou-se um ligeiro decréscimo de valores do Inverno para a Primavera/Verão, aumentando estes de novo no Outono (Figura 5.3G). Espacialmente, os valores de pCO_2 diminuem drasticamente na zona de montante entre salinidades 0 e 10, a cerca de 10–20 km de distância da entrada do rio, continuando gradualmente a diminuir até à entrada do estuário (Figura 5.5D). O estuário do Tejo, em geral, é dominado por condições de sobressaturação de CO_2 , tendo-se registado valores máximos de pCO_2 de 9160 µatm na região de salinidades inferiores a 5, e valores mínimos de 620 µatm na região de salinidades superiores a 35 (Figura 5.5D; Tabela 5.2). Os valores de pCO_2 obtidos no estuário do Tejo, assim como o seu comportamento espacial, são semelhantes aos referidos para outros estuários (por exemplo, Frankignoulle *et al.*, 1998; Brasse *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2008; Chen e Borges, 2009).

5.4 Dinâmica do CO₂ na secção inferior do estuário

Apresenta-se nas Tabelas 5.3 e 5.4 informação e resultados relativos às amostragens efectuadas em 2007 na zona inferior do estuário do Tejo.

5.4.1 Hidrodinâmica

Embora as descargas do rio Tejo apresentem, em geral, valores mais elevados no Inverno e mais baixos na Primavera/Verão, verificaram-se excepções a este comportamento durante o ano de estudo de 2007: no Verão, em situação de maré morta, ocorreu uma descarga elevada para a época (109 m³ s⁻¹), e no Outono, condições de seca foram responsáveis por descargas muito reduzidas (17–18 m³ s⁻¹) (Tabela 5.3). A descarga média mais intensa, registada no Inverno (370 m³ s⁻¹; Tabela 5.3), foi responsável pelas baixas salinidades observadas na zona inferior do estuário, que variaram entre 21.2 e 30.8 (Tabela 5.4; Figura 5.6).

Season	2007 Sampling Dates	Number of samples	Tide	Tidal amplitude (m)	Q ^a (m ³ s ⁻¹)	u ₁₀ (m s ⁻¹)	
NT:	13 February	12	neap	1.3	94	0.15 7.94	
winter	22 February	11	spring	3.2	370	0.15 - 7.84	
Gunting b	17 April	13	spring	3.9	15	0.00 6.55	
Spring	24 April	13	neap	1.4	24	0.00 - 6.55	
C	02 July	13	spring	3.0	26	2.05 0.00	
Summer *	09 July	13	neap	2.1	109	2.05 - 9.06	
A	26 November	13	spring	3.5	18	0.00 5.27	
Autumn	03 December	13	neap	1.7	17	0.00 - 5.37	

Tabela 5.3 – Sampling dates and ranges of hydrologic and meteorological data recorded for each sampling period in Tagus estuary lower section during 2007. Q represents Tagus River flow and u_{10} the wind speed referenced to a height of 10 m. Shaded area corresponds to the productive period (Spring and Summer).

^a Tagus river flow was taken from Almourol station since on-the-spot water discharge data was not available. Values were obtained from the Portuguese Water National Institute (INAG, I.P.) in a public database (www.inag.pt)
 ^b Upwelling was present at the adjacent coastal shelf



Figura 5.6 – Surface temperature (T) and salinity (S) diagram for all sampling periods during 2007, in Tagus estuary lower section.

O efeito das descargas do rio Tejo na secção inferior do estuário, em termos de temperatura e salinidade, pode ser observado no diagrama T-S (Figura 5.6), reflectindo-se durante o período não produtivo em águas provenientes do rio mais frias e no período produtivo em águas mais quentes. Este padrão de comportamento termohalino foi comum durante todos os anos de estudo deste sistema estuarino (Figura 5.2).

Nos períodos de amostragem, a amplitude de maré na secção inferior do estuário do Tejo variou entre 1.3 m (Inverno) e 2.1 m (Verão) em condições de maré morta, e entre 3.0 m (Verão) e 3.9 m (Primavera) em maré viva (Tabela 5.3).

		Salinity	Dissolved Temperature Chlorophyll a pH Oxygen		рН	Total Alkalinity	CO ₂ partial pressure	
Season	Sampling Dates	S	Т (°С)	Chl <i>a</i> (mg m ⁻³)	DO (%)	рН	TA (μmol kg ⁻¹)	pCO ₂ (µatm)
Winter	13 February 22 February	21.2 - 30.8	14.1 - 15.1	0.4 - 1.1	85.9 - 99.1	7.88 - 8.04	2367 - 2453	644 - 890
Spring	17 April 24 April	32.1 - 35.2	16.0 - 18.6	0.5 - 10.2	92.2 - 117.0	8.05 - 8.18	2495 - 3409	422 - 752
Summer	02 July 09 July	30.4 - 35.2	15.8 - 19.2	1.3 – 9.7	87.7 – 97.1	8.08 - 8.19	2402 - 2469	402 - 557
Autumn	26 November 03 December	29.5 - 35.3	14.1 - 16.0	0.4 - 0.9	86.1 - 94.2	7.99 - 8.12	2686 - 3776	545 - 990
Mea	an (SE) ^a	31.4 (3.9) 34 9	16.3 (1.6)	2.0 (2.2)	95.2 (7.2) 107 6	8.1 (0.1)	2662 (343)	638 (143) 823

Tabela 5.4 – Range of physical-chemical and biological parameters in each season period, during year 2007 in Tagus estuary lower section. Shaded area corresponds to the productive period (Spring and Summer).

^a mean and standard error (SE) of all data (n = 101)

^b percentile 90 of all data (n = 101)

5.4.2 Variabilidade temporal

5.4.2.1 Ao longo de um ciclo de maré semidiurno

No Verão e Inverno os padrões de distribuição dos parâmetros estudados apresentaram-se pouco claros devido à diferença de descargas fluviais entre maré viva e morta (Tabela 5.3), sendo difícil isolar o efeito de maré na variabilidade desses parâmetros. Assim, apenas são analisados em detalhe os resultados relativos aos períodos de Primavera e Outono, quando as descargas do rio Tejo foram mínimas e semelhantes em ambas as condições de maré, viva e morta (Tabela 5.3).

Desta forma foi possível estudar situações em que a hidrodinâmica do estuário foi dominada, em larga medida, pelo regime de maré.

Aplicando a análise multivariada (PCA) aos dados de Primavera e Outono, estatisticamente diferentes (teste t, p < 0.05, n = 52) para todos os parâmetros excepto para a salinidade, foi possível explicar como a variabilidade dos parâmetros do sistema de CO₂ (pH, TA, DIC, pCO₂) esteve associada aos parâmetros ambientais (*T*, *S*, DO, Chl *a*). A Figura 5.7A mostra as projecções das amostras e variáveis no plano definido pelas duas componentes principais, que explicam 85% da variabilidade total dos dados. A primeira componente (PC1) é uma combinação linear de todas as variáveis que separa as águas marinhas, com pH, DO e Chl *a* mais elevado, das águas estuarinas enriquecidas em pCO₂, TA e DIC. A segunda componente (PC2) distingue as águas marinhas mais salinas e quentes. A projecção das amostras no plano definido por PC1 e PC2 revela que os dados obtidos na Primavera em maré viva (a maioria em enchente) e os obtidos no Outono em maré morta (a maioria em vazante) se encontram bem separados. Também se verifica que as amostras obtidas noutras condições de maré projectam-se mais na direcção do centro dos eixos, indicando influência de águas de maré intermédia em ambas as estações do ano.



Figura 5.7 – Principal Components Analysis for 2007 (A) Spring and Autumn sampling data and (B) all sampling data. Projection of samples and variables for the first (PC1) and second (PC2) components.

A Figura 5.8 ilustra o efeito de maré (viva e morta) nas distribuições dos parâmetros T, S, DO, Chl a, TA, DIC, pCO_2 e pH no Outono. Em maré viva (amplitude de maré 3.5 m; Tabela 5.3) a amostragem decorreu essencialmente em enchente e observou-se uma tendência da salinidade acompanhar a advecção da maré, com os máximos e mínimos praticamente coincidentes com os picos de maré alta e baixa, respectivamente (Figura 5.8A). Os restantes parâmetros também acompanharam a variação da maré, tendo sido observados simultaneamente valores máximos de T, DO, Chl a e pH e mínimos de TA e DIC (Figura 5.8A, B, C, D) em maré alta, quando a influência oceânica dominou a zona do canal.



Figura 5.8 – Tidal variation of temperature (*T*), salinity (*S*), dissolved oxygen (DO), chlorophyll *a* (Chl *a*), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), CO₂ partial pressure (pCO₂), pH and tidal height (H) in spring and neap tide in Tagus fixed station, for Autumn 2007. The grey line indicates the tide.

Por outro lado, em maré morta (amplitude de maré 1.7 m; Tabela 5.3), em que a amostragem decorreu praticamente em vazante, verificou-se um desfasamento entre o máximo de salinidade e o pico de maré alta, tendo sido atingidos os mínimos de *S* e *T* no início da enchente (Figura 5.8E). Tal comportamento reflectiu-se também nas distribuições de Chl *a*, DO, pH, TA e DIC (Figura 5.8F, G, H). Também os valores de pCO_2 acompanharam o ciclo de maré nesta altura do ano, aumentando tanto em maré viva como em morta em condições de vazante (Figura 5.8D, H), indicando transporte de águas estuarinas enriquecidas em CO₂ para a zona costeira adjacente.

No período de Primavera observaram-se padrões de distribuição semelhantes aos de Outono, como se observa na Figura 5.9.



Figura 5.9 – Tidal variation of temperature (*T*), salinity (*S*), dissolved oxygen (DO), chlorophyll *a* (Chl *a*), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), CO_2 partial pressure (pCO_2), pH and tidal height (H) in spring and neap tide in Tagus fixed station, for Spring 2007. The grey line indicates the tide.

As diferenças nos padrões de distribuição das propriedades ambientais observadas em maré morta e viva ao longo de um ciclo de maré semidiurno na secção estuarina considerada verificam-se ser preponderantemente devidas ao efeito da amplitude de maré e ao seu comportamento assimétrico. Como já foi referido, neste estuário a enchente é tipicamente uma hora mais longa que a vazante (Fortunato *et al.*, 1999), originando assim maiores velocidades de corrente em vazante.

Assim, a análise das distribuições dos parâmetros durante o ciclo de maré semidiurno (Figuras 5.8, 5.9) conduziu às mesmas conclusões obtidas pela aplicação da PCA. Ou seja, em maré viva (essencialmente em enchente), água oceânica mais salina, quente e com pH e Chl a mais elevados dominam a zona inferior do estuário, enquanto em maré morta (essencialmente em vazante) águas mais frias, empobrecidas em Chl a e enriquecidas em TA e pCO_2 são provenientes do estuário. As curvas de mistura reforçam as conclusões anteriores e demonstram também, baseando-se nas distribuições dos respectivos parâmetros, a mistura das massas de água oceânica e estuarina nos períodos de Outono e Primavera (Figura 5.10).



Figura 5.10 – Spring and Autumn 2007 data mixing plots for total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC) and CO_2 partial pressure (pCO_2).

5.4.2.2 Ao longo do ano

As caixas de bigodes (Figura 5.11) ilustram a variação sazonal das propriedades físicas, químicas e biológicas da água amostrada ao longo do ano 2007 na zona inferior do Tejo.



Figura 5.11 – Box-Whisker plot of (A) temperature (*T*), (B) salinity (*S*), (C) chlorophyll *a* (Chl *a*), (D) pH, (E) total alkalinity (TA) and (F) CO₂ partial pressure (pCO₂) for the sampling periods in Tagus lower section. Median values are represented by squares inside boxes, 25th to 75th percentiles are denoted by box edges, 10th to 90th percentiles are depicted by the error bars, and outliers are indicated by circles. Open boxes correspond to neap tides and closed ones to spring tides. The black and grey lines represent the best fits for neap and spring tides data, respectively. The horizontal dashed line indicates the mean atmospheric CO₂ pressure (pCO_{2,air}) for the year 2007. Shaded area corresponds to the productive period (Spring and Summer).

A sazonalidade observada é típica de um sistema de latitude média, com a temperatura e a salinidade a aumentarem do Inverno para a Primavera/Verão, respectivamente de 14.1°C para 19.2°C e de 21.2 para 35.3 (Figura 5.11A, B; Tabela 5.4). A maior variabilidade de valores de salinidade observada no Inverno é atribuída à irregularidade das descargas fluviais que ocorreram nessa época do ano. Como é de esperar, as concentrações máximas de Chl *a* foram determinadas durante o período produtivo, atingindo valores de 10.2 mg m⁻³ na Primavera em maré viva, período em que foi observada maior variabilidade de valores, enquanto no período não produtivo os valores de Chl *a* não ultrapassaram 1.1 mg m⁻³ (Figura 5.11C; Tabela 5.4). O pH variou entre 7.88 e 8.19, registando-se na Primavera e no Verão os valores mais elevados (Figura 5.11D; Tabela 5.4), precisamente quando se obtiveram os valores mais baixos de TA (Figura 5.11E; Tabela 5.4).

Em relação à pCO_2 , os valores variaram entre 402 e 990 µatm ao longo do ano 2007, tendose registado valores mais elevados durante o período não produtivo (Figura 5.11F; Tabela 5.4). Durante o Inverno, a pCO_2 atingiu um valor máximo de 890 µatm, correspondendo a uma sobressaturação de CO_2 de ~230% (calculada usando o valor atmosférico médio para 2007, $pCO_{2,air}$, de 389.2 µatm). Durante a Primavera e Verão, os valores de pCO_2 diminuíram para 402 µatm, voltando a aumentar no Outono até 990 µatm (sobressaturação de 250%). Os valores de pCO_2 obtidos para este estuário situam-se dentro do intervalo de valores registados noutros sistemas costeiros (compilação de dados em Chen e Borges, 2009).

Uma vez que os dados para cada estação do ano são estatisticamente diferentes (ANOVA, p < 0.05, n = 101), foi aplicada uma PCA à totalidade dos dados obtidos na estação fixa (n = 101) (Figura 5.7B). A PCA revela que as amostragens de Inverno e a de Outono em maré morta se encontram bem separadas das restantes no plano definido pelas duas primeiras componentes, as quais explicam ~75% da variabilidade total dos dados. Enquanto no Inverno as águas se apresentaram menos salinas e mais ácidas, no Outono emergiram enriquecidas em carbonatos (Figura 5.7B). Esta análise estatística reforça anteriores conclusões.

Com o objectivo de avaliar o eventual efeito das variáveis ambientais (*S*, *T*, DO e Chl *a*) na variação da pCO_2 ao longo do ano de 2007, foi aplicado um modelo GLM à totalidade dos dados obtidos (n = 101). O modelo, após uma selecção "*backward elimination*" usando o AIC como uma medida de ajuste, incluiu os seguintes factores: estação do ano, maré, sequência de maré, hora, e três interacções (entre estação do ano e maré, estação do ano e sequência de maré e, hora e maré). Quando aplicada a análise de variância a um factor (one-way ANOVA) para cada um dos quatro factores mencionados, foram consideradas estatisticamente significativas (p < 0.05) a estação do ano e a maré.

Repetiu-se a análise, mas com variáveis explicativas ambientais correlacionadas com as anteriormente usadas, tendo-se obtido a seguinte equação com somente 3 variáveis significativas:

$$\log(E(pCO_2)) = 7.5 + 0.05 \cdot DO - 0.08 \cdot T - 0.04 \cdot Chla$$
(5.1)

em que E é o valor esperado de pCO_2 em µatm, *T* em °C, DO em mg l⁻¹ e Chl *a* em mg m⁻³. O modelo explica 69% da variabilidade da pCO_2 , sendo a temperatura (58%) e a clorofila *a* (8%) as variáveis que mais contribuíram para a "*deviance*" (medida da variabilidade do modelo) (Tabela 5.5). Deste modo, o modelo GLM indica que, na zona inferior do estuário do Tejo ao longo de todo o ano de 2007, o efeito termodinâmico da temperatura e, em menor escala, a actividade biológica foram os principais factores que afectaram a variabilidade da pCO_2 .

Tabela 5.5 – Analysis of deviance for GLM fitted (with gaussian family and link log) to pCO_2 (n = 101). Terms (variables) added sequentially (first to last). AIC = 1200. Coefficients estimates and corresponding standard error for the final model.

Model	% deviance	Residual		Probability	Final Model		
	explained	Deviance	F-value	of F	Estimate	Std. error	
NULL		2002703			7.50148 ^a	0.32882	
DO	3.3	1936673	10.085	< 0.001	0.05030	0.02701	
Т	61.7	767122	178.632	< 0.0001	-0.08383	0.01139	
Chl a	69.3	615443	23.167	< 0.0001	-0.04135	0.00921	

^a intercept coefficient estimate

No entanto, examinando a relação entre a pCO_2 e a temperatura (Figura 5.12) observam-se diferentes padrões de comportamento durante o ano: decréscimo acentuado da pCO_2 com o aumento da temperatura durante o Outono e um padrão inverso na Primavera e Verão.



Figura 5.12 – Plot of distribution of CO₂ partial pressure (pCO₂) as a function of surface temperature (T) for all sampling periods in Tagus lower section. Dashed horizontal line represents the mean atmospheric CO₂ pressure (pCO_{2,air}) for 2007.

Os valores mais elevados de pCO_2 no período não produtivo, em parte, podem também ter sido consequência da reduzida produtividade fitoplanctónica. No período produtivo, a correlação entre pCO_2 e *T* não foi estatisticamente significativa, indicando que a variabilidade da pCO_2 é praticamente independente da temperatura neste período do ano. Aliás, quando aplicado o modelo estatístico GLM aos dados unicamente referentes ao período produtivo (n = 52), a variabilidade da pCO_2 é satisfatoriamente explicada pela Chl *a* e DO (33%), indicando a importância do papel desempenhado pelos processos biológicos. Embora a interpretação dos resultados do GLM neste caso deva ser feita com alguma precaução devido ao reduzido número de observações (n = 52), muito provavelmente os valores mais baixos de pCO_2 resultaram da proliferação de fitoplâncton e consequente assimilação fotossintética de CO₂ nessa época do ano.

5.5 Processos biogeoquímicos

Com vista à interpretação da dinâmica fonte/sumidouro dos diferentes constituintes estuarinos recorre-se frequentemente à análise das curvas de mistura de diferentes massas de água (por exemplo, Loder e Reichard, 1981; Kaul e Froelich, 1984; Raymond *et al.*, 2000). Considerando a salinidade um indicador de mistura de massas de águas satisfatório, a distribuição das diferentes propriedades da água em função da salinidade deve ser linear quando ocorrem apenas processos de mistura no estuário. A identificação de outros processos passíveis de influenciar a química da água superficial do estuário do Tejo foi feita a partir de correlações entre parâmetros deste sistema estuarino.

5.5.1 Ao longo do estuário

Considerando os dados obtidos ao longo do estuário foram observados, como já foi referido (secção 5.3.2.2), em determinados períodos de amostragem desvios na distribuição das variáveis DIC e TA em relação à linha teórica de mistura de águas oceânicas e fluviais. A ocorrência de anomalias de DIC em relação à linha teórica que une os pontos de salinidade extrema dos transectos amostrados (regiões de maior e menor influência marinha), foi observada na zona de baixas salinidades (S < 10). Junho 2002 foi uma excepção a esse comportamento, pois a anomalia de DIC foi observada na zona de salinidades 20–30 (Figura 5.5F), nomeadamente na parte central do estuário. Enquanto em Março 2001, Junho 2002 e Maio 2006 ocorreram anomalias positivas (concentrações de DIC acima da linha teórica de mistura), em Fevereiro 2004 observou-se uma anomalia negativa (Figura 5.5E, G, H). O parâmetro TA apresentou o mesmo tipo de distribuições e de desvios observados para o DIC. Assim, para os períodos mencionados, a não linearidade observada nas distribuições de DIC e TA *versus* salinidade indica que, para além da mistura das massas de água presentes, outros processos afectam a variabilidade do carbono inorgânico ao longo do estuário do Tejo.

Este comportamento não conservativo das variáveis DIC e TA nas zonas a montante do estuário tem também sido referido por outros autores (por exemplo, Abril *et al.*, 2003 e referências citadas) para vários sistemas estuarinos.

Em Março 2001 era de esperar que a elevada descarga fluvial (1861 m³ s⁻¹; Tabela 5.2) não permitisse tempo suficiente para ocorrerem muitas das reacções biogeoquímicas. De facto, em períodos de elevada descarga fluvial o comportamento não conservativo do DIC pode simplesmente ser consequência da rápida alteração na zona fluvial que leva algum tempo a propagar-se para jusante (Regnier e Steefel, 1999). No entanto, o aumento de pCO_2 e simultânea diminuição de pH e de DO observados na zona de baixas salinidades (S < 3) (Figura 5.13A) poderia ser atribuído a respiração aeróbia. Contudo, esse processo não teria qualquer efeito na TA e verificou-se um aumento desse parâmetro nessa altura. Assim, a produção de TA terá de resultar de outro processo, como por exemplo a dissolução de carbonato de cálcio (CaCO₃).



Figura 5.13 – Distributions of CO_2 partial pressure (pCO_2), pH and dissolved oxygen (DO) along the salinity gradient in (A) March 2001 and in (B) June 2002. Also, distributions of (C) suspended particulate matter (SPM) and nitrate (NO_3), and (D) particulate inorganic carbon (PIC) in June 2002 along the salinity gradient in Tagus estuary.

Nessa medida, foi calculado o estado de saturação de CaCO₃ para a calcite e para a aragonite (respectivamente $\Omega_c \in \Omega_a$) utilizando o produto de solubilidade da calcite e aragonite definido por Morse *et al.* (1980). Os resultados obtidos mostraram que durante esse período de elevada descarga fluvial ocorreu dissolução de CaCO₃ em todo o estuário, encontrando-se o sistema subsaturado em CaCO₃ (0.01 < $\Omega_{c,a}$ < 1.02). Abril *et al.* (2003) e Bouillon *et al.* (2003) também atribuíram a produção de alcalinidade nos estuários do Loire e Godavari ao processo de dissolução de CaCO₃.

Em Junho 2002, a anomalia positiva de DIC e de TA foi observada na zona central norte do estuário entre salinidades 20 e 30 (Figura 5.5F). Comparando a linha teórica de mistura com os valores de campo obteve-se uma produção máxima de TA e de DIC respectivamente de 540 e 565 µmol kg⁻¹. Tal produção foi atribuída, em grande parte, à mineralização do carbono orgânico, uma vez que considerável quantidade de carbono orgânico (Nogueira, dados não publicados) é transportada pelo rio Tranção para o estuário, influenciando a respectiva área. Além disso, o decréscimo simultâneo de pH e DO e aumento de pCO₂ (Figura 5.13B), assim como o aumento de matéria particulada em suspensão e diminuição de nitrato verificados nesse intervalo de salinidades (Figura 5.13C), suportam a hipótese de ocorrência de mineralização de carbono orgânico. Por outro lado, o decréscimo de PIC (Figura 5.13D) e a produção de alcalinidade verificados nessa zona do estuário podem ter resultado da dissolução de carbonatos, processo este eventualmente favorecido pela concentração de matéria em suspensão presente nesse segmento do estuário (Figura 5.13C). De facto, noutros estuários como o Loire (Abril et al., 2003) e nos altamente turbidos Gironde (Abril et al., 1999) e Ems (de Jonge e Villerius, 1989), foi referida ocorrência de dissolução de CaCO₃ e consequente produção de alcalinidade em zonas de maior concentração de material particulado.

Na Figura 5.5G observa-se, para Fevereiro 2004, um acentuado decréscimo de DIC (640 μ mol kg⁻¹) entre salinidade 0 e 1, enquanto um comportamento quase conservativo (r² = 0.765, *p* < 0.05, n = 12) é observado entre salinidade 1 e a salinidade mais elevada. Dado os valores relativamente baixos de Chl *a* (máximo 2.6 mg m⁻³; Tabela 5.2), que reflectem condições de período não produtivo, é improvável que o consumo de DIC observado entre 0 e 1 de salinidade tenha sido consequência de fixação fotossintética de carbono. Contudo, pode ser justificado pela emissão de CO₂ para a atmosfera, a qual é atribuída ao acentuado decréscimo de *p*CO₂ (de 9160 para 1240 µatm) no reduzido intervalo de salinidade (0 < *S* < 1). Ocorreu igualmente na área de salinidade 20 um decréscimo de DIC (175 µmol kg⁻¹), que também pode ser justificado por emissão de CO₂, devido ao decréscimo de *p*CO₂ de 920 para 670 µatm.

Em Maio 2006, o aumento de DIC e de TA nas zonas de baixas salinidades (S < 10) parece ter resultado de uma combinação de processos simultâneos. Embora se tenha desenvolvido considerável produtividade fitoplanctónica (reflectida em valores de Chl *a* até 73.4 mg m⁻³; Tabela 5.2), verificado baixos valores de pCO_2 (487–650 µatm; Tabela 5.2) e de relativamente elevados valores de pH (8.25; Tabela 5.2), não ocorreu consumo de DIC. Também não houve evidência de ocorrência de mineralização da matéria orgânica. Portanto, uma explicação plausível para as alterações de DIC e TA pode ser a mineralização de material orgânico lábil (principalmente glícidos) produzido por exsudação e/ou lise do fitoplâncton. Nesse sentido, a actividade fitoplanctónica teria contribuído para a produção de DIC, compensando largamente o seu consumo através do processo de fotossíntese. Outro mecanismo eventualmente associado à produção de DIC e TA pode ter sido a dissolução de CaCO₃, uma vez que neste período o estuário se encontrava ligeiramente sobressaturado em CaCO₃.

É também de ter em consideração que os padrões de DIC e TA podem estar relacionados com outros processos. Cerca de 1/3 da área total do estuário do Tejo é ocupada por zonas intertidais cujos sedimentos são locais preferenciais de degradação de matéria orgânica (Pereira *et al.*, 2007). Sabe-se que os sedimentos dos sapais do estuário do Tejo armazenam carbono (Caçador *et al.*, 2004) e as suas águas intersticiais enriquecidas em DIC (Oliveira, dados não publicados) são transferidas para as águas do estuário por "*tidal pumping*", processo semelhante ao descrito nalgumas zonas de mangais (Borges *et al.*, 2003; Bouillon *et al.*, 2007). Cabrita e Brotas (2000) referem a ocorrência de processos de desnitrificação nos sedimentos intertidais do estuário do Tejo, os quais podem ser responsáveis pelo aumento de TA, como referido em diversos estuários (Abril *et al.*, 1999; Cai and Wang, 1998; Borges *et al.*, 2003; Thomas *et al.*, 2009).

As condições de sobressaturação de CO₂ do estuário do Tejo são uma evidência qualitativa da heterotrofia do sistema, suportada pelo seu estado de oxigenação. Os valores mais elevados de pCO_2 registados no intervalo de salinidades 0–5 (Figura 5.5D) estiveram associados às águas do rio enriquecidas em CO₂, e também podem ter resultado de processos de mineralização, uma vez que a descarga do rio Tejo apresenta uma carga orgânica significativa (Nogueira, dados não publicados). Já os valores de pCO2 mais elevados observados na zona de salinidades 20-30 podem ser devidos à introdução de material antropogénico lábil proveniente dos sapais localizados na margem sul do Tejo. Estudos realizados nos sapais do Tejo em 2001/2002 demonstraram sobressaturação de CO₂, tendo sido estimados valores de pCO₂ entre 877 e 3950 µatm (Oliveira, dados não publicados). Assim, a respiração das águas dos sapais e sedimentos durante as inundações provocadas pelas marés pode ter fomentado os elevados níveis de pCO₂. Aliás, Cai e Wang (1998), Cai et al. (1999) e Jiang et al. (2008) sugerem que nos sapais inundados pela maré em alguns estuários da Geórgia a respiração controla as condições de sobressaturação de CO₂ desses sistemas. Resumindo, factores e mecanismos como a mistura de água doce sobressaturada de CO₂ com água estuarina, fluxos de CO₂ para a atmosfera e heterotrofia dominante a montante do estuário, assim como mecanismos de respiração nas zonas de sapal, emergem como importantes reguladores da distribuição espacial de pCO₂ ao longo do estuário do Tejo.

5.5.2 Na secção inferior do estuário

Na zona inferior do estuário, sob directa influência marinha, foram examinados os processos responsáveis pela variabilidade horária dos parâmetros do sistema de CO₂ (TA, DIC e pCO₂), com base nos resultados obtidos quando os caudais foram mínimos (Primavera e Outono).

A variação da pCO_2 nesta zona durante o Outono reflecte o efeito dos processos físicos, verificando-se uma relação entre a pCO_2 e a amplitude de maré (p < 0.01, n = 26), e maior variabilidade em condições de maré viva (Figura 5.11F). Na Primavera os resultados obtidos também sugerem grande variabilidade, observando-se maior amplitude de valores de pCO_2 ($\Delta = 330 \mu atm$) quando a amplitude de maré foi mais elevada (3.9 m; Tabela 5.3). Em contraste, quando a amplitude de maré foi somente de 1.4 m (Tabela 5.3), a amplitude da variação da pCO_2 foi de apenas 100 μatm . Para outros ecossistemas costeiros europeus (por exemplo, Borges e Frankignoulle, 1999; de la Paz *et al.*, 2008) tem sido igualmente referido a influência da maré na variabilidade da pCO_2 .

Para a Primavera e Outono a amplitude de variação da salinidade das águas superficiais ao longo das 13 horas (de 1.6 a 4.1), foi predominantemente devida ao efeito de mistura horizontal das massas de água oceânica e estuarina, assim como ao efeito de advecção, uma vez que praticamente não se verificou estratificação vertical (corroborado pelos perfis de CTD, dados não apresentados). Consequentemente, a distribuição das concentrações das diferentes propriedades da água reflectem o efeito desses processos físicos. No estuário de Guadalquivir de la Paz *et al.* (2007) apuraram que o efeito de advecção foi também um factor determinante na variabilidade da TA, DIC e AOU.

Na secção inferior do estuário do Tejo, a avaliação do efeito dos processos de mistura na variabilidade dos parâmetros do sistema de CO₂ durante um ciclo de maré semidiurno foi feita através de regressões lineares em função da salinidade (Figura 5.10). Estes processos de mistura estão bem evidenciados nas distribuições de TA *vs.* DIC (Figura 5.14A, D), tendo-se observado fortes correlações entre estes dois parâmetros ($r^2 = 0.988$, p < 0.05, n = 26 para a Primavera, e $r^2 = 0.994$, p < 0.05, n = 26 para o Outono). Verificou-se que estes processos de mistura foram responsáveis por cerca de 50 a 70% da variabilidade (p < 0.05) dos parâmetros do sistema de CO₂, correspondendo a restante varibidade a outros processos.

Assim, foi avaliado o impacto termodinâmico da temperatura na variação da pCO_2 , utilizando-se para isso a temperatura média para cada período de amostragem, conforme o procedimento proposto por Takahashi *et al.* (1993). Este procedimento correspondeu a uma correcção média de 2% do valor medido, sugerindo que diferenças na magnitude da pCO_2 entre marés não são, aparentemente, afectadas pela temperatura. Portanto, processos biogeoquímicos serão responsáveis pela variabilidade horária da pCO_2 .

Na Primavera e Outono, as águas estuarinas encontravam-se sobressaturadas em CaCO₃, com Ω_c e Ω_a a variar entre 2.82 e 6.73, sugerindo ocorrência de processos de precipitação de CaCO₃ na zona inferior do estuário. A ausência de correlações entre TA e *p*CO₂ ou pH, indicam que na Primavera a variação horária da TA na zona inferior do estuário, muito provavelmente, está associada a uma fraca precipitação de CaCO₃. Por outro lado, no Outono, a correlação positiva entre TA e pCO_2 (r² = 0.720, p < 0.05, n = 25; Figura 5.14E), e ausência de correlação com o pH, apontam para a importância da precipitação de CaCO₃ naquele período do ano.



Figura 5.14 – Relations between (A) TA and DIC, (B) DO and pH, and (C) DO and Chl *a* in Spring 2007. Also relations between (D) TA and DIC, and (E) TA and pCO_2 for Autumn 2007 are presented.

Para os dois períodos, Primavera e Outono, verifica-se em maré alta, e especialmente em condições de maré viva, o simultâneo decréscimo de pCO_2 , aumento de pH e decréscimo de TA (Figuras 5.8, 5.9), o que indica que a redução de pCO_2 e aumento de pH pode ter facilitado a precipitação de CaCO₃. Por outro lado, apesar da sobressaturação em CaCO₃ pode ter ocorrido dissolução de CaCO₃ na zona inferior do estuário, provavelmente devido à interacção bêntica. O simultâneo declínio de Ω_c e Ω_a e incremento de TA em maré baixa sugerem também dissolução de CaCO₃. Estas reacções foram aliás referidas noutros ecossistemas, como por exemplo no estuário de Guadalquivir (de la Paz *et al.*, 2007) e na plataforma continental da Carolina do Norte (Jahnke e Jahnke, 2000). Foi também verificado na secção inferior do Tejo um decréscimo mais acentuado de Ω_c e Ω_a em condições de maior turbidez, condições que podem ter favorecido mecanismos de dissolução, nomeadamente quando o material em suspensão atingiu

concentrações excepcionais de 400 mg l⁻¹ em maré viva no Outono. Igualmente para os estuários do Ems (de Jonge e Villerius, 1989), Gironde (Abril *et al.*, 1999), e Loire (Abril *et al.*, 2003) foi referida dissolução de CaCO₃ em zonas de maior turbidez.

Na Primavera, as fortes correlações observadas entre DO e pH ($r^2 = 0.506$, p < 0.05, n = 26; Figura 5.14B) e entre DO e Chl *a* ($r^2 = 0.852$, p < 0.05, n = 26; Figura 5.14C), e a relação entre pH e pCO_2 ($r^2 = 0.453$, p < 0.05, n = 26), sugerem que a fotossíntese e a respiração exercem controlo no pH das águas superficiais e que esses processos dominam a química das águas da secção inferior do estuário. Além disso, os valores de Chl *a* ($\leq 10.2 \text{ mg m}^{-3}$; Tabela 5.4) e a correlação negativa, embora não significativa, entre pCO_2 e Chl *a*, são também indício de ocorrência de fotossíntese nessa época do ano. Aliás, a aplicação do modelo GLM aos dados obtidos durante o período produtivo indica impacto de processos biológicos na variabilidade da pCO_2 na zona inferior do Tejo (secção 5.4.2.2), sendo assim reforçadas as conclusões anteriores. Já no Outono, a ausência de correlações significativas entre DO e pH e Chl *a*, assim como os baixos valores de Chl *a* (< 1.0 mg m⁻³; Tabela 5.4), apontam para uma reduzida probabilidade de fixação fotossintética de carbono, susceptível de ter um efeito considerável na química das águas.

O aumento da pCO_2 em maré baixa e diminuição de DO, especialmente na Primavera (Figuras 5.8, 5.9), também reforça a hipótese de processos de respiração actuarem naqueles períodos do ano na zona inferior do estuário. Este processo aparentemente seria favorecido pela reduzida altura da coluna de água e maior quantidade de matéria orgânica e nutrientes transportados para jusante do estuário (dados não apresentados). De facto, vários autores concluíram que os processos de respiração bentónica podem constituir uma fonte importante de CO_2 para a coluna de água em diferentes sistemas costeiros (por exemplo, Hammond *et al.*, 1999; Cai *et al.*, 2000; Forja *et al.*, 2004; Ferrón *et al.*, 2007).

Recorreu-se ainda à análise da razão entre calcificação e fotossíntese, $\Delta TA/\Delta DIC$, a fim de melhor compreender os vários processos que ocorrem no canal do estuário. Segundo Gattuso *et al.* (1999) esta razão varia entre 0 e 2, aproximando-se de 0 quando ocorrem somente processos de fotossíntese e de 2 quando o único processo a actuar é a calcificação. Com base nas regressões lineares entre TA e DIC foram calculados valores da razão $\Delta TA/\Delta DIC$ para a Primavera e o Outono respectivamente de 1.08 e de 0.99 (Figura 5.14A, D), que indicam influência de processos de dissolução/precipitação de CaCO₃ e de fotossíntese/respiração bêntica na química das águas da zona inferior do Tejo. Estudos desenvolvidos por Yates *et al.* (2007) referem um valor de 0.44 para a respectiva razão para a baía da Florida e de 0.23 para a baía de Tampa. Os autores alterações químicas das águas que a reduzida calcificação presente na baía de Tampa. Já no estuário de Loire foi obtido o valor de 0.85, tendo Abril *et al.* (2003) referido que este valor é consistente com mecanismos de dissolução de CaCO₃.

Assim, verifica-se que processos como respiração, fotossíntese e dissolução/precipitação de $CaCO_3$ afectam a variabilidade de CO_2 ao longo do ciclo de maré semidiurno na zona inferior do estuário do Tejo, embora desempenhando um papel em menor escala que os processos físicos como a advecção com a maré e a mistura horizontal das duas massas de água presentes.

5.6 Fluxos água-ar de CO₂

A Tabela 5.6 indica a velocidade do vento, a velocidade da corrente, a velocidade de transferência de CO_2 (*k*) na interface água-ar proposta por vários autores, assim como a contribuição da corrente na velocidade de transferência de CO_2 , os fluxos água-ar de CO_2 e respectivas emissões no estuário do Tejo para cada estação do ano, cobrindo o intervalo de tempo entre os anos 1999 e 2007.

Tabela 5.6 – Tagus estuary seasonal values for daily average wind speed, maximum tidal current speed, pCO_2 gradient (ΔpCO_2), CO₂ gas transfer velocity (*k*) given by the parameterizations of Carini *et al.* (1996; k_{C96}), Raymond and Cole (2001; k_{RC01}), Abril *et al.* (2009; k_{RC01}), Borges *et al.* (2004a; k_{B04}) and O'Connor and Dobbins (1958; k_{OD58}), water current contribution, water-air CO₂ fluxes and CO₂ emission.

	winter	spring	summer	autumn
Wind speed (m s ⁻¹)	3.7 ± 1.6	3.9 ± 1.8	3.3 ± 1.3	1.7 ± 0.7
Maximum tidal current speed (cm s ⁻¹)	103	80	58	122
$\Delta p \text{CO}_2 (\mu \text{atm})$	1337.1 ± 1930.8	674.2 ± 532.9	1147.4 ± 872.6	1908.6 ± 1277.8
$k_{\rm C96} ({\rm cm \ h^{-1}})$	5.0 ± 2.0	7.1 ± 3.7	4.9 ± 1.8	3.3 ± 1.4
$k_{\rm RC01} \ ({\rm cm \ h^{-1}})$	4.8 ± 1.7	8.1 ± 6.3	4.6 ± 1.3	3.3 ± 0.8
$k_{\rm B04} \ ({\rm cm \ h^{-1}})$	11.9 ± 3.6	14.9 ± 4.8	11.6 ± 2.7	9.9 ± 3.7
$k_{\rm A09} ({\rm cm \ h^{-1}})$	10.3 ± 3.6	14.1 ± 6.6	10.4 ± 3.2	7.3 ± 2.4
$k_{\text{OD58}} (\text{cm h}^{-1})$	4.6 ± 1.4	4.6 ± 1.5	4.0 ± 1.6	4.6 ± 2.9
Water current contribution (%) ^a	48	39	45	59
Water-air CO ₂ flux (mmol C $m^{-2} d^{-1}$) ^b	109.9 ± 83.9	80.4 ± 87.7	86.9 ± 64.6	133.9 ± 89.3
CO_2 emission (10 ⁶ mol C d ⁻¹) ^c	29.0	21.2	23.0	35.3

^a calculated as the ratio $k_{\text{OD58}}/(k_{\text{OD58}}+k_{\text{C96}})$

^b averaged CO₂ water-air fluxes for the four parameterizations proposed (k'_{C96} , k'_{RC01} , k_{B04} and k_{A09})

^c surface area of 265 km² computed as the definite integral of bidimensional masks defined from latitude, longitude, and coastline information, using the ferret software

A velocidade diária do vento foi dispersa e variável, oscilando entre 1.7 m s⁻¹ no Outono e 3.9 m s^{-1} na Primavera. A corrente máxima de maré, dependente do respectivo regime, da descarga do rio e da batimetria do estuário, foi menor no Verão (58 cm s⁻¹) e atingiu valores máximos no Outono (122 cm s⁻¹) (Tabela 5.6).

Os valores das parametrizações da velocidade de transferência de CO_2 (*k*) propostas por Borges *et al.* (2004a; k_{B04}) e por Abril *et al.* (2009; k_{A09}), baseadas na técnica da campânula flutuante e tomando em consideração a corrente, corresponderam a valores mais elevados que os das restantes parametrizações. A expressão de O'Connor e Dobbins (1958; k_{OD58}) conduziu aos valores mínimos de *k* (Tabela 5.6) uma vez só tomar em consideração a corrente. Independentemente das diferenças de valores resultantes das várias parametrizações, os valores máximos de *k* foram sempre obtidos na Primavera e associados a condições de velocidade do vento mais intensa (Tabela 5.6).

Seguindo a metodologia referida por de la Paz *et al.* (2007), foi utilizada a razão $k_{\text{OD58}}/(k_{\text{OD58}}+k_{\text{C96}})$ para estimar a contribuição da corrente na velocidade de transferência do CO₂. Estimou-se um valor médio de 48% para o estuário do Tejo, valor relativamente elevado quando comparado com os de outros estuários europeus, como por exemplo o Scheldt (25%; Borges *et al.*, 2004b) e o Guadalquivir (30%; de la Paz *et al.*, 2007). Tal pode ser explicado pelos elevados valores de velocidade de corrente no estuário do Tejo (Tabela 5.6). Vários autores mencionam a importância da corrente na velocidade de transferência do CO₂ em estuários macrotidais como o Scheldt, o Thames (Borges *et al.*, 2004a) e o Gironde (Abril *et al.*, 2009), e o efeito insignificante que tem em estuários microtidais como o Randers Fjord (Borges *et al.*, 2004a). Este estudo revela que em estuários mesotidais, como o Tejo, a corrente é um factor importante no *k*.

Tendo em conta que a corrente e a velocidade do vento têm um efeito aditivo na velocidade de transferência do CO₂ (Borges *et al.*, 2004b), optou-se por combinar a expressão proposta por O'Connor e Dobbins (1958) com a de Carini *et al.* (1996) e a de Raymond e Cole (2001), sendo o resultado desse efeito expresso respectivamente por $k'_{C96}=k_{C96}+k_{OD58}$ e $k'_{RC01}=k_{RC01}+k_{OD58}$. Seguindo o procedimento de Borges *et al.* (2004a) verificou-se ainda que o factor "*fetch*" (distância percorrida pelo vento sem desvio significativo que determina a intensidade da turbulência da água e altura da onda) também afecta a velocidade de transferência de CO₂ no Tejo. Em relação à turbidez, assumiu-se que esta tem um efeito insignificante no *k* uma vez que os valores da matéria particulada em suspensão foram moderados, em geral inferiores a 165 mg l⁻¹ (Tabela 5.2), ao longo do estuário do Tejo.

Ao proceder-se à estimativa dos fluxos de CO_2 para o estuário do Tejo, foi realizada uma análise de sensibilidade aos valores calculados a partir de cada parametrização, que revelou uma variabilidade entre 8 e 30%. Assim, de forma a minimizar erros substanciais associados aos valores dos fluxos estimados para cada uma das formulações, optou-se por utilizar a média das 4 parametrizações (k'_{C96} , k'_{RC01} , k_{B04} e k_{A09}) para o cálculo dos respectivos fluxos de CO_2 no estuário do Tejo.

Em termos de fluxos água-ar de CO₂ no estuário do Tejo, as emissões mais elevadas de CO₂ para a atmosfera observaram-se quando a velocidade de vento foi mais elevada, embora sem significado estatístico (p > 0.05). Por outro lado, a significativa correlação positiva entre o fluxo água-ar de CO₂ e Δp CO₂ ($r^2 = 0.615$, p < 0.05, n = 127) sugere que processos biológicos desempenham um papel importante na variabilidade dos fluxos de CO_2 neste estuário, especialmente durante o período produtivo ($r^2 = 0.672$, p < 0.05, n = 91). Embora alguns autores (Borges e Frankignoulle, 1999; Gypens *et al.*, 2004; Borges *et al.*, 2008; Salisbury *et al.*, 2009) refiram que as variações nos fluxos de CO_2 nos estuários sejam também devidas à influência das descargas dos rios, no caso do Tejo tal não se verificou.

Os fluxos água-ar de CO₂ no estuário do Tejo variaram entre 9 e 610 mmol C m⁻² d⁻¹ (Figura 5.15), sendo a amplitude da variabilidade espacial de cerca de 250 mmol C m⁻² d⁻¹ (valor calculado como a média das diferenças entre os valores máximos e mínimos de cada amostragem) para as 10 amostragens realizadas.



Figura 5.15 – Box and whisker plot of net water-air CO_2 fluxes in Tagus estuary by month surveyed during 1999-2007. Median values are represented by lines inside boxes, 25th to 75th percentiles are denoted by box edges, 10th to 90th percentiles are depicted by the error bars, and outliers are indicated by circles.

De uma forma geral, as emissões de CO₂ mais elevadas foram identificadas na zona de montante do estuário (para salinidades inferiores a 10), na margem sul junto à área de sapal, e na margem norte perto da zona onde desagua o rio Trancão (Figura 3.2), denominadas zonas de *"hotspot"*. Na Figura 5.16 mostram-se exemplos da distribuição dos fluxos de CO₂ ao longo do estuário em diferentes estações do ano (Inverno/Março 2001, Verão/Julho 2001, Primavera/Maio 2006) que evidenciam as referidas *"hotspot"*.

De forma a analisar o efeito espacial na variabilidade dos fluxos de CO₂, procedeu-se à análise estatística considerando as estações de amostragem como variáveis explanatórias. Este efeito inicial não foi considerado estatisticamente significante (p = 0.77), provavelmente devido

ao elevado número de estações de amostragem. Assim, como algumas estações de amostragem se apresentaram estatisticamente diferentes da estação de base (estação 1, ver Figura 5.1), foi considerada uma segunda variável. As estações foram então agrupadas em 4 grupos de acordo com a proximidade e identificação das *"hotspot"*, tendo sido encontradas diferenças entre os grupos de estações (F = 3.63, p < 0.05, n = 127). A análise estatística subsequente permitiu isolar 2 grupos de estações no estuário, um grupo correspondendo à zona de montante e outro à margem norte, próximo de onde desagua o rio Trancão. Embora não tenha emergido estatisticamente diferente, a zona sul do estuário próximo do sapal, também emite quantidades consideráveis de CO₂ para a atmosfera, provavelmente devido ao comportamento desta zona de sapal que, segundo Oliveira (dados não publicados), funciona como fonte de CO₂.



Figura 5.16 – Water-air CO₂ fluxes (mmol C $m^{-2} d^{-1}$) distribution along Tagus estuary in (A) March 2001, (B) July 2001 and (C) May 2006.

No estuário do Tejo, os fluxos de CO_2 na interface água-ar também evidenciaram um padrão sazonal marcado, com valores médios aumentando de 80.4 ± 87.7 mmol C m⁻² d⁻¹ na Primavera para 133.9 ± 89.3 mmol C m⁻² d⁻¹ no Outono (Tabela 5.6). Estas são médias aritméticas para cada estação do ano, que no máximo diferiram cerca de 3% das médias ponderadas.

Noutros estuários da Península Ibérica foi também referida variabilidade espacial e sazonal dos fluxos de CO₂. Em termos de variabilidade espacial foi referido para os estuários Saja-Besaya e Urdaibai (Mar da Cantrabia) que os fluxos de CO₂ apresentam uma clara dependência da salinidade (Ortega *et al.*, 2005). Estes dois estuários actuam como fontes de CO₂ nas zonas de salinidades inferiores a 20, emitindo máximos de 989 mmol C m⁻² d⁻¹, enquanto nas zonas de salinidade superior a 30 actuam como sumidouros de CO₂, com fluxos a variar entre -11 e -5 mmol C m⁻² d⁻¹ (Ortega *et al.*, 2005). Na costa oeste da Galiza (Figura 3.2), na Ría de Vigo, os fluxos médios de CO₂ para a atmosfera diminuem do interior para o exterior, funcionando as zonas centrais e interiores como fontes deste gás para a atmosfera (Gago *et al.*, 2003) e a zona exterior da Ría como sumidouro, sendo atingidos na zona costeira adjacente valores de -0.7 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1) (Álvarez *et al.*, 1999). Gago *et al.* (2003) mencionaram ainda a variabilidade sazonal dos fluxos água-ar de CO₂ na Ría de Vigo, os quais variaram entre -1.53 mmol C m⁻² d⁻¹ no Inverno e 1.80 mmol C m⁻² d⁻¹ no Outono (Tabela 3.1).

O estuário do Tejo, em toda a sua extensão, funcionou a maior parte das vezes como uma fonte de CO₂ para a atmosfera, tendo sido estimado um fluxo médio anual de 33.6 ± 29.7 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 5.7), correspondendo a uma emissão total de 0.11 Tg C yr⁻¹. O fluxo anual de CO₂ é similar ao valor médio estimado para um vasto conjunto de estuários (32.1 mol C m⁻² yr⁻¹; Chen e Borges, 2009), e semelhante aos de certos estuários europeus como o Sado (31.1 mol C m⁻² yr⁻¹; Tabela 3.1), o Gironde (30.8 mol C m⁻² yr⁻¹) e o Guadalquivir (31.3 mol C m⁻² yr⁻¹; Tabela 3.1). Quando comparados o Tejo com outros dois sistemas portugueses, nomeadamente a Ria de Aveiro e o estuário do Douro, o fluxo anual de CO₂ do estuário do Tejo apresenta um valor intermédio entre os estimados para esses dois ecossistemas (Tabela 3.1).

À semelhança do que acontece ao longo do estuário, na zona inferior do Tejo, nomeadamente no canal de navegação, os fluxos de CO₂ calculados para cada uma das 4 parametrizações também diferiram entre si (2–38%) (Figura 5.17). A variabilidade dos fluxos de CO₂ ao longo de um ciclo de maré, como resultado das flutuações de Δp CO₂ e velocidade do vento, foi estimada em 40%, valor semelhante ao obtido com as diferentes parametrizações de *k*. Os fluxos água-ar de CO₂ (calculados a partir da média das 4 parametrizações de *k*) apresentaram na zona inferior do estuário uma acentuada variabilidade sazonal (p < 0.05, n = 101), diminuindo do Inverno (56.0 ± 21.9 mmol C m⁻² d⁻¹) para o Verão (15.7 ± 5.2 mmol C m⁻² d⁻¹) (Figura 5.17A).

Tabela 5.7 – CO_2 data for the Portuguese coastal ecosystems studied. System location, temporal and spatial sampling coverage, sampling area, range of pCO_2 , seasonal and mean annual water-air CO_2 fluxes and corresponding gas transfer velocity (*k*).

Portuguese			Date	No of	Surface	pCO ₂		Wa	ter-air CO ₂ flu	uxes ^b		L
Coastal	°E	°N	(No. of	NO. 01	Area ^a	range	spring	summer	autumn	winter	annual	K (cm \mathbf{h}^{-1})
Ecosystems			samplings)	Stations	(km ²)	(µatm)		(mmol C i	m ⁻² d ⁻¹)		(mol C m ⁻² yr ⁻¹)	
CONTINENTA	L INNI	ER SHE	LF									
Inner estuaries												
Tagus (PT)	-9.2	38.7	1999 / 07 (10)	18	265 °	620 - 9160	9.3 - 610.1	32.5 - 318.7	64.9 - 329.1	28.9 - 418.7	33.6 ± 29.7	d
Adjacent waters	5											
Douro (PT)	-8.9	41.1	2004 (1)	23	2963 °	385 - 725	-	0.1 – 17.8	-	-	-	W
Tagus (PT)	-9.3	38.6	1999 / 07 (9)	20	1017 °	200 - 1930	-22.6 - 160.4	1.6 - 58.4	-30.7 - 210.2	0-34.4	8.9 ± 14.6	W
Sado (PT)	-9.0	38.3	1999 / 07 (9)	13	996 °	210-1440	-23.9 - 169.0	2.8-33.5	11.6 - 105.8	0 - 24.4	7.9 ± 11.3	W
CONTINENTA	L OUT	'ER SHI	ELF									
South Portugal ^e	-8.0	36.0	2001 (1)	1	fs	700 - 1130	-	-	12 ± 8	-	-	W

^a Values correspond to sampled area

^b Negative water-air CO₂ fluxes values indicate an uptake of CO₂ from the atmosphere to the water. spring: March–May; summer: June–August; autumn: September–November; winter: December–February

^c Areas were computed as the definite integral of bidimensional masks defined from latitude, longitude and coastline information, using the ferret software (ferret.pmel.noaa.gov/Ferret/)

^d Averaged water-air fluxes using four different parameterizations to calculate the gas transfer coefficient: Carini *et al.* (1996), Raymond and Cole (2001), Borges *et al.* (2004a) and Abril *et al.* (2009). The four parameterizations take into account the contribution of water current

^e Data from Oliveira *et al.* (2006a)

Abbreviations are as follows: fs, fixed station; PT, Portugal; W, Wanninkhof (1992)

Com base nas correlações encontradas entre os fluxos de CO_2 e a velocidade do vento (0.910 < $r^2 < 0.963$, p < 0.05) (Figura 5.17B), conclui-se que as emissões de CO_2 são, até certo ponto, induzidas pelo vento. Contudo, durante o período produtivo foram observadas excepções (Figura 5.17B), sugerindo ocorrência de outros factores e/ou mecanismos que contribuíram fortemente para as emissões. Foi estimado um fluxo médio de CO_2 de 10.5 mol C m⁻² yr⁻¹ para o ano de 2007 para a zona inferior do estuário do Tejo.



Figura 5.17 – (A) Mean CO₂ water-air fluxes (CO₂ Flux) for each sampling along the 2007 year at the lower section of Tagus estuary, and (B) fluxes as a function of wind speed data (u_{10}). Water-air fluxes calculated according to C96 (Carini *et al.*, 1996), RC01 (Raymond and Cole, 2001), B04 (Borges *et al.*, 2004a) and A09 (Abril *et al.*, 2009) parameterizations, all taking into account the current speed. The positive CO₂ flux indicates emission of CO₂ from water to the atmosphere. The solid red circles correspond to the average water-air fluxes for the four parameterizations.

5.7 Balanço do carbono inorgânico

Com vista a estabelecer o balanço do carbono inorgânico no estuário do Tejo foram considerados os seguintes fluxos: transporte fluvial do DIC para o estuário, transporte do DIC estuarino para a zona costeira adjacente, e fluxo água-ar de CO₂. A distribuição quase

conservativa de DIC ao longo do estuário do Tejo indica que importações e exportações desta propriedade se encontram em equilíbrio, pelo que o fluxo de CO_2 através da interface água-ar está a ser compensado pela produção/consumo de CO_2 por processos que ocorrem na coluna de água ou no sedimento. De facto, Frankignoulle *et al.* (1996), Cai *et al.* (1999, 2000) e Raymond *et al.* (2000) salientam a rápida dinâmica, em termos de simultaneidade de processos responsáveis pela produção de CO_2 , que ocorre nos estuários.

No estuário do Tejo, as curvas de mistura do DIC para cada período de amostragem, com excepção das de Setembro 1999 e de Maio 2007, foram bem reproduzidas por equações polinomiais (Tabela 5.8). Com base no método de Kaul e Froelich (1984) foram estimados os fluxos de DIC, assim como o DIC adicionado durante o transporte estuarino (Internal DIC Flux; Tabela 5.8), sendo possível examinar a magnitude e a variabilidade dos respectivos fluxos de carbono inorgânico no estuário.

Verificou-se que a concentração de DIC na zona mais influenciada pelo rio (C_0 ; Tabela 5.8) pouco variou ao longo dos vários períodos de amostragem (1786.9 \pm 155.8 µmol kg⁻¹), excepto em Março 2001 quando ocorreu uma descarga fluvial muito intensa e em Junho 2002 quando a descarga foi mínima (Tabela 5.2). Esta relativa "estabilidade" das concentrações fluviais de DIC sugere que a concentração do carbono inorgânico introduzido no estuário é, em certa medida, independente da estação do ano e possivelmente tem a mesma origem para um determinado intervalo de valores de descargas do rio. Apesar da concentração pouco variável de DIC proveniente do rio, o fluxo do DIC introduzido no estuário variou consideravelmente, entre $16.6 \times 10^{6} \text{ mol C d}^{-1}$ (Verão 2001) e 179.2x10⁶ mol C d⁻¹ (Inverno 2001), tendo sido estimado um fluxo médio anual de 0.27 Tg C yr⁻¹ (Tabela 5.8). O DIC gerado durante o transporte estuarino $(C_8 - C_0)$ foi mais elevado no Inverno de 2001 (167.9x10⁶ mol C d⁻¹) e menor (por vezes zero) nas outras estações do ano, sendo o valor médio anual de 0.10 Tg C yr⁻¹ (Tabela 5.8). Já o fluxo de DIC transportado do estuário para a zona costeira adjacente (Estuarine DIC Flux; Tabela 5.8) variou entre 16.6x10⁶ mol C d⁻¹ no Verão 2001 e 347.1x10⁶ mol C d⁻¹ no Inverno do mesmo ano, correspondendo a um fluxo médio anual de 0.37 Tg C yr⁻¹ (Tabela 5.8). Portanto, cerca de 27% do DIC foi produzido no interior do estuário. Atendendo a que a exportação de DIC para a atmosfera foi estimada em 0.11 Tg C yr⁻¹, esta fracção representa cerca de 23% do DIC total exportado do estuário.

Este sistema estuarino gera internamente cerca de $0.10 \text{ Mt C yr}^{-1}$ proveniente da produção de carbono autóctone. Segundo Nogueira e Oliveira (dados não publicados), parte do carbono orgânico (POC e DOC) fluvial é removido do sistema durante o transporte estuarino, sendo praticamente negligenciável a fracção de C orgânico que chega à plataforma continental adjacente. De facto, Nogueira *et al.* (2010) verificaram que 85% do carbono exportado do Tejo para a zona costeira se encontra na forma inorgânica.
Tabela 5.8 – DIC distributions and fluxes in Tagus estuary. Equations are polynomial equations used to fit the data from DIC *versus* salinity for each sampling transects. All equations have p < 0.05. C₀ and C_s are, respectively, freshwater and seawater DIC concentrations. The flux of freshwater DIC is defined as (Q · C₀), whereas the flux of internal DIC is Q · (C_s – C₀) and the estuarine flux is (Q · C_s). Q represents the Tagus River flow.

Season	Sampling dates	DIC (µmol kg ⁻¹) as a function of S	r ²	C ₀ ^a (µmol kg ⁻¹)	C _S ^b (µmol kg ⁻¹)	Freshwater DIC Flux (10 ⁶ mol C d ⁻¹)	Internal DIC Flux (10 ⁶ mol C d ⁻¹)	Estuarine DIC Flux (10 ⁶ mol C d ⁻¹)
Spring	May 2000	$43.1 \cdot S + 1540.7$	0.774	1540.7	1540.7	51.0	0	51.0
Winter	March 2001	$-29.2 \cdot S^2 + 230.0 \cdot S + 1110.5$	0.628	1110.5	2151.2	179.2	167.9	347.1
Summer	July 2001	$23.5 \cdot S + 1815.0$	0.903	1815.0	1815.0	16.6	0	16.6
Summer	June 2002	$-1.5 \cdot S^2 + 63.4 \cdot S + 2481.5$	0.527	2481.5	4243.2	17.8	12.6	30.5
Spring	May 2003	$14.4 \cdot S + 1818.4$	0.948	1818.4	1818.4	37.6	0	37.6
Winter	February 2004	$0.7 \cdot S^2 + 6.7 \cdot S + 1832.7$	0.602	1832.7	1445.8	42.5	-9.0	33.5
Spring	May 2006	$-1.3 \cdot S^2 + 59.6 \cdot S + 1704.1$	0.629	1704.1	3018.7	18.9	14.6	33.5
Autumn	November 2006	$21.2 \cdot S + 2010.5$	0.739	2010.5	2010.5	136.4	0	136.4
			Annual mean values (Tg C yr ⁻¹)			0.27	0.10	0.37

^a DIC concentration where the polynomial equation intersects the y-intercept (or the concentration at zero salinity)

^b DIC concentration where the tangent at the marine end-member crosses the y-intercept

5.8 Estado metabólico do estuário

Definindo o estado metabólico de um estuário como a diferença entre a produção e o consumo de matéria orgânica, o estado de eutrofia pode avaliar-se a partir do balanço de massa do DIC na sua camada de mistura.

Assim, o estado metabólico do estuário do Tejo foi avaliado utilizando-se estimativas do DIC que entra no estuário (C₀), do DIC que é exportado para a zona costeira (C_S) e dos fluxos água-ar de CO₂ (Gazeau *et al.*, 2005). Dessa avaliação resultou uma produção líquida do ecossistema (NEP - Net Ecosystem Production) de -0.10 Tg C yr⁻¹, o que indica heterotrofia do estuário. Este valor é ligeiramente mais baixo que os valores estimados para outros estuários, como por exemplo o York (Raymond *et al.*, 2000), o Randers Fjord (Gazeau *et al.*, 2005; Borges *et al.*, 2006) e o Schledt (Borges *et al.*, 2006), possivelmente devido à parametrização do vento utilizada no cálculo dos fluxos. Por exemplo, Gazeau *et al.* (2005) obtiveram discrepâncias de cerca de 45% nos valores de NEP para o Randers Fjord, dependendo da parametrização de vento utilizada.

Embora este método (balanço de massa de DIC) utilizado para o cálculo da NEP seja de fácil aplicação podendo ser utilizado para escalas temporais e espaciais consideráveis, tem contudo as suas limitações e associadas incertezas. Uma dessas limitações prende-se com o facto de apenas serem considerados como processos susceptíveis de afectar a concentração do DIC a produção e a mineralização da matéria orgânica. Dessa forma, são ignorados os processos de precipitação/dissolução de CaCO₃, que, como já foi mencionado, ocorrem no estuário do Tejo. Uma outra desvantagem deste método tem a ver com o cálculo do fluxo de CO₂, o qual depende das diferentes parametrizações do vento. Apesar das desvantagens apontadas, Gazeau *et al.* (2005) aconselham este procedimento de avaliação do estado de heterotrofía de um ecossistema, na medida em que conduz a valores metabólicos consistentes com valores calculados por outros métodos.

Examinando o gráfico dos fluxos água-ar de CO_2 em função da NEP (Figura 5.18), verificase que os respectivos fluxos do estuário do Tejo são, até certo ponto, modulados pela heterotrofia do sistema ($r^2 = 0.580$, p < 0.05, n = 6). A amostragem de Março de 2001 teve um comportamento excepcional uma vez que outros factores, nomeadamente a elevada descarga fluvial, foram em larga medida responsáveis pelos fluxos de CO_2 .

A contribuição do CO_2 do rio para as emissões de CO_2 de todo o estuário do Tejo, estimada de acordo com Abril *et al.*, (2000), oscilou entre 6% (Primavera) e 10% (Outono), pelo que se pode considerar que a actividade heterotrófica do estuário é responsável por cerca de 90% das emissões de CO_2 do sistema. Embora as contribuições de CO_2 dos rios sejam bastante variáveis de sistema para sistema, os valores obtidos para o Tejo foram muito semelhantes aos estimados para o estuário do Scheldt (10%; Abril *et al.*, 2000) assim como para 11 estuários europeus (valor médio de 10%; Borges *et al.*, 2006). No entanto, os valores obtidos para o Tejo apresentam-se significativamente diferentes dos obtidos para o estuário de Guadalquivir (30%; de la Paz *et al.*, 2007), o Randers Fjord (50%; Borges *et al.*, 2006) e o estuário do Rhine (~300%; Borges *et al.*, 2006).

O carácter heterotrófico do estuário do Tejo foi também atestado por Serôdio e Catarino (2000) através de estimativas de uma GPP (Produção Primária Ilíquida) bêntica de 35.6 mmol C m⁻² d⁻¹, e por Cabrita e Brotas (2000) que estimaram um valor de CR (Respiração da Comunidade) de 37.5 mmol C m⁻² d⁻¹. Franco *et al.* (2006) demonstraram que este sistema estuarino é moderadamente produtivo, apresentando valores de PP (Produtividade Primária) entre 7.4 e 9.9 mmol C m⁻² d⁻¹ no Verão, e entre 0.3 e 0.4 mmol C m⁻² d⁻¹ no Inverno.



Figura 5.18 – Water-air CO_2 fluxes *versus* Net ecosystem production (NEP). Water-air CO_2 fluxes were computed from field measurements of pCO_2 while ecosystem metabolic rates where estimated from dissolved inorganic carbon budgets.

5.9 Considerações finais

Este estudo teve como intuito a compreensão da dinâmica do CO_2 no estuário do Tejo, em termos de (1) variabilidade espacial e temporal do CO_2 , (2) processos físicos e biogeoquímicos responsáveis por essas variabilidades, e (3) fluxos, nomeadamente os fluxos água-ar de CO_2 , transporte fluvial de DIC para o estuário, e transporte de DIC estuarino para a zona costeira adjacente.

Ao longo do estuário do Tejo, os valores de TA e DIC aumentaram de montante para jusante, apresentando um comportamento quase conservativo. Excepções a esse comportamento foram detectadas em algumas épocas na zona de baixas salinidades (S < 10), verificando-se ocorrer produção de TA e DIC. Esporadicamente, ocorreu também produção destes parâmetros na zona de salinidades entre 20 e 30 quando a descarga do rio foi pouco intensa, muito provavelmente favorecida pelos sapais. Processos de mineralização de matéria orgânica,

dissolução/precipitação de CaCO₃, fotossíntese, respiração e emissão de CO₂ para a atmosfera foram identificados como responsáveis pelas anomalias de comportamento dos respectivos parâmetros. Também o processo de respiração durante as inundações dos sapais e sedimentos, assim como o enriquecimento em pCO_2 das águas provenientes dos sapais e do rio são susceptíveis de contribuir para a heterogeneidade do estuário do Tejo em termos de CO₂. Sazonalmente foram observados valores mais elevados de pH, TA e DIC durante o período produtivo (Primavera/Verão), quando os processos biológicos foram mais acentuados e as descargas do rio reduzidas.

No canal de navegação do estuário do Tejo, durante a Primavera e Outono de 2007, quando a descarga do rio foi mínima, águas oceânicas mais tamponizadas, salinas, quentes e enriquecidas em Chl *a* são introduzidas no estuário, enquanto as águas estuarinas enriquecidas em CO₂ são transportadas para a zona costeira. A variabilidade do CO₂ ao longo de ciclos de maré semidiurnos é essencialmente atribuída a processos físicos, como advecção da maré e mistura horizontal das duas massas de água presentes (estuarina e oceânica). A este último processo foi atribuída cerca de 50 a 70% da variabilidade observada. Processos biogeoquímicos, como fotossíntese, respiração e precipitação/dissolução de CaCO₃ emergem também como afectando a variabilidade do CO₂ ao longo de um ciclo de maré. Contudo, nessa mesma zona do estuário verificou-se que, numa escala anual, a temperatura e a actividade biológica foram os principais factores que afectaram a variabilidade da pCO₂.

Em relação às emissões de CO₂, o estuário do Tejo funciona como uma fonte deste gás para a atmosfera, emitindo cerca de $33.6 \pm 29.7 \text{ mol C m}^2 \text{ yr}^{-1}$, o que corresponde a 0.11 Tg C yr⁻¹. Estas emissões apresentam um padrão sazonal, diminuindo do Inverno para a Primavera/Verão. Também foi observada variabilidade espacial, sendo a amplitude de variação dos fluxos de CO₂ de ~250 mmol C m⁻² d⁻¹. Identificaram-se duas zonas do estuário em que as emissões de CO₂ para a atmosfera são mais elevadas, nomeadamente a zona de montante e a margem norte onde desagua o rio Trancão. Processos biológicos desempenham um papel importante na variabilidade das emissões de CO₂ no estuário, embora por vezes emissões mais elevadas estejam relacionadas com a velocidade de vento mais intensa. Foi ainda discutida a eventual influência na velocidade de transferência de CO₂ (*k*) para estimativa dos fluxos água-ar de CO₂ no estuário de factores como o vento, a corrente, o factor "*fetch*" e a turbidez.

Demonstrou-se, a partir do balanço do C inorgânico, que entram no estuário do Tejo cerca de 0.27 Tg C yr⁻¹ e são exportados 0.37 Tg C yr⁻¹ para a zona costeira. O carbono gerado no interior do estuário deveu-se essencialmente à produção de carbono autóctone. Atendendo a que a contribuição do rio Tejo para as emissões totais de CO₂ do estuário foi de apenas ~8%, conclui-se que a maior parte das emissões de CO₂ do estuário resultam da actividade heterotrófica do sistema. A heterotrofia deste sistema estuarino foi estimada em -0.10 Tg C yr⁻¹.

6

MODELAÇÃO DA DINÂMICA DO CO2 NO ESTUÁRIO DO TEJO

"Os modelos permitem formalizar ideias, projectar o futuro, e ir muito além de explicações vagas." Parv Suntharalingam

6.1 Considerações iniciais

Os modelos numéricos permitem dividir os sistemas reais em compartimentos, estudar os seus processos e identificar as ligações entre eles. Trata-se de ferramentas versáteis que possibilitam a avaliação dos sistemas naturais de uma forma muitas vezes inacessível recorrendo a outros métodos. A utilização de modelos facilita avançar-se com explicações para relações causa-efeito em aspectos ambientais, distinguir entre fontes de contaminação antropogénica e natural e respectivos impactos, etc. Assim, resultados produzidos pelos modelos constituem um complemento importante aos tradicionais métodos de investigação experimental.

No estudo dos processos que ocorrem no meio marinho, as ferramentas de modelação podem ligar-se, sendo possível simular com o mesmo modelo processos hidrodinâmicos e biogeoquímicos, relacionando informação de diferentes áreas do conhecimento e estabelecendo relações causais entre elas. Também, na medida em que permitem estabelecer relações entre processos com escalas espaciais e temporais distintas, são imprescindíveis para a compreensão de mecanismos complexos como a regeneração ou sequestração de nutrientes, no contexto dos principais ciclos biogeoquímicos. Os modelos matemáticos têm um papel importante no estudo de processos em sistemas complexos como os estuários, permitindo uma previsão do comportamento do sistema quando sujeito a várias condições/pressões recorrendo ao estudo de

cenários específicos. Da análise desses comportamentos resultam eventualmente conclusões que se revelam fundamentais não só para a avaliação do estado ecológico do estuário como para a sua gestão.

Ao longo do tempo os modelos tornaram-se ferramentas indispensáveis em estudos ambientais e decisões administrativas. Obviamente, os modelos não têm a capacidade de responder a todas as questões em simultâneo. Assim, existem vários modelos ecológicos, alguns com uma grande diversidade de aplicações e outros com limitada aplicabilidade devido à sua especificidade. Estes aspectos, aliados ao facto da sua constante evolução e complexidade, dificultam a definição do estado da arte.

O recurso a modelos tem-se revelado bastante útil na estratégia do estudo do comportamento do CO_2 no oceano. Nesse sentido, têm sido desenvolvidos modelos ecológicos que simulam simultaneamente a hidrodinâmica e os processos biogeoquímicos que ocorrem em determinados sistemas aquáticos. O MOHID (www.mohid.com) é um desses modelos, que inclui um módulo de ecologia que permite a simulação independente dos ciclos dos vários elementos (Mateus, 2006), à semelhança do modelo ERSEM (Baretta-Bekker *et al.*, 1997, 1998). Este modelo tem sido aplicado no estuário do Tejo em estudos de hidrodinâmica, sedimentos e produção primária, assim como no estudo de efeitos de cargas de nutrientes introduzidas no estuário e na dinâmica do fitoplâncton. Por conseguinte, estão criadas as condições para o estudo do ciclo do carbono recorrendo a este modelo.

A modelação dos fluxos água-ar de CO_2 descrita neste trabalho constitui um primeiro passo para uma avaliação mais detalhada da dinâmica do CO_2 no estuário do Tejo, fornecendo uma descrição das potencialidades desta ferramenta de modelação.

6.2 Resultados do modelo

A complexidade do modelo ecológico utilizado neste estudo, em termos de processos e variáveis de estado, implica um número significativo de resultados. Considerando que o propósito desta aplicação consiste na avaliação da capacidade do modelo em reproduzir a dinâmica das trocas de CO₂ entre a água e o ar no estuário do Tejo, serão analisados apenas os resultados do modelo associados ao fluxo de CO₂.

Atendendo a que este modelo já foi anteriormente aplicado ao estuário do Tejo e validado (Mateus e Neves, 2008), na presente aplicação não foi realizada qualquer validação para as variáveis de estado que compõem o modelo.

6.2.1 Nutrientes e clorofila

Os resultados do modelo mostram a tendência sazonal das concentrações do nutriente nitrato no interior do estuário, assim como um padrão de distribuição espacial caracterizado por um decréscimo das concentrações deste parâmetro de montante até à embocadura do estuário (Figura 6.1).



Figura 6.1 – Médias mensais de concentração de nitrato (mg N l^{-1}) calculadas com base nos resultados do modelo durante um ano de simulação.

Os valores mais elevados registados na zona de montante e intermédia do estuário (> 1 mg N I^{-1}) estão associados à descarga dos rios Tejo e Sorraia e às suas variações ao longo do ano. Esta influência dos rios estende-se igualmente aos nutrientes fósforo e sílica (dados não apresentados), do que resulta que a concentração de nutrientes, em geral, diminui com o aumento

da distância dos rios. Estas conclusões são corroboradas pelos dados de campo obtidos entre 1999 e 2007 (dados não apresentados) e pelos resultados obtidos através da análise multivariada aplicada a dados de Inverno e Verão entre 2001 e 2004 (Brogueira e Cabeçadas, 2006).

Atendendo a que a disponibilidade de nutrientes conjugada com a disponibilidade de luz no ambiente aquático condiciona a produção primária, a concentração de clorofila *a* no estuário do Tejo está relacionada com a concentração de nutrientes e com a radiação solar que atinge a superfície da água estuarina. No entanto, a concentração de Chl *a* no estuário do Tejo não segue um padrão semelhante em certas épocas do ano, como se observa na Figura 6.2: verificam-se valores mais elevados no interior do estuário, mais especificamente entre a embocadura e a zona intermédia.



Figura 6.2 – Médias mensais de concentração de clorofila $a \text{ (mg mg}^{-3})$ calculadas com base nos resultados do modelo durante um ano de simulação.

No interior do estuário as concentrações de Chl *a* simuladas atingem geralmente valores máximos de 12 a 15 mg m⁻³. Contudo, os valores apresentados na respectiva figura são significativamente mais baixos, dado tratarem-se de médias mensais. Em geral, os dados de campo de Chl *a* obtidos durante este trabalho (Tabela 5.2) foram superiores aos máximos obtidos através do modelo, como aliás havia já sido mencionado por Mateus e Neves (2008). A distribuição da clorofila simulada mostra que o modelo reproduz diferenças sazonais, em que os valores mais elevados são registados no período produtivo, em particular em Abril, o que significa que o modelo poderá estar a antecipar as condições óptimas de crescimento dos produtores primários, em relação aos resultados de campo que indicam que sazonalmente os valores mais elevados se registam em Maio/Junho (Tabela 5.2).

6.2.2 Pressão parcial de CO₂

Os resultados do modelo para a pCO_2 na água do estuário do Tejo são apresentados na Figura 6.3. Observa-se uma clara variação temporal e espacial deste parâmetro, com predominância de valores mais elevados (~500 µatm) nas zonas superiores do estuário durante todo o ano. Na zona de montante sob maior influência do rio Tejo, a pCO_2 apresenta valores iguais ou superiores a 500 µatm. Sazonalmente, a pCO_2 apresenta valores mais baixos (< 400 µatm) em todo o estuário durante os meses de Primavera e início de Verão. Os valores modelados são bastante inferiores aos do estudo realizado neste sistema estuarino (Tabela 5.2), embora os padrões espaciais e temporais consigam reproduzir, até certo ponto, os padrões reais.

Como esperado, os resultados da distribuição da pCO_2 revelam, em geral, uma relação inversa com os valores da clorofila, mais evidente durante os meses de Primavera quando a concentração média de Chl *a* atinge valores mais elevados e os valores de pCO_2 são mais baixos. Como referido no capítulo anterior, a dinâmica do CO₂ na água é condicionada pela actividade biológica, nomeadamente a produção primária e a respiração, assim como pela degradação de matéria orgânica. Nos meses de Inverno, quando os processos de respiração predominam e a fotossíntese é reduzida, a libertação de CO₂ supera a produção de oxigénio pelo fitoplâncton, pelo que a pCO_2 aumenta. Nos meses de Primavera e Verão, o aumento de disponibilidade de luz favorece a produção primária, e dado que o CO₂ é utilizado no processo de fotossíntese, a pressão parcial de CO₂ diminui.

A pCO_2 também é influenciada pela temperatura da água, como referido na secção 5.4.2.2. Uma vez que o aumento da temperatura implica um aumento das taxas metabólicas (respiração) dos organismos, isso pode explicar o facto dos valores médios observados em Julho no interior do estuário serem superiores aos obtidos em Abril e Novembro (Figura 6.3). Após o crescimento do fitoplâncton na Primavera, a biomassa tende a manter-se enquanto houver nutrientes disponíveis para as necessidades de manutenção e crescimento dessas populações. Eventualmente, os nutrientes são consumidos levando ao declínio do fitoplâncton, o qual é ainda estimulado pelo aumento das taxas de respiração. Subsequentemente, os produtos de mortalidade do fitpolâncton são mineralizados pelo bacterioplâncton num processo que consome oxigénio e liberta CO₂.



Figura 6.3 – Médias mensais de pressão parcial de CO₂ (pCO₂, μ atm) calculadas com base nos resultados do modelo durante um ano de simulação.

6.2.3 Fluxos de CO₂ na interface água-ar

Os resultados do modelo para os fluxos de CO_2 na interface água-ar do estuário do Tejo são apresentados para quatro das estações monitorizadas experimentalmente (Figura 6.4). A escolha das estações para ilustrar os respectivos resultados baseou-se num critério de diferenças espaciais a fim de zonas distintas do estuário serem cobertas, nomeadamente a embocadura (estação 1), a margem norte (estação 4A), a margem sul (estação 12) e a zona de influência do rio Tejo

(estação 6) (ver localização das estações na Figura 5.1). As estações 4A e 6 estão localizadas nas zonas consideradas "*hotspot*" do estuário (ver secção 5.6).



Figura 6.4 – Médias mensais de fluxos água-ar de CO_2 (mmol m⁻² d⁻¹) calculadas com base nos resultados do modelo durante um ano de simulação.

Comparando os resultados modelados nas respectivas estações verifica-se uma variação espacial reduzida, em que os valores médios oscilam entre 3 e 8 mmol C m⁻² d⁻¹, valores bastante inferiores aos estimados a partir dos dados de campo (Figura 5.15). Constata-se que na estação 6, à semelhança do padrão identificado pelos dados de campo, os valores médios são sistematicamente superiores aos das outras estações moduladas, o que é explicado pelos elevados valores de pCO_2 provenientes do rio. A estação 1, próximo da embocadura do estuário, apresenta valores de fluxos ligeiramente acima dos das outras estações durante os meses de Inverno (entre os dias julianos 280 e 340), possivelmente devido à velocidade da corrente, geralmente mais elevada nesta secção do estuário. Contudo, segundo os dados de campo, esta zona a jusante do estuário apresenta sistematicamente emissões de CO₂ menores que as outras zonas do estuário.

Os resultados do modelo relativos aos fluxos água-ar de CO_2 apresentam cenários diferentes dos obtidos a partir dos dados de campo, em termos de valores e de distribuições. Esta disparidade de resultados pode dever-se aos seguintes factores:

- Diferenças entre condições físicas: foram utilizados valores de salinidade e temperatura da água determinados *in situ* e de velocidade de vento instantâneo, enquanto no modelo foram utilizados valores médios para o vento, e os valores de temperatura e salinidade foram estimados pelo modelo em função das condições de forçamento estipuladas;
- ii) Estimativa grosseira das cargas orgânicas e inorgânicas afluentes ao estuário, através apenas das descargas do Tejo e das ETAR mais importantes;
- iii) Limitações relacionadas com a parametrização do modelo.

O modelo indica também uma forte correlação entre a intensidade do vento (Figura 4.1) e o fluxo de CO₂ na interface água-ar (Figura 6.4) nas quatro estações do estuário. Os valores mais elevados de fluxo (> 6 mmol C m⁻² d⁻¹) correspondem precisamente ao período em que a intensidade média do vento foi maior (> 5 m s⁻¹), nomeadamente entre os dias julianos 150 e 240. Esta relação foi verificada também nos resultados experimentais deste trabalho (secção 5.6), em que o vento teve um peso relativo na distribuição e magnitude dos fluxos de CO₂.

A fim de facilitar a análise dos dados, os valores dos fluxos apresentados correspondem a médias diárias da velocidade do vento e da corrente de modo a filtrar o ruído da variação ao longo do dia. No entanto, numa perspectiva de obter informação mais detalhada sobre a variação temporal e espacial dos fluxos é conveniente utilizar valores instantâneos, aliás como a Figura 6.5 ilustra, em que se observa a variação do fluxo água-ar de CO₂ ao longo do dia na estação 4A, cobrindo o período de uma semana. Em alguns casos esta oscilação pode ser mais marcada, podendo mesmo o fluxo ser negativo. É precisamente o que se observa na Figura 6.6, em que se regista uma variação na magnitude dos fluxos de CO₂ entre -15 e > 35 mmol C m⁻² d⁻¹. Os resultados revelam existirem zonas distintas dentro do estuário e zona costeira adjacente que actuam como fonte ou sumidouro de CO₂, dependendo da altura do ano. Os resultados do modelo ilustram também a relação entre a pCO_2 e os fluxos (Figura 6.6).



Figura 6.5 – Variação do fluxo de CO_2 através da interface água-ar em valores instantâneos horários e média diária (estação 4A).

6.3 Considerações finais

Através deste exercício de modelação verificou-se que o modelo reproduz alguns dos padrões e ordens de grandeza dos valores da pCO_2 e dos fluxos água-ar de CO_2 no estuário do Tejo. A exiguidade de dados para forçamento, assim como a abrangência temporal dos dados de campo, impõem limitações ao respectivo exercício de modelação. Por esse motivo optou-se por utilizar condições médias para forçamento e não reproduzir as condições exactas de cada campanha de amostragem.

As limitações associadas a esta primeira abordagem são significativas. Assim, este trabalho, que representa o início de um esforço de modelação do CO₂ no estuário do Tejo, deve ser posteriormente completado com as seguintes tarefas:

- i) Melhorar o detalhe das condições de forçamento;
- ii) Efectuar simulações que cubram o intervalo temporal de algumas campanhas, utilizando forçamento realista;
- iii) Testar outras parametrizações e algoritmos de cálculo do fluxo de CO₂;
- iv) Incluir um módulo químico no modelo que simule explicitamente determinadas reacções químicas na água e a variação do pH.

Pode-se, no entanto, concluir que o modelo reproduz, em termos gerais, a dinâmica do CO_2 no estuário do Tejo. Com base nos resultados aqui apresentados e comparando com os dados de campo, conclui-se que o exercício de modelação foi relativamente bem sucedido no esforço de reproduzir os padrões básicos de distribuição do CO_2 no estuário do Tejo.



Figura 6.6 – Resultados do modelo de pressão parcial de CO_2 (µatm) (gráficos da esquerda) na água e do fluxo água-ar de CO_2 (mmol C m⁻² d⁻¹) (gráficos da direita) (valores instantâneos).

7

ZONA COSTEIRA ADJACENTE AOS ESTUÁRIOS DO TEJO E SADO

"Deus, ao mar o perigo e o abismo deu. Mas foi nele que se espelhou o céu." Fernando Pessoa

7.1 Área de estudo

A localização da costa ocidental portuguesa (Figura 3.2) na fronteira oriental do oceano Atlântico Norte Subtropical determina as suas características atmosféricas e oceanográficas.

O regime de correntes superficiais e o padrão de afloramento/convergência na região costeira ocidental de Portugal estão sujeitos a grande sazonalidade (por exemplo, Frouin *et al.*, 1990; Pingree e Le Cann, 1990; Bakun e Nelson, 1991; Haynes *et al.*, 1993; Relvas *et al.*, 2009), dependendo do deslocamento sazonal do anticiclone dos Açores. A época de afloramento, ou ressurgência, ocorre entre Abril e Outubro em resposta aos ventos persistentes do quadrante norte (Wooster *et al.*, 1976; Fiuza *et al.*, 1982; Relvas *et al.*, 2009), sendo os eventos de intensificação de ressurgência observados com uma periodicidade de 4 a 10 dias (Fiuza, 1983). Durante o período de afloramento desenvolve-se uma contra-corrente costeira quente com cerca de 15–25 km de largura associada a períodos de enfraquecimento ou relaxação de ventos favoráveis ao afloramento (Relvas *et al.*, 2007). No final do Verão, o regime do vento muda e, embora o vento dominante seja do quadrante sudoeste, é bastante mais variável em direcção e intensidade. Nestas condições, a Corrente Ibérica para o Pólo (IPC), com cerca de 30–60 km de largura, atinge a camada superficial de toda a vertente continental (por exemplo, Haynes e Barton, 1990; Dubert, 1998; Relvas *et al.*, 2007).

Recentemente, têm sido documentados eventos ocasionais de afloramento também no Inverno (Santos *et al.*, 2004, 2005; Ribeiro *et al.*, 2005; Relvas *et al.*, 2007) com significativo impacto biológico quer a nível de fitoplâncton (Cabeçadas *et al.*, 2011) quer a nível de distribuição e sobrevivência de ovos e larvas (Santos *et al.*, 2007). Contudo, a extensão dos respectivos impactos é ainda desconhecida (Relvas *et al.*, 2007). Também a circulação presente na plataforma interna tem eventualmente marcantes consequências no transporte e retenção de poluentes e material biológico (Relvas *et al.*, 2007).

Outro aspecto importante da zona costeira tem a ver com a influência dos diversos rios cujas descargas directas no oceano originam plumas de baixa salinidade que se estendem ao longo da costa. Estas plumas estão presentes todo o ano apesar da variabilidade sazonal das descargas fluviais, as quais diminuem no Verão, sendo denominadas por Plumas de Água de Menor Salinidade da costa oeste da Ibéria (WIBP) (Peliz *et al.*, 2002).

A zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado (38°15'-38°45'N, 8°51'-9°36'W) é um sistema complexo caracterizado por várias estruturas topográficas como cabos (Raso e Espichel), baías pronunciadas (Tejo e Sado) e canhões submarinos (Figura 7.1). A morfologia desta região é profundamente marcada pela descarga do rio Tejo e a topografia de fundo é essencialmente dominada pelo canhão de Lisboa, o qual cria grandes descontinuidades batimétricas na zona. Quanto às descontinuidades da linha de costa, estas actuam como protecção à acção do vento norte tendo implicações na circulação da zona. Assim, as características geomorfológicas da área interactuam com a hidrodinâmica (descarga do Tejo, correntes e ondas de maré) e o vento induzindo um ambiente bastante dinâmico.



Figura 7.1 – Mapa da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado; as bolas a amarelo assinalam as estações de amostragem.

7.2 Estratégia de amostragem

Os dados obtidos relativos ao ecossistema costeiro estudado resultaram de nove campanhas de amostragem realizadas entre 1999 e 2007 (Tabela 5.1). Foram também realizadas campanhas oceanográficas na zona costeira adjacente ao estuário do Douro em 2004 e, na plataforma costeira a ~130 km de Faro, em Outubro de 2001 (Tabela 5.1). Estes resultados apenas constituem objecto de comparação neste trabalho.

Um total de ~33 estações fixas foram amostradas na zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado (Figura 7.1). As respectivas estações foram seleccionadas de forma a cobrir completamente as plumas dos estuários, os canhões submarinos e ainda as massas de água.

As amostragens decorreram em situação de vazante e na ausência de afloramento costeiro no Inverno (Março 2001 e Fevereiro 2004) e em Maio 2000, enquanto as restantes amostragens no período produtivo decorreram na presença deste fenómeno (Tabela 7.2).

7.3 Pluma estuarina do Tejo

A caracterização física, química e biológica da pluma estuarina do Tejo foi feita a partir dos dados obtidos durante as amostragens realizadas em Março 2001 e Fevereiro 2004, na zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e do Sado. Padrões de circulação da pluma do Tejo simulados no modelo MOHID foram comparados com os resultados obtidos a partir dos dados de campo.

7.3.1 Características ambientais

Comparando o primeiro trimestre de 2001 e 2004, verificou-se que 2001 foi ligeiramente mais quente que 2004 e bastante mais chuvoso, tendo a precipitação sido 3 vezes mais elevada que em 2004. Este padrão de precipitação reflectiu-se nas descargas do rio Tejo, sendo a descarga de Março 2001 (1820 m³ s⁻¹) cerca de 7 vezes superior à registada em Fevereiro 2004 (262 m³ s⁻¹). Em relação ao CO₂ atmosférico ($pCO_{2,air}$), os valores registados em 2001 (média 373.4 µatm) foram ligeiramete inferiores aos de 2004 (média 380.1 µatm). Em Março 2001 o valor médio do índice de afloramento de Bakun foi de 725 m³ s⁻¹ km⁻¹, e em Fevereiro 2004 de 344 m³ s⁻¹ km⁻¹.

Em termos de direcção e intensidade do vento, ambos os períodos de Inverno apresentaram diferenças. Foram observadas mudanças na intensidade e direcção do vento em Março 2001, com a direcção do vento a rodar de sul (entre os dias 20 e 25) para norte (a partir do dia 25 inclusive), e frequentemente de intensidade elevada (> 5 m s⁻¹) (Figura 7.2A). Em Fevereiro 2004, a zona costeira esteve sob influência de ventos persistentes de sul com intensidade inferior a 5 m s⁻¹ durante as duas primeiras semanas, condições só momentaneamente interrompidas por volta do dia 7 (Figura 7.2B).



Figura 7.2 – Wind (m s⁻¹) variability at Guia station $(38^{\circ}41'27''N, 9^{\circ}27'34''W)$ in (A) March 2001 and (B) February 2004.

Os dois períodos de Inverno foram estatisticamente diferentes (teste t, p < 0.05, n = 27) para todos os parâmetros físicos (*T*, *S*) e biogeoquímicos (Si(OH)₄, AOU, SPM, Chl *a*, pH, TA, pCO_2), excepto para o oxigénio dissolvido (DO) e nutrientes (NO₃, NH₄ e PO₄) (Tabela 7.1). Todos os parâmetros mencionados, excepto a salinidade e o pH, apresentaram valores mais elevados em Março 2001 (Tabela 7.1), mostrando a influência das descargas fluviais no transporte destas propriedades para a zona costeira.

	2001	2004		
	Tagus coastal area	Tagus coastal area		
	mean (SE) ^a	mean (SE) ^b		
<i>T</i> (°C)	15.4 (0.3)	14.7 (0.2)		
S	32.3 (0.8)	32.7 (2.1)		
NO ₃ (μ mol l ⁻¹)	8.4 (3.5)	8.4 (5.9)		
$NH_4 (\mu mol l^{-1})$	1.9 (1.0)	2.6 (1.5)		
$PO_4 (\mu mol l^{-1})$	0.5 (0.2)	0.7 (0.3)		
Si(OH) ₄ (µmol l ⁻¹)	17.1 (7.1)	9.6 (6.1)		
DO (%)	104 (3)	99 (8)		
AOU (µmol kg ⁻¹)	-9.3 (6.8)	2.0 (20.4)		
SPM (mg l^{-1})	7.2 (4.6)	4.1 (2.2)		
Chl $a (\text{mg m}^{-3})$	1.1 (0.3)	0.7 (0.3)		
рН	7.93 (0.02)	8.10 (0.05)		
TA (µmol kg ⁻¹)	3519 (282)	2489 (103)		
pCO_2 (µatm)	1207 (140)	531 (70)		

Tabela 7.1 – Seawater surface mean values for Tagus coastal area during winter 2001 and 2004. Shaded area indicates the parameters that are statistically different (t-test, p < 0.05, n = 27) between 2001 and 2004.

^a mean and standard error (SE) (n = 13); ^b mean and standard error (SE) (n = 14)

Gonçalves *et al.* (2002) e Valente e da Silva (2009) tinham já referido que o estuário do Tejo constitui uma fonte de nutrientes e partículas em suspensão para a zona costeira. A diferença de salinidades presente na zona entre os dois Invernos resultou da considerável descarga do rio Tejo que ocorreu em Março 2001.

7.3.2 Delimitação da pluma estuarina

Embora os limites de uma pluma estuarina sejam difíceis de estabelecer devido à sua dinâmica, o gradiente de salinidade permite em geral delinear a pluma e avaliar a proporção da influência fluvial na zona costeira (por exemplo, Morris *et al.*, 1995; de la Paz *et al.*, 2010).

7.3.2.1 <u>A partir dos dados de campo</u>

Sendo a salinidade fortemente influenciada pela precipitação, e por consequência pelas descargas dos rios, distintas intrusões de água doce foram observadas no Inverno na zona costeira estudada (Figura 7.3A, B). Assumindo que a pluma estuarina do Tejo é delimitada pela isolinha de salinidade 34, foi observada uma pluma pronunciada em Março 2001 que se estendeu para sul em direcção à Lagoa de Albufeira até ao limite do Cabo Espichel, a cerca de 30 km da entrada do estuário (Figura 7.3A). Oliveira *et al.* (2006b) também referiram a marcada pluma estuarina presente nesta zona. Em Fevereiro 2004 a pluma estuarina foi reduzida, estendendo-se apenas cerca de 14 km para noroeste da entrada do estuário (Figura 7.3B).

Os diagramas T-S (Figura 7.3C, D) e AOU-S (Figura 7.3E, F) reflectem o impacto da introdução das águas do estuário do Tejo na zona costeira adjacente em termos de temperatura, salinidade e estado de oxigenação. Observa-se que em Março 2001 praticamente toda a baía do Tejo esteve sob a influência da descarga do rio, apresentando temperaturas superiores a 15°C e sobressaturação de oxigénio (AOU < 0) (Figura 7.3E, F). Estas condições de oxigenação resultaram possivelmente da intensidade das descargas que ocorreram nesse período do ano. Em Fevereiro 2004 toda a zona costeira adjacente ao Tejo apresentou temperaturas inferiores a 15°C (Figura 7.3D). Em termos de saturação de oxigénio, distinguiu-se uma zona subsaturada no interior da pluma (estações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 13 e 14) e outra sobressaturada exterior à pluma (estações 7, 9, 15, 16 e 18). Foi também possível separar dentro da pluma estuarina a estação 1 (S < 30) do outro grupo de estações com salinidades entre 33 e 34, localizadas junto à costa norte (estações 2, 3, 4, 5, 6, 8, 13 e 14).

A distribuição de DIC *versus* TA em Março 2001 ($r^2 = 0.998$, p < 0.05, n = 13; Figura 7.4) indica que a mistura de águas estuarinas e costeiras dominam o efeito de outros processos envolvendo produção/consumo de TA e DIC na zona costeira adjacente ao Tejo. Em Fevereiro 2004, as duas massas de água distinguiram-se em termos de distribuição do DIC *versus* TA ($r^2 =$



0.813, p < 0.05, n = 14; Figura 7.4), verificando-se ligeira separação de dois grupos de estações, reforçando a informação obtida a partir do diagrama T-S.

Figura 7.3 – Surface salinity distribution during (A) March 2001 and (B) February 2004 in the study area. T-S diagrams for (C) March 2001 and (D) February 2004 samplings, illustrating stations at the estuarine plume. AOU-S diagrams in (E) March 2001 and (F) February 2004, illustrating stations at the estuarine plume. The plume limit is represented by the 34 isopleth (bold line).



Figura 7.4 – Dissolved Inorganic Carbon (DIC) *versus* Total Alkalinity (TA) in Tagus coastal area during March 2001 and February 2004.

7.3.2.2 <u>A partir do modelo MOHID</u>

A simulação obtida através do modelo MOHID mostra que o padrão de dispersão da pluma do Tejo em Março 2001 variou significativamente entre os dias 20 e 30 (Figura 7.5). Observa-se que durante esse período a estrutura horizontal da corrente mudou de direcção, de noroeste para sul (Figura 7.5A). De facto, do dia 26 a 31 de Março, o vento foi consistentemente do quadrante norte e de moderada intensidade ($\sim 5 \text{ m s}^{-1}$) (Figura 7.2A), induzindo uma pronunciada advecção da pluma estuarina para sul e para o largo. Nesse período, a velocidade da corrente intensificou-se como resultado da descarga do Tejo. Valente e da Silva (2009) compararam os valores das descargas do rio com dados de detecção remota e também estabeleceram uma relação entre a descarga do Tejo e a extensão da pluma. Os resultados do modelo para a salinidade mostram claramente a extensão e forma da pluma (Figura 7.5B), cujos limites variaram significativamente em resposta ao regime do vento. A partir de 23 de Março observou-se a evolução da pluma da sua posição original, ao longo da zona norte da entrada do estuário devido ao efeito de Coriolis, para sudoeste da entrada do estuário.

Contrastando com essa situação, em Fevereiro de 2004 a zona costeira adjacente ao Tejo esteve sob influência de uma descarga fluvial moderada e ventos persistentes de sul, condições que conduziram à formação de uma reduzida pluma estuarina junto à entrada do estuário, como resultado do ajustamento geostrófico. Os resultados do modelo revelaram pouca variação durante o período de simulação, uma vez não existirem variações significativas nas condições de forçamento. Assim, a estrutura física da pluma caracterizou-se por um transporte para o largo desde a embocadura do estuário, corroborada pela distribuição da salinidade (Figura 7.6).



Figura 7.5 – MOHID model results for the (A) current horizontal structure and the (B) salinity horizontal structure in March 2001.



Figura 7.6 – MOHID model results for the (A) current horizontal structure and the (B) salinity horizontal structure in February 2004.

Concluiu-se que os resultados das simulações efectuadas a partir do modelo MOHID são concordantes com os padrões de circulação da pluma do Tejo obtidos através dos dados de campo, mostrando que o modelo reproduziu as principais características físicas da pluma, designadamente a forma, dimensão e direcção. Em termos de salinidade, os resultados de campo e os modelados apresentam algumas discrepâncias, possivelmente resultantes das condições de fronteira impostas no modelo, nomeadamente no que diz respeito às afluências fluviais (valores obtidos da rede de estações hidrométricas do SNIRH) e ao esquema bidimensional utilizado na simulação, que assume uma coluna de água homogénea em todo o domínio. Contudo, em algumas zonas mais profundas do estuário, em particular no canal de navegação, ocorre estratificação salina no Inverno, pelo que o referido pressuposto pode condicionar a resolução do modelo na zona da embocadura do estuário do Tejo e zona costeira adjacente.

Os resultados do modelo MOHID e dos dados de campo indicam que a extensão e morfologia da pluma estuarina do Tejo dependem principalmente de condições físicas, como descarga fluvial e velocidade e direcção do vento. Em relação à eventual influência da maré não foi possível obter informação válida, dado em ambos os períodos a amostragem ter decorrido em condições semelhantes (vazante e em maré viva).

7.3.3 Caracterização biogeoquímica da pluma estuarina

A distribuição dos parâmetros químicos e biológicos na zona costeira adjacente ao estuário do Tejo evidencia as características da pluma estuarina desenvolvida durante o período de Inverno em diferentes situações de descarga fluvial (Figura 7.7). Em geral verifica-se o transporte das propriedades biogeoquímicas para sudoeste em fins de Março 2001, e para noroeste em Fevereiro 2004 de acordo com o equilíbrio geostrófico. As distribuições espaciais mostram uma pluma mais marcada em 2001, enriquecida em nutrientes (exemplificado pelos silicatos), partículas em suspensão e pCO_2 (Figura 7.7A, B, E).

Os valores mais elevados de SPM estiveram associados a concentrações mais baixas de POC (dados não apresentados) nos dois períodos de amostragem, indicando empobrecimento orgânico do material estuarino. Características semelhantes foram referidas para outras plumas estuarinas (por exemplo, Dagg e Breed, 2003; Dagg *et al.*, 2004, 2008). Exteriormente à pluma observou-se um decréscimo da matéria particulada em suspensão (Figura 7.7B, G), resultado da diluição do material estuarino e possivelmente devido também a processos de sedimentação favorecidos por condições de menor turbulência nessa zona. Também os níveis de nutrientes decresceram rapidamente fora da pluma, resultado da mistura com águas marinhas empobrecidas nestes elementos. O consumo biológico, evidenciado pelo aumento da Chl *a* (Figura 7.7C, H) e do DO (Figura 7.7D, I) nessa mesma região, pode ter contribuído para a redução dos nutrientes. É de referir que os valores de Chl *a* atingidos foram típicos de um período não produtivo, não excedendo 1.6 mg m⁻³ nos dois períodos de Inverno (Figura 7.7C, H).



Figura 7.7 – Surface distributions for Tagus coastal area during March 2001 and February 2004 samplings for (A, F) silicate (Si(OH)₄), (B, G) suspended matter (SPM), (C, H) chlorophyll *a* (Chl *a*), (D, I) dissolved oxygen (DO), and (E, J) CO₂ partial pressure (*p*CO₂).

As diferentes massas de água presentes na área de estudo revelaram, pois, aspectos particulares em relação aos teores e distribuições de CO₂, tendo-se observado valores de pCO_2 consideravelmente mais elevados em Março 2001 (Tabela 7.1). Nessa altura verificou-se, através da distribuição da pCO_2 , que o valor mais elevado (1450 µatm) se localizou junto à Lagoa de Albufeira (estação 18) perto da cabeça do canhão de Lisboa, enquanto o valor mais baixo foi registado exteriormente à pluma, na estação 19 (990 µatm) (Figura 7.7E). Este padrão de distribuição acompanhou o movimento de circulação da pluma para sul, como aliás já tinha sido referido por Oliveira *et al.* (2006b). Em Fevereiro 2004, quando a reduzida pluma se estendeu para norte, registou-se o valor mais elevado de pCO_2 (654 µatm) na embocadura do estuário (estação 1) (Figura 7.7J). Nos dois períodos verificou-se sempre sobressaturação de CO₂, tendo sido atingidos máximos de ~400% em 2001 e de ~170% em 2004. Estudos desenvolvidos noutros sistemas costeiros europeus mostraram também sobressaturação de CO₂ nas plumas estuarinas, como por exemplo nas plumas do Scheldt durante o Inverno (Borges e Frankignoulle, 1999; Schiettecatte *et al.*, 2006), e do Elbe durante a Primavera (Brasse *et al.*, 2002).

Os valores de pCO_2 na zona costeira adjacente ao estuário do Tejo diminuíram progressivamente para o largo (Figura 7.7E, J), ou seja, a pCO_2 diminui com a salinidade. Foi contudo obtida uma correlação estatisticamente significativa entre estes dois parâmetros somente em Fevereiro 2004 ($r^2 = 0.890$, p < 0.05, n = 14; Figura 7.8A). Este padrão de distribuição mostra que o sinal biogeoquímico gerado na pluma e na zona costeira é afectado pela intrusão estuarina e fluvial, tal como é mencionado para outros sistemas estuarinos (por exemplo, Borges e Frankignoulle, 1999; Zhai e Dai, 2009; de la Paz *et al.*, 2010). No interior da pluma ocorreram rápidas modificações responsáveis pelo decréscimo dos valores de pCO_2 , sugerindo que a estrutura e hidrodinâmica da pluma exercem um controlo importante na distribuição deste parâmetro na respectiva área de estudo (Figura 7.7E, J). Na realidade, tem sido mencionado por vários autores (Abril e Borges, 2004 e referências citadas) a grande variabilidade de CO_2 nas plumas estuarinas.

Em Fevereiro 2004 o decréscimo de pCO_2 e simultâneo aumento de DO ($r^2 = 0.671$, p < 0.05, n = 14) e de Chl *a* ao longo do gradiente de salinidade (Figura 7.8B, C) sugere ocorrência de processos biológicos dentro da pluma, considerações suportadas pelo decréscimo de DIC e aumento de pH ($r^2 = 0.683$, p < 0.05, n = 14) (Figura 7.8D, E). Já em Março 2001 não foram observados significativos sinais de processos biológicos na zona (Figura 7.8), pelo que a variabilidade da pCO_2 dependeu de processos físicos, como o impacto termodinâmico da temperatura (Oliveira *et al.*, 2006b) e a elevada descarga fluvial. Em Fevereiro 2004 a diferença na magnitude da pCO_2 dentro e fora da pluma não foi, aparentemente, afectada pela temperatura, como demonstrado pela correcção média do valor de pCO_2 (apenas 1%) segundo o procedimento descrito por Takahashi *et al.* (1993).



Figura 7.8 – Distributions along the salinity gradient of (A) CO_2 partial pressure (pCO_2), (B) dissolved oxygen (DO), (C) chlorophyll *a* (Chl *a*), (D) Disolved inorganic carbon (DIC), and (E) pH for Tagus coastal area during March 2001 (filled circles) and February 2004 (empty diamonds).

Em suma, em ambos os períodos de Inverno foi possível identificar duas regiões distintas na área costeira adjacente ao Tejo, nomeadamente a região da pluma estuarina enriquecida em CO₂, nutrientes e SPM, e outra região exterior à pluma mais quente e enriquecida em Chl *a*. Este estudo indica o papel preponderante da hidrodinâmica da pluma estuarina na distribuição da pCO_2 na zona costeira adjacente ao estuário do Tejo numa altura do ano de reduzida produtividade biológica.

7.4 Zona costeira durante o período produtivo

A caracterização físico-química e a avaliação da produtividade fitoplanctónica da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e do Sado foi efectuada com base nos dados relativos às seis amostragens efectuadas durante o período produtivo: Setembro 1999, Maio 2000, Junho 2002, Maio 2003, Maio 2006 e Maio 2007 (Tabela 5.1).

7.4.1 Estrutura física

Em termos de afloramento costeiro, verificou-se durante as amostragens de Junho 2002, Maio 2006 e Maio 2007 a presença desse fenómeno, embora moderado (Tabela 7.2), tendo sido mais persistente em Junho 2002 (Cabeçadas e Oliveira, 2005; Cabeçadas *et al.*, 2011). Já em Setembro 1999 e Maio 2003 o afloramento foi mais intenso, enquanto a amostragem de Maio 2000 se distinguiu das restantes pela ausência de afloramento (Tabela 7.2). A distribuição da temperatura nos períodos em que se verificou afloramento revelou claramente a presença de uma massa de água mais fria (em geral temperaturas inferiores a 16°C), em particular a norte junto a Cascais e a sul junto ao Cabo Espichel (Figura 7.9).

A descarga do rio Tejo foi diferente em cada período de amostragem, variando entre 29 e $333 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, tendo sido atingidos os valores mais elevados em 2000 e 2003 e os mais baixos em 1999 (Tabela 7.2).

Examinando as distribuições termohalinas relativas aos dados obtidos, observou-se que Maio 2000 sobressaiu em relação aos restantes períodos na medida em que salinidades mais baixas e temperaturas mais elevadas foram registadas na zona (Tabela 7.2). A partir das caixas de bigodes (Figura 7.10A, B) e da análise multivariada (PCA) aplicada a todos os dados (n = 190) (Figura 7.11) foi também possível isolar a amostragem de Maio 2000 das restantes. A Figura 7.11 mostra as projecções das amostras e variáveis no plano definido pelas duas componentes principais, que explicam 63.2% da variabilidade total dos dados. Verifica-se que, enquanto o grupo de amostras de Maio 2000 emerge principalmente associado aos parâmetros T, Chl a e DO, as outras amostras projectam-se mais na direcção do centro dos eixos, indicando uma reduzida influência desses mesmos parâmetros.

A Figura 7.12 mostra que a distribuição da salinidade das distintas massas de água presentes reflecte a influência da descarga fluvial e das condições de afloramento costeiro. Em Maio 2000, a combinação da relativamente elevada descarga do rio Tejo para a época do ano (333 m³ s⁻¹; Tabela 7.2) com a ausência de afloramento costeiro, provocou um acentuado efeito de diluição conduzindo a uma pronunciada pluma estuarina, que se estendeu até ao Cabo Espichel (Figura 7.12B). Já em 2003, embora a descarga fluvial tenha sido semelhante à de Maio 2000, mas em que condições de afloramento ocorreram, o transporte para a superfície de águas mais salinas inibiram a expansão da respectiva pluma (Figura 7.12D).

Nos restantes períodos de amostragem a frente física estabelecida entre as águas afloradas e a massa de água estratificada do largo, associada às respectivas descargas fluviais, contribuiram para o desenvolvimento de uma pluma estuarina relativamente fraca, praticamente restrita à embocadura do estuário (Figura 7.12).

Portanto, recorrendo a diversos indicadores como a salinidade (descarga fluvial), a temperatura e o índice de afloramento, foi possível caracterizar fisicamente a zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado durante o período produtivo.



Figura 7.9 – Distribuição da temperatura (*T*) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve activo em todas as situações, excepto em Maio 2000.

Tabela 7.2 – Valores do índice de Bakun (UI) e da descarga do Tejo (Q), e o intervalo de valores das propriedades físicas, químicas e biológicas das águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e do Sado para cada período de amostragem.

Estação do ano	Datas de amostragem	UI (m ³ s ⁻¹ km ⁻¹)	Q (m ³ s ⁻¹)	S	Т (°С)	Chl <i>a</i> (mg m ⁻³)	DO (% sat.)	рН	TA (µmol kg ⁻¹)	DIC (µmol kg ⁻¹)	pCO ₂ (µatm)
Verão	Setembro 1999	-850	29	35.72 - 36.03	16.3 - 18.4	0.03 - 7.67	96 - 119	7.47 - 8.09	2428 - 3851	2241 - 3471	675 – 2589
Primavera	Maio 2000	80	333	26.96 - 36.18	16.7 – 19.2	0.13 - 9.51	90 - 132	7.83 - 7.86	2726 - 4307	2643 - 4144	1040 - 1820
Verão	Junho 2002	-350	81	34.27 - 36.14	14.3 – 17.7	0.22 - 7.57	83 - 116	7.83 - 8.13	2459 - 4727	2165 - 4335	469 - 1652
Primavera	Maio 2003	-790	302	33.51 - 35.91	14.6 - 18.8	0.27 - 5.76	101 - 141	7.77 - 8.05	2447 - 3701	2285 - 3460	610 - 1466
Primavera	Maio 2006	-410	128	33.76 - 36.15	14.8 - 17.7	0.20 - 3.86	95 - 132	7.84 - 8.31	2488 - 2618	2112 - 2387	295 - 1005
Primavera	Maio 2007	-480	87	35.23 - 36.07	14.0 - 17.5	0.19 - 6.84	87 – 122	8.04 - 8.21	2478 - 2665	2158 - 2321	382 - 621



Figura 7.10 – Caixas de bigodes dos dados de (A) salinidade (*S*), (B) temperatura (*T*), (C) oxigénio dissolvido (DO), (D) pH, (E) clorofila *a* (Chl *a*), e (F) pressão parcial de CO_2 (*p*CO₂) obtidos nos períodos produtivos de 1999 a 2007 na zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado. Os valores médios estão representados por linhas dentro das caixas, os percentis 25 a 75 pelas fronteiras das caixas, os percentis 10 a 90 pelas barras de erro, e os "*outliers*" estão assinalados por bolas.



Figura 7.11 – Análise de Principais Componentes para os dados das amostragens realizadas durante os períodos produtivos de 1999 a 2007. Projecção das amostras e variáveis na primeira (PC1) e segunda (PC2) componentes.



Figura 7.12 – Distribuição da salinidade (*S*) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve activo em todas as situações, excepto em Maio 2000.

7.4.2 Aspectos biológicos

A caracterização biogeoquímica da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado foi feita a partir dos níveis de saturação de oxigénio dissolvido, pH e Chl *a* (Figura 7.10C, D, E). Verifica-se que as águas se encontraram sempre bem oxigenadas, apresentando valores de oxigénio superiores a 80% de saturação (Tabela 7.2; Figura 7.10C). A amostragem de Junho 2002 distinguiu-se das restantes (p < 0.05, n = 190; Figura 7.10C) por apresentar valores ligeiramente mais baixos de DO. Quanto ao pH, as águas encontraram-se ligeiramente mais tamponizadas em Maio 2006 e 2007, com valores de pH a variarem entre 7.84 e 8.31 (Tabela 7.2; Figura 7.10D). Maio 2000 emergiu como o período em que a biomassa fitoplanctónica atingiu valores mais elevados (Chl *a* de 9.5 mg m⁻³; Tabela 7.2; Figura 7.10E).

Espacialmente foi, em geral, observada maior proliferação de fitoplâncton entre os cabos Raso e Espichel (Figura 7.13), ou seja, na área sob influência da pluma estuarina do Tejo, embora sempre afastado do centro de afloramento. Verificaram-se, contudo, excepções em Junho 2002, quando os valores máximos de Chl *a* (7.5 mg m⁻³) foram atingidos próximo da entrada do estuário do Sado, e em Maio 2007 em que as concentrações mais elevadas de Chl *a* (3.5–6.8 mg m⁻³) foram observadas ao largo e a sul (Figura 7.13C, F). As distribuições descritas foram corroboradas pelos valores de abundância total de fitoplâncton (L. Cabeçadas, comunicação pessoal).



Figura 7.13 – Distribuição da clorofila *a* (Chl *a*) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve activo em todas as situações, excepto em Maio 2000.

Em relação à composição específica do fitoplâncton, foi característica comum em todos os períodos de amostragem a dominância de diatomáceas que formam cadeias, como por exemplo Guinardia striata, Detonula pumila, Dactyliosolen fragilissimus, Chaetoceros spp., Pseudonitzschia spp. e Rhisosolenia spp. (Oliveira et al., 2008; L. Cabeçadas, comunicação pessoal). Segundo Franco et al. (2006), este ecossistema costeiro apresenta diferenças entre as zonas costeiras adjacentes ao Tejo e ao Sado relativamente à estrutura e funcionamento das comunidades fitoplanctónicas que aí se desenvolvem. É de salientar que em Junho 2002, além da proliferação de diatomáceas, ocorreu um intenso desenvolvimento do cocolitóforo Coccolithus braarudii (espécie não móvel calcificadora) associado a uma massa de água estratificada localizada na baía do Tejo (no transecto que compreende as estações 1, 5, 6 e 7; Figura 7.1) (Cabeçadas e Oliveira, 2005; Cabeçadas et al., 2011). Cabeçadas e Oliveira (2005) observaram também células de Crystallolithus braarudii (pertencentes à fase móvel e não calcificadora do ciclo de vida de Coccolithus braarudii) associadas a uma massa de água aflorada mais fria, próximo do transecto que compreende as estações 1, 2, 3 e 4 (Figura 7.1). Simultaneamente foi quantificado o pico-fitoplâncton (células 1–5 µm), sendo as Cyanobacteria (Synechococcus spp.) o grupo dominante (~70%) enquanto os pequenos eucariotas representaram apenas 30% (Cabeçadas et al., 2005).

7.4.3 Variabilidade da pressão parcial de CO₂

A distribuição da pCO_2 na zona costeira apresentou um padrão comum nos vários períodos de amostragem: valores mais elevados de pCO_2 localizados, em geral, centros de afloramento, nomeadamente a norte junto de Cascais (Figura 7.14). A respectiva zona costeira apresentou-se, em geral, sobressaturada em CO₂, atingindo uma saturação máxima de 704% em Setembro de 1999. Contudo, em Maio 2006 e 2007 foi observada subsaturação de CO₂ em particular nas águas ao largo, com valores mínimos de pCO_2 respectivamente de 295 µatm e 382 µatm (Tabela 7.2; Figura 7.10F, Figura 7.14E, F), contrastando com os restantes períodos de amostragem (p < 0.05, n = 190).

A fim de identificar os factores responsáveis pela variabilidade da pCO_2 na respectiva zona costeira, para além da análise dos diagramas de mistura, recorreu-se a correlações de pCO_2 com alguns parâmetros ambientais. Os diagramas de mistura indicam que, tal como verificado para o período de Inverno, a pCO_2 diminui com a salinidade, embora não se tenha verificado uma correlação significativa durante os períodos produtivos estudados, à excepção de Setembro 1999 ($r^2 = 0.643$, p < 0.05, n = 8). Essa tendência indica que, até certo ponto, o sinal biogeoquímico gerado na zona costeira é afectado pelas descargas do rio/estuário. Por outro lado, em Maio 2000, embora não tenham sido encontradas relações significativas, verificou-se uma tendência de diminuição da pCO_2 com a Chl *a* e com o DO (Figura 7.15A, E).



Figura 7.14 – Distribuição da pressão parcial de CO_2 (pCO_2) nas águas superficiais da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado durante os seis períodos produtivos estudados entre 1999 e 2007. O afloramento esteve activo em todas as situações, excepto em Maio 2000. A verde estão assinaladas as isolinhas que correspondem a subsaturação de CO_2 .

Tal comportamento sugere que a actividade biológica afectou em certa medida a variabilidade da pCO_2 durante o período produtivo nessa altura do ano em que se verificou ausência de afloramento e em que a descarga fluvial foi elevada. Já em Maio 2003, período em que a descarga do rio foi semelhante à de 2000, mas em que ocorreu afloramento, essa tendência de decréscimo de CO_2 com a Chl *a* e o DO não foi tão marcada (Figura 7.15B, F), possivelmente devido às condições de intenso afloramento que não favoreceram o desenvolvimento do fitoplâncton. Comparando os períodos de Junho 2002 e Maio 2007, ambos caracterizados por reduzida descarga fluvial e ocorrência de afloramento (Tabela 7.2), verificou-se uma correlação significativa entre o pCO_2 e o DO ($r^2 = 0.751$, p < 0.05, n = 31; Figura 7.15H) somente em Maio 2007. Embora em ambos os períodos a concentração de Chl *a* tenha sido semelhante (Tabela

7.2), Junho 2002 correspondeu a condições de declínio do desenvolvimento do fitoplâncton, conforme observado por Cabeçadas e Oliveira (2005), tendo consequentemente um efeito no consumo do CO₂ dissolvido. No entanto, a presença do cocolitóforo *Coccolithus braarudii* nessa altura foi responsável pela libertação de 7.4 mmol C m⁻² d⁻¹ para a coluna de água, contrariando o potencial dessas águas funcionarem como sumidouro de CO₂ (Cabeçadas e Oliveira, 2005). Além disso, a dissolução das células de *Crystallolithus braarudii*, assim como as águas afloradas enriquecidas em CO₂, podem ter contribuído para os valores elevados de TA e de pCO_2 observados na zona (Figura 7.14). Os processos mencionados podem explicar valores de pCO_2 mais elevados em Junho 2002 do que em Maio 2007.



Figura 7.15 – Distribuição da pressão parcial de CO_2 (pCO_2) em função da clorofila *a* (Chl *a*) e do oxigénio (DO) nas águas superficiais adjacentes aos estuários do Tejo e Sado durante (A) Maio 2000, (B) Maio 2003, (C) Junho 2002 e (D) Maio 2007.
Millero *et al.* (1998) estimaram para o oceano Atlântico um valor de TA de 2313 μ mol kg⁻¹ para uma salinidade de 35. Na zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado, entre 1999 e 2007, obtiveram-se valores de TA cerca de 6 a 30% superiores ao referido por Millero *et al.* (1998). Esta discrepância de valores deve-se essencialmente a processos estuarinos, uma vez que a zona costeira estudada está sob influência directa dos estuários Tejo e Sado, e as estimativas de Millero *et al.* (1998) baseiam-se, essencialmente, em campanhas realizadas em oceano aberto.

De forma a avaliar a relativa importância da temperatura em relação a outros factores na dinâmica da pCO_2 durante o período produtivo na zona costeira, foi aplicado o método proposto por Takahashi *et al.* (2002). Este método assume que a pCO_2 é somente controlada pela temperatura e por processos biológicos, estando os outros processos/factores inerentemente incluídos no sinal biológico. Segundo estes autores, o efeito da temperatura é removido quando os dados da pCO_2 (pCO_{2obs}) são normalizados para uma temperatura fixa (pCO_2 at T_{mean}), a temperatura média de cada período de amostragem, de acordo com a seguinte expressão:

$$pCO_2 \text{ at } T_{\text{mean}} = pCO_{2\text{obs}} \cdot \exp[0.0423 \cdot (T_{\text{mean}} - T_{\text{obs}})]$$
(7.1)

em que *T* é a temperatura (°C) e os subscritos "mean" e "obs" indicam, respectivamente, o valor médio e o observado. O efeito da temperatura é obtido a partir do valor médio da pCO_2 (mean pCO_2) e a diferença entre a temperatura média e a observada:

$$pCO_2 \text{ at } T_{obs} = (\text{mean } pCO_2) \cdot \exp[0.0423 \cdot (T_{obs} - T_{mean})]$$
(7.2)

As alterações na pCO_2 relacionadas com efeitos biológicos (ΔpCO_{2B}) e com a temperatura (ΔpCO_{2T}) são calculados de acordo com as seguintes equações:

(B)
$$\Delta p CO_{2B} = (p CO_2 \text{ at } T_{\text{mean}})_{\text{max}} - (p CO_2 \text{ at } T_{\text{mean}})_{\text{min}}$$
 (7.3)

(T)
$$\Delta p CO_{2T} = (p CO_2 \text{ at } T_{obs})_{max} - (p CO_2 \text{ at } T_{obs})_{min}$$
 (7.4)

em que os subscritos "max" e "min" indicam respectivamente os valores máximos e mínimos calculados para cada amostragem. A relativa importância dos efeitos biológicos (B) e da temperatura (T) na amplitude da variação da pCO_2 pode ser expressa em termos da razão ou da diferença entre T e B. Assim, uma razão T/B menor que 1 (ou T-B negativo) implica predominância de processos biológicos na variabilidade da pCO_2 .

Foram realizadas as correcções de todos os dados de cada amostragem de acordo com as equações (7.1) e (7.2), tendo-se obtido valores entre 0.03 e 0.27 para a razão T/B (Tabela 7.3), o que indica que a dinâmica da pCO_2 foi muito provavelmente controlada por processos biológicos em todos os períodos produtivos estudados. Verificou-se também que não existiu qualquer correlação significativa entre a pCO_2 e a temperatura.

É de salientar que quando aplicado este procedimento aos dados de Inverno obtiveram-se valores da razão T/B de 1.12 e 0.01, respectivamente para Março 2001 e Fevereiro 2004, confirmando assim as conclusões anteriores (secção 7.3.3).

Tabela 7.3 – Valores medios de temperatura (T) e pressão parcial de CO_2 (pCO_2) obtidos na zona costeira adjacent
aos estuários do Tejo e do Sado, durante os períodos produtivos de 1999 a 2007. A razão T/B expressa a relativ
importância dos efeitos da temperatura e biológicos na variabilidade da pCO_2 .

	mean T (SE) ^a	mean pCO_2 (SE) ^a	T/D
	(°C)	(µatm)	1/B
Setembro 1999	17.4 (0.6)	1096 (582)	0.03
Maio 2000	18.1 (0.6)	1142 (134)	0.15
Junho 2002	16.0 (0.9)	816 (290)	0.09
Maio 2003	15.9 (0.8)	1030 (252)	0.20
Maio 2006	16.4 (0.7)	496 (161)	0.08
Maio 2007	15.5 (0.7)	473 (62)	0.27

^a média e desvio padrão (SE)

Os dois métodos aplicados (correlações entre parâmetros e procedimento segundo Takahashi *et al.*, 2002) deram resultados consistentes, revelando que os processos biológicos se sobrepõem ao efeito da temperatura na variabilidade da pCO_2 na zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado durante o período produtivo. Contudo, é preciso ter em consideração que o método de Takahashi *et al.* (2002) foi desenvolvido para o oceano aberto, e portanto outros processos/factores tais como alterações da TA (por processos de nitrificação, calcificação/dissolução), descargas fluviais, interacções sedimento/água, presença de diferentes massas de água, e trocas água-ar de CO₂ são negligenciados neste procedimento.

7.5 Fluxos água-ar de CO₂

Com base nos resultados obtidos nas 9 amostragens realizadas entre 1999 e 2007 na zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado foram estimados fluxos água-ar de CO₂, que variaram entre -7 e 210 mmol C m⁻² d⁻¹ (Figura 7.16).



Figura 7.16 – Box and whisker plot of net water-air CO_2 fluxes in coastal waters adjacent to Tagus and Sado estuaries by month surveyed during 1999-2007. Median values are represented by lines inside boxes, 25th to 75th percentiles are denoted by box edges, 10th to 90th percentiles are depicted by the error bars, and outliers are indicated by circles.

A amplitude da variabilidade espacial dos fluxos de CO_2 foi de cerca de 92 mmol C m⁻² d⁻¹, valor calculado como a média das diferenças entre os valores máximos e mínimos de cada amostragem. Examinando a distribuição espacial das emissões de CO₂ para a atmosfera verificase que, de uma forma geral, as emissões da área adjacente ao estuário do Tejo são superiores às da área adjacente ao Sado (Figuras 7.16, 7.17; Tabela 5.7). No entanto, estatisticamente não foram encontradas diferenças significativas entre as duas zonas (p > 0.05) separadas, grosso modo, pela longitude -9.3°. Em todo o caso, o padrão de emissão de CO2 sugere essa diferença ser uma característica sistemática deste ecossistema devido a vários aspectos. Por um lado a zona costeira do Tejo é sujeita a intensas descargas fluviais, assim como forte afloramento costeiro (Relvas et al., 2007) conduzindo a maiores concentrações de DIC (Cabeçadas e Oliveira, 2005), enquanto a área adjacente ao Sado está sob reduzido impacto estuarino e fraco afloramento costeiro. Por outro lado, o tempo de residência das águas do estuário do Tejo (Tabela 3.2) faz com que somente 8% do CO₂ fluvial seja ventilado para a atmosfera, sendo a maior fracção de CO₂ exportada para as águas costeiras adjacentes. Isto contrasta com a situação da zona adjacente ao estuário do Sado, cujo tempo de residência das águas é mais longo (Tabela 3.2) e assim favorecendo a emissão do CO₂ fluvial para a atmosfera. Além disso, o estuário do Sado tem uma bacia hidrográfica cerca de metade da do Tejo (Tabela 3.2) e está sujeito a menor perturbação antropogénica. Há ainda que ter em consideração que toda a zona eufótica da zona adjacente ao estuário do Sado é significativamente mais produtiva (9.2 mmol C m⁻² d⁻¹) do que a pluma do Tejo (3.5 mmol C m⁻² d⁻¹) (Franco *et al.*, 2006).

Em relação à variabilidade sazonal, a amplitude de valores foi de 74 mmol C m⁻² d⁻¹, tendo sido observadas diferenças entre as estações do ano (p < 0.05). Mais precisamente os coeficientes estimados mostram diferenças estatísticas entre o Outono e as restantes três estações do ano. De facto, durante o Outono, as emissões foram mais intensas atingindo valores de 210 mmol C m⁻² d⁻¹ a norte, junto ao Cabo Raso (Figura 7.17A), contrastando com a situação no período produtivo, em que os fluxos água-ar de CO₂ foram sempre inferiores, atingindo valores máximos de apenas 100 mmol C m⁻² d⁻¹ (Figura 7.17B).



Figura 7.17 – Distribution of net water-air CO₂ fluxes in coastal waters adjacent to Tagus and Sado estuaries during (A) nonproductive (autumn) and (B) productive (spring) periods, and in (C) coastal waters adjacent to Douro estuary during productive (summer) period. Upwelling was active during all situations.

Durante o período de Inverno os fluxos água-ar de CO_2 apresentaram um padrão comum, com emissões de CO_2 mais intensas para a atmosfera dentro da pluma e emissões mais elevadas geralmente associadas a maior velocidade de vento. É de referir que o decréscimo dos fluxos de CO_2 do interior para fora da pluma foi de cerca de 26% em Março 2001 e de 94% em Fevereiro 2004 (Tabela 7.4). As emissões da pluma corresponderam a 90% e 20% das emissões de CO_2 do estuário, respectivamente em Março 2001 e Fevereiro 2004, tendo sido a diferença atribuída, até certo ponto, à influência fluvial, como aliás sugerido por outros autores (Gypens *et al.*, 2004; Borges *et al.*, 2008; Salisbury *et al.*, 2009).

Trabalhos anteriores (Oliveira *et al.*, 2006b) tinham já mencionado o comportamento como fonte de CO₂ da zona costeira adjacente ao Tejo na Primavera (Maio 2000) e no Inverno (Março 2001). Estes autores atribuíram mais de 90% da variabilidade de CO₂ à Δp CO₂, e indicaram que a velocidade do vento (4.9–6.2 m s⁻¹) na área não tinha sido suficiente para as variações de CO₂ observadas.

Tabela 7.4 – Mean values and standard deviation of water-air CO_2 fluxes (mmol C m⁻² d⁻¹) calculated according to the Wanninkhof (1992) parameterization for stations inside and outside the Tagus estuary plume during March 2001 and February 2004.

	March 2001	February 2004
Estuarine plume (S < 34)	27.0 ± 3.8	3.5 ± 3.7
Outer plume (S > 34)	19.9 ± 1.0	0.2 ± 0.1
Overall area	25.9 ± 4.3	2.4 ± 3.4

Extrapolando os valores dos fluxos água-ar de CO₂ para uma escala anual, verificou-se que as zonas adjacentes ao estuário do Tejo e do Sado emitem, respectivamente, 8.9 ± 14.6 mol C m⁻² yr⁻¹ e 7.9 ± 11.3 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 5.7). Verificou-se também que na plataforma adjacente ao Douro os fluxos água-ar de CO₂ são inferiores aos da plataforma do Tejo e Sado (Tabela 5.7). A média de fluxos água-ar de CO₂ estimados para a plataforma adjacente ao estuário do Douro durante o Verão (Julho de 2004) foi de 3.5 ± 3.9 mmol C m⁻² d⁻¹, sendo a emissão mais intensa (17.8 mmol C m⁻² d⁻¹, Tabela 5.7) registada na estação mais afastada da costa, localizada aproximadamente a 50 km da embocadura do estuário (Figura 7.17C). Foi atribuída esta emissão por um lado, à mistura da coluna de água devido ao afloramento, cujas consequências são mais notórias na zona afastada da costa, como se pode observar pela distribuição da temperatura (Figura 7.18A) e por outro, à baixa produtividade fitoplanctónica gerada nessa zona (Figura 7.17B). Constatou-se também que os fluxos água-ar de CO₂ estimados para as águas das plataformas costeiras adjacentes aos estuários do Douro, Tejo e Sado são cerca de uma ordem de grandeza inferiores aos fluxos estimados para os respectivos estuários (Tabela 3.1, Tabela 5.7).

De forma a avaliar a variabilidade inter-anual dos fluxos água-ar de CO_2 no estuário do Tejo e plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado foram investigados os dados obtidos nos períodos produtivos entre 1999 e 2007, uma vez não existirem diferenças significativas entre os fluxos de CO_2 na Primavera e Verão (p > 0.05, n = 91 para o Tejo, n = 163 para plataforma adjacente ao Tejo e Sado). Como os fluxos de CO_2 (variável de resposta) apresentavam alguns valores negativos, foi-lhes adicionado o valor 6.9 (valor mínimo do fluxo) de forma a obter valores positivos e assim aplicar uma transformação logarítmica para obter a linearidade. Foi efectuada uma selecção "*backward*" das variáveis exploratórias (mês, área, e interacção entre mês e área). O modelo gaussiano GLM final (Tabela 7.5) confirma as tendências observadas na emissão de CO₂ pelo estuário do Tejo e plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado de decréscimo ao longo do tempo. O modelo final explica 54.2% da variabilidade, sendo as variáveis mês e área (interacção mês + área) consideradas estatisticamente diferentes (Tabela 7.5). Esta percentagem é considerada bastante boa considerando que se trata de um estudo observacional, em que vários factores influenciam a variabilidade dos respectivos fluxos.



Figura 7.18 – Distribution of (A) temperature and (B) chlorophyll a in coastal waters adjacent to Douro estuary during July 2004. Upwelling was active during this period.

Tabela 7.5 – Analysis of deviance for the Gaussian generalized linear model (GLM) fitted to the water-air CO₂ flux data (Flux + 6.9). The variables (terms) are added sequentially using the GLM function in $\mathbb{R}^{\textcircled{0}}$. Coefficient values and standard errors (SE) of the final model are also shown. Baseline of variable area and month are estuary (*vs.* adjacent waters) and December 1998 (month = 1 is January 1999). Residual degrees of freedom (Res. df). Residual deviance (Res. Dev.). Percentage of deviance explained (% Dev. Exp.). Significance level of the Chi-squared statistic for each variable (*p*).

Deviance analysis				Final Model			
Source of Variation	Res. df	Res. Dev.	% Dev. Exp.	р	Coefficient	Value	SE
NULL	243	302.2			intercept	4.586	0.155
month	242	250.1	17.2	< 2.2x10 ⁻¹⁶	month	-0.006	0.003
month + area	241	143.0	52.7	< 2.2x10 ⁻¹⁶	area	-0.900	0.204
month + area + area:month	240	138.5	54.2	0.005957	area:month	-0.009	0.003

Constatou-se que de 1999 a 2007, os fluxos água-ar de CO₂ obtidos para a plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado diminuíram ao longo do tempo durante o período produtivo. Também para o estuário do Tejo se observou uma tendência semelhante, embora estatisticamente diferente (Tabela 7.5). Esse decréscimo das emissões de CO₂ de 1999 até 2007 deve estar relacionado com a diminuição progressiva das cargas de matéria orgânica e nutrientes introduzidas no estuário (Cabeçadas *et al.*, 2000; Cavaco *et al.*, 2006; Nogueira *et al.*, 2010) devido à implementação de estações de tratamento de águas residuais na bacia do estuário do Tejo e à re-habilitação de linhas de água, nomeadamente a do rio Trancão. Esta tendência acentuou-se a partir de 2002/2003, altura em que a maioria das estações de tratamento da margem sul do Tejo entraram em funcionamento.

7.6 Considerações finais

A zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado foi estudada entre os anos 1999 e 2007 em diferentes épocas. Durante o Inverno foi estudado o comportamento da pluma estuarina do Tejo, e na Primavera/Verão (período produtivo) procedeu-se à caracterização física e biogeoquímica de toda a zona.

Os dois períodos de Inverno estudados (Março 2001 e Fevereiro 2004) apresentaram diferenças significativas em termos de descargas do rio Tejo e de intensidade e direcção do vento. Foi possível definir a pluma estuarina tanto a partir dos dados de campo, essencialmente com base nas propriedades salinidade, temperatura e oxigénio dissolvido, e a partir do modelo MOHID, simulando a corrente e a descarga fluvial. Concluiu-se que o modelo, em geral, reproduz as principais características físicas da pluma, nomeadamente a sua forma, dimensão e direcção. No período de Inverno foram identificadas duas regiões distintas na zona costeira adjacente ao Tejo: a zona da pluma enriquecida em CO_2 , nutrientes e partículas em suspensão, e a região exterior à pluma enriquecida em biomassa fitoplanctónica. O estudo conduzido indica o papel preponderante da hidrodinâmica da pluma estuarina na distribuição da pCO_2 na zona costeira adjacente ao estuário do Tejo.

Verificou-se que durante o período produtivo a estrutura física da zona costeira está também dependente das descargas fluviais e das condições de afloramento, reflectindo-se essas condições na forma e dimensão das plumas estuarinas. Numa situação de ausência de afloramento (Maio 2000) a estrutura da pluma apresentou-se mais influenciada pelas propriedades temperatura, clorofila *a* e oxigénio dissolvido, tendo a produtividade fitoplanctónica atingido valores máximos. A zona costeira apresentou-se em geral sobressaturada em CO_2 , embora em 2006 e 2007 tenham sido observadas condições de subsaturação de CO_2 , em particular nas águas mais afastadas da costa. As análises realizadas mostraram que o sinal biogeoquímico gerado na zona costeira é consideravelmente afectado pelas descargas fluviais. Constatou-se ainda que durante o período produtivo os processos biológicos se sobrepõem ao efeito da temperatura na variabilidade da pCO_2 na zona costeira.

As zonas costeiras adjacentes ao estuário do Tejo e do Sado actuam como fontes de CO₂ para a atmosfera, emitindo repectivamente $8.9 \pm 14.6 \text{ mol C} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ e $7.9 \pm 11.3 \text{ mol C} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Contudo, verifica-se um decréscimo das emissões de CO₂ no período de 1999 a 2007, que deve estar relacionado com a progressiva diminuição das cargas de matéria orgânica e nutrientes introduzidas no estuário devido à implementação de estações de tratamento de águas residuais na bacia do estuário do Tejo e à re-habilitação de linhas de água.

8

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

"O que faço, é uma gota no meio do oceano. Mas sem ela, o oceano será menor." Madre Teresa de Calcutá

8.1 Conclusões

Este estudo teve o intuito de determinar o papel do estuário do Tejo e da plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado como fontes ou sumidouros de CO_2 (recorrendo a estimativas de fluxos água-ar de CO_2), compreender a dinâmica do CO_2 nestes ecossistemas em termos de variabilidade espacial e temporal, e avaliar os processos físicos e biogeoquímicos que regulam a distribuição do CO_2 nesses sistemas.

À semelhança do comportamento de outros ecossistemas costeiros, o estuário do Tejo e a plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado funcionam, em geral, como fontes de CO₂ para a atmosfera. O estuário do Tejo emite cerca de 33.6 ± 29.7 mol C m⁻² yr⁻¹, o que corresponde a uma emissão média anual de 0.11 Tg C, enquanto as zonas costeiras adjacentes aos estuários do Tejo e do Sado, emitem, respectivamente, 8.9 ± 14.6 mol C m⁻² yr⁻¹ e 7.9 ± 11.3 mol C m⁻² yr⁻¹. Contudo, verifica-se uma tendência de decréscimo das emissões de CO₂ no período de 1999 a 2007, o qual deve estar relacionado com a progressiva diminuição das cargas de matéria orgânica e nutrientes introduzidas no estuário do Tejo devido à implementação de estações de tratamento de águas residuais na bacia do estuário e à re-habilitação de linhas de água.

Os ecossistemas costeiros portugueses (estuários do Douro, Tejo e Sado, e respectivas plataformas adjacentes) emitem anualmente para a atmosfera 0.3 Tg C, o que corresponde a uma fonte adicional de ~0.1% para as emissões mundiais de CO₂ pelos ecossistemas costeiros.

O CO₂ emitido para a atmosfera pelo estuário do Tejo e plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado apresenta um padrão espacial e sazonal marcado. No estuário do Tejo, as emissões diminuem do Inverno para a Primavera/Verão, verificando-se que a zona de montante e a margem norte, próximo do local onde desagua o rio Trancão, são as zonas do estuário que mais CO₂ emitem para a atmosfera. Na plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado, as emissões de CO₂ mais elevadas observam-se no Outono, sendo a zona adjacente ao Tejo aquela que emite mais CO₂. Diversos factores, como descargas fluviais, afloramento costeiro, tempo de residência das águas, e impacto antropogénico, são responsáveis por esse comportamento do ecossistema. Processos biológicos desempenham um papel importante na variabilidade dos fluxos nos sistemas estudados, embora por vezes as emissões de CO₂ mais elevadas estejam relacionadas com velocidades de vento mais intensas.

A partir de um balanço de massa foi possível estimar os fluxos de C inorgânico no estuário do Tejo. Verificou-se que, em média, entram anualmente no estuário do Tejo cerca de 0.27 Tg C e são exportados 0.48 Tg C, dos quais 77% vão para a zona costeira adjacente e 23% para a atmosfera. A contribuição do rio Tejo para as emissões totais de CO_2 do estuário foi de apenas ~8%, pelo que a heterotrofia deste sistema estuarino, estimada em -0.10 Tg C yr⁻¹, foi responsável por cerca de 90% das emissões de CO_2 para a atmosfera.

Ao longo do estuário do Tejo foram identificados determinados mecanismos, nomeadamente mineralização de matéria orgânica, dissolução/precipitação de CaCO₃, fotossíntese e emissão de CO₂ para a atmosfera, como os responsáveis pelas anomalias de comportamento dos parâmetros do sistema de CO₂ detectadas em determinadas zonas do estuário. O processo de respiração durante a inundação dos sapais e sedimentos, assim como o enriquecimento em pCO₂ das águas provenientes dos sapais e do rio contribuem também para a heterogeneidade do estuário do Tejo em termos de CO₂. No canal de navegação do estuário do Tejo, a variabilidade do CO₂ ao longo de ciclos de maré semidiurnos foi essencialmente atribuída a processos físicos, como advecção da maré e mistura horizontal das duas massas de água presentes (estuarina e marinha). Este último processo foi responsável por cerca de 50 a 70% da variabilidade observada. Processos biogeoquímicos como fotossíntese, respiração e precipitação/dissolução de CaCO₃ emergem também como afectando a variabilidade do CO₂ ao longo de um ciclo de maré semidiurno.

Relativamente à plataforma adjacente aos estuários do Tejo e Sado, constatou-se que durante o período produtivo os processos biológicos se sobrepõem ao efeito da temperatura na variabilidade do CO₂. Durante o Inverno é indicado o papel preponderante da hidrodinâmica da pluma estuarina do Tejo na distribuição do CO₂, tendo sido possível identificar duas regiões distintas na zona costeira adjacente ao Tejo: zona da pluma enriquecida em CO₂, nutrientes e partículas em suspensão, e região exterior à pluma enriquecida em biomassa fitoplanctónica. Verificou-se que também durante o período produtivo a estrutura física da zona costeira se encontra dependente das descargas fluviais e condições de afloramento costeiro.

Os resultados da aplicação de um modelo numérico (MOHID) ao estuário do Tejo permite concluir que o modelo reproduz em geral a dinâmica dos fluxos água-ar de CO_2 em termos de padrões de distribuição. Este trabalho representa o início de um esforço de modelação do CO_2 no estuário do Tejo, que deverá ser continuado. Em relação à pluma estuarina do Tejo, o modelo numérico MOHID simula de uma forma realista as suas características físicas, nomeadamente a forma, dimensão e direcção.

8.2 Comentários aos resultados obtidos

No âmbito deste trabalho resultaram algumas contribuições importantes, das quais se destacam:

- i) Estudo da variabilidade temporal e espacial do CO₂ no estuário do Tejo e plataforma continental adjacente;
- ii) Identificação dos principais processos (físicos e biogeoquímicos) responsáveis pela variabilidade de CO₂ nos ecossistemas estudados;
- iii) Avaliação do estuário do Tejo e zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado como fonte ou sumidouro de CO₂;
- iv) Avaliação do estado de heterotrofia do estuário do Tejo;
- v) Desenvolvimento e aplicação de um modelo numérico ao estudo da dinâmica dos fluxos de CO₂ no estuário do Tejo.

Considera-se que os objectivos delineados para este trabalho foram genericamente atingidos, realçando que foi pela primeira vez feito um estudo da dinâmica do CO_2 num sistema estuarino português – o estuário do Tejo – e plataforma adjacente. Contudo, existem aspectos a aprofundar, designadamente a quantificação de alguns processos responsáveis pela variabilidade do CO_2 nestes ecossistemas, e a avaliação do papel dos sedimentos intertidais, especificamente das zonas de sapal, na dinâmica do CO_2 no estuário do Tejo.

Este estudo mostrou ser também uma contribuição importante para o estabelecimento dos balanços de CO_2 do oceano costeiro europeu, e de interesse para esclarecer algumas das principais dúvidas que ainda persistem acerca do papel do comportamento do CO_2 nos ecossistemas costeiros.

8.3 Perspectivas de desenvolvimento futuro

Na área das alterações climáticas, nomeadamente do papel dos ecossistemas costeiros como fontes ou sumidouros de CO₂, apesar dos grandes progressos que têm sido feitos nos últimos anos, há aspectos que não estão satisfatoriamente resolvidos, nomeadamente as fontes, fluxos e processos de transporte e transformação do CO₂, e que devem ser objecto de futuro estudo, aspectos esses fundamentais para a implementação do protocolo de Quioto. Para serem atingidos esses objectivos pode-se referir, por exemplo, a necessidade de:

- i) Efectuar campanhas de amostragem em diferentes escalas temporais e espaciais;
- ii) Estabelecer mais estações de monitorização, equipadas com software adequado e mais sofisticado;
- iii) Avaliar rigorosamente as cargas orgânicas e inorgânicas afluentes aos ecossistemas costeiros, nomeadamente aos estuários, através da descarga dos rios e/ou das ETAR;
- iv) Em termos de medidas de mitigação, avaliar as potencialidades dos sumidouros naturais de CO₂, como por exemplo sapais e sequestração oceânica;
- v) Ao nível da modelação numérica, perspectivar o surgimento de modelos mais sofisticados que possibilitem o aperfeiçoamento do estudo do comportamento do CO₂ nos diferentes ecossistemas marinhos;
- vi) Realizar estudos em diferentes ecossistemas marinhos para retirar conclusões abrangentes sobre caracterização do comportamento do CO₂ nesses sistemas, e construir balanços de CO₂ à escala regional, nacional e global.

Estes passos são indispensáveis para a compreensão da influência local/regional das emissões de CO_2 nos ecossistemas marinhos e a procura de soluções de sustentabilidade. Também é relevante compreender o impacto do aumento da concentração de CO_2 na atmosfera e do aquecimento global na capacidade do oceano absorver CO_2 . Uma vez que já existem directivas europeias (Directiva 2009/31/EC do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009) para regular a aplicação de sequestro geológico de CO_2 , é de prever que seja utilizada tecnologia de sequestro de CO_2 no oceano, sendo portanto importante antecipar os seus impactos.

Bibliografia

Abril, G., Borges, A.V., 2004. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. In Tremblay, A., Varfalvy, L., Roehm, C., Garneau, M. (Eds.), *Greenhouse Gases Emissions from Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs: Fluxes and Processes*, Springer-Verlag, pp. 187–207.

Abril, G., Etcheber, H., Le Hir, P., Bassoullet, P., Boutier, B., Frankignoulle, M., 1999. Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France). *Limnology and Oceanography*, 44: 1304–1315.

Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V., Frankignoulle, M., 2000. Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Earth and Planetary Science Letter*, 330: 761–768.

Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54: 241–262.

Abril, G., Etcheber, H., Delille, B., Frankignoulle, M., Borges, A.V., 2003. Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 259: 129–138.

Abril, G., Commarieu, M.-V., Sottolichio, A., Bretel, P., Guérin, F., 2009. Turbidity limits gas exchange in a large macrotidal estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 83: 342–348.

Aït-Ameur, N., Goyet, C., 2006. Distribution and transport of natural and anthropogenic CO₂ in the Gulf of Cadiz. *Deep-Sea Research II*, 53: 1329–1343.

Álvarez, M., Fernández, E., Pérez, F.F., 1999. Air-sea CO₂ fluxes in a coastal embayment affected by upwelling: physical vs. biological control. *Oceanologica Acta*, 22: 499–515.

Álvarez, M., Pérez, F.F., Shoosmith, D.R., Bryden, H.L., 2005. Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon. *Journal of Geophysical Research*, 110: C09S03. doi:10.1029/2004JC002633.

Andersson, A.J., Mackenzie, F.T., 2004. Shallow-water oceans: a source or sink of atmospheric CO₂? *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2(7): 348–353.

Andersson, A.J., Mackenzie, F.T., Ver, L.M., 2003. Solution of shallow-water carbonates: an insignificant buffer against rising atmospheric CO₂. *Geology*, 31(6): 513–516.

Antia, A.N., Koeve, W., Fischer, G., Blanz, T., Schulz-Bull, D., Scholten, J., Neuer, S., Kremling, K., Kuss, J., Peinert, R., Hebbeln, D., Bathmann, U., Conte, M., Fehner, U., Zeitzschel, B., 2001. Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic Ocean: Regional export patterns and potential for atmospheric CO₂ sequestration. *Global Biogeochemistry Cycles*, 15: 845–862.

Arakawa, A., Lamb, V., 1981. A potential entrophy and energy conserving scheme for the shallow water equations. *Monthly Weather Review*, 109: 18–36.

Bakker, D.C.E., de Baar, H.J.W., de Jong, E., 1999. The dependence on temperature and salinity of dissolved inorganic carbon in East Atlantic Surface waters. *Marine Chemistry*, 65: 263–280.

Bakun, A., 1973. Coastal upwelling indices, west coast of North America. NOOA Technical Report NMFS-671, 103p.

Bakun, A., 1990. Global climate change and intensification of coastal ocean upwelling. Science, 247: 198–201.

Bakun, A., 1992. Global greenhouse effects, multi-decadal wind trends and potential impacts on coastal pelagic fish populations. *ICES Marine Science Symposia*, 195: 316–325.

Bakun, A., Nelson, C.S., 1991. The seasonal cycle of wind-stress curl in subtropical eastern boundary current regions. *Journal of Physical Oceanography*, 21: 1815–1834.

Baretta-Bekker, J.G., Baretta, J.W., Ebenhoh, W., 1997. Microbial dynamics in the marine ecosystem model ERSEM II with decoupled carbon assimilation and nutrient uptake. *Journal of Sea Research*, 38(3-4): 195–211.

Baretta-Bekker, J.G., Baretta, J.W., Hansen, A.S., Riemann, B., 1998. An improved model of carbon and nutrient dynamics in the microbial food web in marine enclosures. *Aquatic Microbial Ecology*, 14(1): 91–108.

Bates, R.G., 1973. Determination of pH. Theory and Practice. Wiley, New York, 479p.

Berge, J.A., Bjerkeng, B., Pettersen, O.R., Schaanning, M.T., Oxnevad, S., 2006. Effects of increased sea water concentrations of CO₂ on growth of the bivalve *Mytilus edulis* L.. *Chemosphere*, 62(4): 681–687.

Bopp, L., Le Quéré, C., 2009. Ocean carbon cycle. In Le Quéré, C., Saltzman, E.S. (Eds.), *Surface Ocean-Lower Atmosphere Processes*, Geophysical Monograph Series 187, American Geophysical Union, pp. 181–195.

Borges, A.V., 2005. Do We Have Enough Pieces of the Jigsaw to Integrate CO_2 Fluxes in the Coastal Ocean? *Estuaries*, 28(1): 3–27.

Borges, A.V., 2011. Present day carbon dioxide fluxes in the coastal ocean and possible feedbacks under global change. In Duarte, P., Santana-Casiano, J.M. (Eds.), *Oceans and the Atmospheric Carbon Content*, Springer Science+Business Media B.V., Chapter 3, pp. 47–77.

Borges, A.V., Frankignoulle, M., 1999. Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas. *Journal of Marine Systems*, 19: 251–266.

Borges, A.V., Frankignoulle, M., 2001. Short-term variations of the partial pressure of CO₂ in surface waters of the Galician upwelling system. *Progress in Oceanography*, 51: 283–302.

Borges, A.V., Frankignoulle, M., 2002a. Distribution of surface carbon dioxide and air-sea exchange in the upwelling system off the Galician coast. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4): 1–14.

Borges, A.V., Frankignoulle, M., 2002b. Distribution and air-water exchange of carbon dioxide in the Scheldt plume off the Belgian coast. *Biogeochemistry*, 59: 41–67.

Borges, A.V., Gypens, N., 2010. Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than to ocean acidification. *Limnology and Oceanography*, 55(1): 346–353.

Borges, A.V., Djenidi, S., Lacroix, G., Théate, J., Delille, B., Frankignoulle M., 2003. Atmospheric CO₂ flux from mangrove surrounding waters. *Geophysical Research Letters*, 30(11): 1558. doi:10.1029/2003GL017143.

Borges, A.V., Delille, B., Schiettecatte, L.-S., Gazeau, F., Abril, G., Frankignoulle, M., 2004a. Gas transfer velocities of CO₂ in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames). *Limnology and Oceanography*, 49(5): 1630–1641.

Borges, A.V., Vanderborght, J.-P., Schiettecatte, L.-S., Gazeau, F., Ferrón-Smith, S., Delille, B., Frankignoulle, M., 2004b. Variability of the gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries*, 27: 593–603.

Borges, A.V., Schiettecatte, L.-S., Abril, G., Delille, B., Gazeau, F., 2006. Carbon dioxide in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3): 375–387.

Borges, A.V., Tilbrook, B., Metzl, N., Lenton, A., Delille, B., 2008. Inter-annual variability of the carbon dioxide oceanic sink south of Tasmania. *Biogeosciences*, 5: 141–155.

Bouillon, S., Frankignoulle, M., Dehairs, F., Velimirov, V., Eiler, A., Etcheber, H., Abril, G., Borges, A.V., 2003. Inorganic and organic carbon biogeochemistry in the Gautami Godavari estuary (Andhra Pradesh, India) during pre-monsoon: the local impact of extensive mangrove forests. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4): 1114. doi:10.1029/2002GB002026.

Bouillon, S., Middelburg, J.J., Dehairs, F., Borges, A.V., Abril, G., Flindt, M.R., Ulomi, S., Kristensen, E., 2007. Importance of intertidal sediment processes and porewater exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). *Biogeosciences*, 4: 317–348.

Brasse, S., Nellen, M., Seifert, M., Michaelis, W., 2002. The carbon dioxide system in the Elbe estuary. *Biogeochemistry*, 59(1): 25–40.

Braunschweig, F., Martins, F., Chambel, P., Neves, R., 2003. A methodology to estimate renewal time scales in estuaries: the Tagus Estuary case. *Ocean Dynamics*, 53: 137–145.

Brogueira, M.J., Cabeçadas, G., 2006. Identification of similar environmental areas in Tagus estuary by using multivariate analysis. *Ecological Indicators*, 6: 508–515.

Brogueira, M.J., Oliveira, M.R., Cabeçadas, G., 2007. Phytoplankton community structure defined by key environmental variables in Tagus estuary, Portugal. *Marine Environmental Research*, 64: 616–628.

Burchard, H., Bolding, K., 2001. Comparative analysis of four second-moment turbulence closure models for the oceanic mixed layer. *Journal of Physical Oceanography*, 31(8): 1943–1968.

Cabeçadas, L., Oliveira, A.P., 2005. Impact of *Coccolithus braarudii* bloom on the carbonate system of Portuguese coastal waters. *Journal of Nannoplankton*, 27(2): 141–147.

Cabeçadas, L., Brogueira, M.J., Cabeçadas, G., 1999. Phytoplankton spring bloom in the Tagus coastal waters: hydrological and chemical conditions. *Aquatic Ecology*, 33: 243–250.

Cabeçadas, G., Brogueira, M.J., Cabeçadas, L., 2000. Southern Portugal: the Tagus and Sado estuaries. In Sheppard, C. (Ed.), *Seas at the millennium: an environmental evaluation*, Elsevier Science, Vol. I, Chapter 10, pp. 151–165.

Cabeçadas, L., Oliveira, A.P., Nogueira, M., 2005. Distributions of cyanobacteria and small eukaryotic phytoplankton in the upwelling system off Tagus estuary. *Plankton Symposium III*, BDUA Journal of Biology, Vol.1, pp. 89.

Cabeçadas, G., Brogueira, M.J., Cabeçadas, L., Oliveira, A.P., Nogueira, M., 2011. Aspects of phytoplankton communities response to climate change. In Duarte, P., Santana-Casiano, J.M. (Eds.), *Oceans and the Atmospheric Carbon Content*, Springer Science+Business Media B.V., Chapter 4, pp. 79–94.

Cabrita, M.T., Brotas, V., 2000. Seasonal variation in denitrification and dissolved nitrogen fluxes in intertidal sediments of the Tagus Estuary, Portugal. *Marine Ecology Progress Series*, 202: 51–65.

Caçador I., Vale C., Catarino, F., 1996. Accumulation of Zn, Pb, Cu and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42: 393–403.

Caçador, I., Costa, A.L., Vale, C., 2004. Carbon storage in Tagus saltmarsh sediments. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 4: 701–714.

Cai, W.-J., 2003. Riverine inorganic carbon flux and rate of biological uptake in the Mississippi River plume. *Geophysical Research Letter*, 30(2): 1032. doi:10.1029/2002GL016312.

Cai, W.-J., Wang, Y., 1998. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnology and Oceanography*, 43: 657–668.

Cai, W.-J., Pomeroy, L.R., Moran, M.A., Wang, Y., 1999. Oxygen and Carbon Dioxide Mass Balance For The Estuarine–Intertidal Marsh Complex of Five Rivers in the Southeastern U.S.. *Limnology and Oceanography*, 44(3): 639–649.

Cai, W.-J., Zhao, P., Wang, Y., 2000. pH and pCO₂ microelectrode measurements and the diffusive behaviour of carbon dioxide species in coastal marine sediments. *Marine Chemistry*, 70: 133–148.

Cai, W.-J., Dai, M., Wang, Y., Zhai, W., Huang, T., Chen, S., Zhang, F., Chen, Z., Wang, Z., 2004. The biogeochemistry of inorganic carbon and nutrients in the Pearl River estuary and the adjacent Northern South China Sea. *Continental Shelf Research*, 24: 1301–1319.

Caldeira, K., Wickett, M.E., 2005. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 110, C09S04.

Carini, S., Weston, N., Hopkinson, C., Tucker, J., Giblin, A., Vallino, J., 1996. Gas exchange rates in the Parker River estuary, Massachusetts. *Biological Bulletin*, 191: 333–334.

Carrit, D.E., Carpenter, J.H., 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining oxygen in seawater. A NASCO Report. *Journal of Marine Research*, 24: 286–318.

Cavaco, H., Nogueira, M., Oliveira, R., Franco, V., Cabeçadas, G., 2006. Melhoria das condições ambientais do estuário do Tejo e zona costeira adjacente. *Relatório de divulgação IPIMAR*, 32p.

Chen, C.-T.A., Borges, A.V., 2009. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: continental shelves as sinks and nearshore ecosystems as sources of atmospheric CO₂. *Deep-Sea Research II*, 56: 578–590. doi:10.1016/j.dsr2.2009.01.001

Chen, C.-T.A., Wang., S.L., 1999. Carbon, alkalinity and nutrient budget on the East China Sea continental shelf. *Journal of Geophysical Research*, 104: 20675–20686.

CIESM, 2008. Impacts of acidification on biological, chemical and physical systems in the Mediterranean and Black Seas. In Briand, F. (Ed.), *CIESM Workshop Monographs*, 36, 124p.

Clark, F., Simpson, H.J., Smethie, W.M., Toles, C., 1992. Gas exchange in a contaminated estuary inferred from chlorofluorocarbons. *Geophysical Research Letters*, 19: 1133–1136.

Clark, J.F., Schlosser, P., Simpson, H.J., Stute, M., Wanninkhof, R., Ho, D.T., 1995. Relationship between gas transfer velocities and wind speeds in the tidal Hudson River determined by the dual tracer technique. In Jhane, B., Monahan, E. (Eds.), *Air-Water Gas Transfer*, AEON Verlag and Studio, Hanau, Germany, pp. 785–800.

Clayton, T.D., Byrne, R.H., Breland, J.A., Feeley, R.A., Millero, F.J., Campbell, D.M., Murphy, P.P., Roberts, M.L., 1995. The role of pH measurements in modern oceanic CO₂-system characterizations: precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Research Part II*, 42: 411–429.

Coelho, H.S., Neves, R.J., Leitão, P.C., Martins, H., Santos, A., 1999. The slope current along the Western European Margin: a numerical investigation. *Boletin del Instituto Español de Oceanografía*, 15: 61–72.

Coelho, H.S., Neves, R.J., White, M., Leitão, P.C., Santos, A.J., 2002. A model for ocean circulation on the Iberian coast. *Journal of Marine Systems*, 32(1–3): 153–179.

Cole, J.J., Caraco, N.F., 2001. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine Freshwater Research*, 52: 101–110.

Conway, T.J., Lang, P.M., Masarie, K.A., 2008. Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968-2007, Version: 2008-07-24, Path: ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/flask/event/.

Culberson, C.H., 1981. Direct potentiometry. In Whitfield, M., Jagner, D. (Eds.), *Marine Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Chapter 6, pp. 186–235.

Dagg, M.J., Breed, G.A., 2003. Biological effects of Mississippi river nitrogen on the northern Gulf of Mexico - a review and synthesis. *Journal of Marine Systems*, 43: 133–152.

Dagg, M., Benner, R., Lohrenz, S., Lawrence, D., 2004. Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: plume processes. *Continental Shelf Research*, 24: 833–858.

Dagg, M.J., Bianchi, T., McKee, B., Powell R., 2008. Fates of dissolved and particulate materials from the Mississippi river immediately after discharge into the northern Gulf of Mexico, USA, during a period of low wind stress. *Continental Shelf Research*, 28: 1443–1450.

Dai, M., Zhai, W., Cai, W.-J., Callahan, J., Huang, B., Shang, S., Huang, T., Li, X., Lu, Z., Chen, W., Chen, Z., 2008. Effects of an estuarine plume-associated bloom on the carbonate system in the lower reaches of the Pearl River estuary and the coastal zone of the northern South China Sea. *Continental Shelf Research*, 28: 1416–1423.

de Jonge, V.N., Villerius, L.A., 1989. Possible role of carbonate dissolution in estuarine phosphate dynamics. *Limnology and Oceanography*, 34: 332–340.

de la Paz, M., Gómez-Parra, A., Forja, J., 2007. Inorganic carbon dynamic and air-water CO₂ exchange in the Guadalquivir Estuary. *Journal of Marine Systems*, 68: 265–277.

de la Paz, M., Gómez-Parra, A., Forja, J., 2008. Variability of the partial pressure of CO₂ on a daily-to-seasonal time scale in a shallow coastal system affected by intensive aquaculture activities (Bay of Cadiz, SW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 110: 195–204.

de la Paz, M., Padín, X.A., Ríos, A.F., Pérez, F.F., 2010. Surface fCO₂ variability in the Loire plume and adjacent shelf waters: High spatio-temporal resolution study using ships of opportunity. *Marine Chemistry*, 118: 108–118

Devol, A.H., Quay, P.E., Richey, J.E., Martinelli, L.A., 1987. The role of gas exchange in the inorganic carbon, oxygen, and 222Rn budgets of the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, 32: 235–248.

Dias, C.A., 1994. Notas sobre o hidroclima costeiro de Portugal Continental (Notes on the coastal hydroclimate of the Portuguese Mainland coast). *IPIMAR Technical Report*, unpublished.

Dias, C.A., Pestana, G., Soares, E., Marques, V., 1996. Present state of sardine stock in ICES Divisions VIII and IXa. *Working Document to the ICES WGAMHMSA*, unpublished.

Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research Part A*, 28: 609–623.

Dickson, A.G., 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2299–2308.

Dickson, A.G., 1990a. Standard potential of the (AgCl(s) + 1/2H2 (g) = Ag(s) + HCl(aq)) cell and the dissociation constant of bisulfate ion in synthetic seawater from 273.15 to 318.15K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 22: 113–127.

Dickson, A.G., 1990b. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15K. *Deep-Sea Research Part A*, 37: 755–766.

Dickson, A.G., 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research I*, 40: 107–118.

Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Research Part A*, 34: 1733–1743.

Dickson, A.G., Riley, J.P., 1979. The estimation of acid dissociation constants in seawater from potentiometric titrations with strong base: I. The ion product of water-Kw. *Marine Chemistry*, 7: 89–99.

Dickson, R., Kelly, P., Colebrook, J., Wooster, W., Cushing, D.H., 1988. North winds and production in the eastern North Atlantic. *Journal of Plankton Research*, 10: 151–169.

Dickson, A.G., Sabine, C.L., Christian, J.R. (Eds.), 2007. *Guide to best practices for ocean CO*₂ *measurements*. PICES Special Publication 3, 191p.

Diffenbaugh, N.S., Snyder, M.A., Sloan, L.C., 2004. Could CO₂-induced land-cover feedbacks alter near-shore upwelling regimes? *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(1): 27–32.

Donelan, M.A., Wanninkhof, R., 2002. Gas Transfer at Water Surfaces-Concepts and Issues. Gas Transfer at Water Surfaces. *Geophysical Monograph*, Vol. 127, pp. 1–10.

Doney, S.C., Mahowald, N., Lima, I., Feely, R.A., Mackenzie, F.T., Lamarque, J.-F., Rasch, P.J., 2007. Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(37): 14580–14585.

Doney, S.C., William, M.B., Fabry, V.J., Feely, R.A., 2009. Ocean acidification - a critical emerging problem for the ocean sciences. *Oceanography*, 22(4): 16–25.

Dubert, J., 1998. Dynamic du Système de Courrants vers le Pôle au Voisinage de la Pente Continentale à l'Ouest et du Nord de la Péninsule Ibérique. PhD Thesis, Univ. Bretagne Occidentale, France, 237p.

Dudhia, J., Gill, D., Manning, K., Wang, W., Bruyere, C., 2004. Psu/Ncar Mesoscale Modelling System, Tutorial Class Notes and Users Guide (MM5 Modelling System Version 3), Mesoscale and Microscale Meteorology Division, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA.

Edmond, J.M., Gieskes, J.M.T.M., 1970. On the calculation of the degree of saturation of seawater with respect to calcium carbonate under *in situ* conditions. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 34: 1261–1291.

Ehrhardt, M., Koeve, W., 1999. Determination of particulate organic carbon and nitrogen. In Grasshoff K., Kremling, K., Ehrhardt, M., (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*, 3rd edition, Wiley-VCH, pp. 437–444.

Engel, A., Zondervan, I., Aerts, K., Beaufort, L., Benthien, A., Chou, L., Delille, B., Gattuso, J.P., Harlay, J., Heemann, C., Hoffmann, L., Jacquet, S., Nejstgaard, J., Pizay, M.D., Rochelle-Newall, E., Schneider, U., Terbrueggen, A., Riebesell, U., 2005. Testing the direct effect of CO₂ concentration on a bloom of the coccolithophorid Emiliania huxleyi in mesocosm experiments. *Limnology and Oceanography*, 50: 493–507.

EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica), 2004. Eight glacial cycles from an Antractic ice core. *Nature*, 429: 623–628. doi:10.1038/nature02599.

Fabry, V.J., Seibel, B.A., Feely, R.A., Orr, J.C., 2008. Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. *ICES Journal of Marine Science*, 65(3): 414–432.

Feeley, R.A., Doney, S.C., Cooley, S.R., 2009. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography*, 22(4): 36–47.

Feng, Y., Warner, M.E., Zhang, Y., Sun, J., Fu, F.X., Rose, J.M., Hutchins, D.A., 2008. Interactive effects of increased pCO₂, temperature and irradiance on the marine coccolithophore *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae). European *Journal of Phycology*, 43: 87–98.

Ferreira, J.G., 1988. *Mercúrio em algas macrófitas no estuário do Tejo*. Dissertação de doutoramento. PhD Thesis, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

Ferreira, G., Simas, T., Shifferegger, K., Silva, J.L., 2002. Identificação de áreas sensíveis e zonas vulneráveis em quatro estuários portugueses: aplicação da avaliação nacional de eutrofização em estuários dos Estados Unidos aos estuários do Mira, Mondego, Sado e Tejo. IMAR Technical Report, 120p.

Ferrón, S., Ortega, T., Gómez-Parra, A., Forja, J.M., 2007. Seasonal study of dissolved CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). *Journal of Marine Systems*, 66: 244–257.

Fisons, 1994. Instruction Manual NA 1500 Series 2. Fisons Instruments (Ed.), 89p.

Fiuza, A.F.G., 1983. Upwelling Patterns Off Portugal. In Suess, E., Thiede, J. (Eds.), *Coastal Upwelling: its Sediment Record*, Plenum Publ. Co., pp. 85–98.

Fiuza, A.F.G., Macedo, M.E., Guerreiro, M.R., 1982. Climatological space and time variation of the Portugal coastal upwelling. *Oceanologica Acta*, 5(1): 31–40.

Forja, J.M., Ortega, T., DelValls, T.A., Gómez-Parra, A., 2001. Influence of benthic regeneration on the biogeochemical cycle of CO₂ in littoral ecosystems. *Ciencias Marinas*, 27: 311–333.

Forja, J.M., Ortega, T., DelValls, T.A., Gómez-Parra, A., 2004. Benthic fluxes of inorganic carbon in shallow coastal ecosystems of the Iberian Peninsula. *Marine Chemistry*, 85: 141–156.

Fortunato, A.B., Oliveira, A., Baptista, A.M., 1999. On the effect of tidal flats on the hydrodynamics of the Tagus Estuary. *Oceanologica Acta*, 22(1): 31–44.

Fraga, F., 1981. Upwelling off the Galician coast, northwest Spain. In Richards, F.A. (Ed.), *Coastal Upwelling, Coastal and Estuarine Science*, AGU, Washington D.C., Vol.1, pp. 176–182.

Franco, V., Cabeçadas, G., Nogueira, M., 2006. Produtividade primária no estuário do Tejo e zona costeira adjacente. *1^a Conferência Lusófona sobre o Sistema Terra - CLUSTER*, Lisboa, Portugal, pp. Z02-P.

Frankignoulle, M., Borges, A.V., 2001a. European continental shelf as a significant sink for atmospheric carbon dioxide. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(3): 569–576.

Frankignoulle, M., Borges, A.V., 2001b. Direct and indirect pCO₂ measurements in a wide range of pCO₂ and salinity values. *Aquatic Geochemistry*, 7: 267–273.

Frankignoulle, M., Bourge, I., Wollast, R., 1996. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt). *Limnology and Oceanography*, 41: 365–369.

Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert, E., Théate, J.-M., 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. Science, 282: 434–436.

Fransson, A., Chierici, M., Anderson, L.G., 2004. Diurnal variability in the oceanic carbon dioxide system and oxygen in the Southern Ocean surface water. *Deep-Sea Research II*, 51: 2827–2839.

Freire, P., Andrade, C., 1999. Wind-induced sand transport in Tagus estuarine beaches. First results. *Aquatic Ecology*, 33: 225–233.

Frouin, R., Fiuza, A.F.G., Ambar, I., Boyd, T.J., 1990. Observations of a poleward surface current off the coasts of Portugal and Spain during winter. *Journal of Geophysical Research*, 95: 679–691.

Fuentes, J., Power, D.M., Canário, A.V.M., 2010. Parathyroid hormone-related proteinstanniocalcin antagonism in regulation of bicarbonate secretion and calcium precipitation in a marine fish intestine. *American Journal of Physiology - Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, 299: R150-R158. doi:10.1152/ajpregu.00378.2009

Gago, J., Gilcoto, M., Pérez, F.F., Ríos, A.F., 2003. Short-term variability of fCO₂ in seawater and air-sea CO₂ fluxes in a coastal upwelling system (Ría de Vigo, NW Spain). *Marine Chemistry*, 80: 247–264.

Gama, C., Dias, J., Ferreira, O., Taborda, R., 1994. Analysis of storm surge in Portugal, between June 1986 and May 1988. *Proceedings of Littoral 94* (Lisboa, Portugal), pp. 381–387.

Gameiro, G., Cartaxana, P., Cabrita, M.T., Brotas, V., 2004. Variability in chlorophyll and phytoplankton composition in an estuarine system. *Hydrobiologia*, 525: 1–13.

Gameiro, C., Cartaxana, P., Brotas, V., 2007. Environmental drivers of phytoplankton distribution and composition in Tagus Estuary, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 75(1): 21–34.

Gastona, T.F., Schlachera, T.A., Connolly, R.M., 2006. Flood discharges of a small river into open coastal waters: Plume traits and material fate. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 69: 4–9.

Gattuso, J.P., Frankignoulle, M., Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 29: 405–434.

Gattuso, J.-P., Frankignoulle, M., Smith, S.V., 1999. Measurement of community metabolism and significance in the coral reef CO₂ source-sink debate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96: 13017–13022.

Gazeau, F., Gentili, B., Smith, S.V., Frankignoulle, M., Gattuso, J.-P., 2004. The European coastal zone: characterization and first assessment of ecosystem metabolism. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(4): 673–694.

Gazeau, F., Borges, A.V., Barrón, C., Duarte, C.M., Iversen, N., Middelburg, J.J., Delille, B., Pizay, M.-D., Frankignoulle, M., Gattuso, J.-P., 2005. Net ecosystem metabolism in a micro-

tidal estuary (Randers Fjord, Denmark): evaluation of methods. *Marine Ecology Progress Series*, 301: 23–41.

Gazeau, F., Quiblier, C., Jansen, J.M., Gattuso, J.-P., Middelburg, J.J., Heip, C.H.R., 2007. Impact of elevated CO₂ on shellfish calcification. *Geophysical Research Letters*, 34(7): 603. doi:10.1029/2006GL028554.

Golden Software Inc., 2002. Surfer 8 – Contouring and 3D surface mapping for scientists and engineers. Golden Software Inc.

Golomb, D., Pennell, S., Ryan, D., Barry, E., Sweet, P., 2007. Ocean sequestration of carbon dioxide: modelling the deep ocean release of a dense emulsion of liquid CO₂-in-Water stabilized by pulverized limestone particles. *Environmental Science & Technology*, 41(13): 4698–4704.

Gonçalves, C., Brogueira, M.J., Cabeçadas, G., Ferronha, H., Cabeçadas, P., 2002. Nitrogen Forms in Tagus and Sado Coastal Waters Under Spring and Winter Conditions. *Littoral 2002*, The Changing Coast. EUROCOAST/EUCC, Porto, Portugal, pp. 387–389.

González-Dávila, M., Santana-Casiano, J.M., Dafner, E.V., 2003. Winter mesoscale variations of carbonate system parameters and estimates of CO₂ fluxes in the Gulf of Cadiz, northeast Atlantic Ocean (February 1998). *Journal of Geophysical Research*, 108(C11): 3344.

Goyet, C., Poisson, A., 1989. New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Research Part A*, 36: 1635–1654.

Grasshoff, K., Kremling K., Ehrhardt, M., 1999. *Methods of Seawater Analysis*. Third completely revised and extended edition. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Guérin, F., Abril, G., Serça, D., Delon, C., Richard, S., Delmas, R., Tremblay, A., Varfalvy, L., 2007. Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. *Journal of Marine Systems*, 66: 161–172.

Guinotte, J.M., Fabry, V.J., 2008. Ocean acidification and its potential effects on marine ecosystems. In *Year in Ecology and Conservation Biology 2008*. Ann. NY Acad. Sci. Oxford: blackwell publishing, pp. 320–342.

Guo, X., Cai, W-J., Zhai, W., Dai, M., Wang, Y., Chen, B., 2008. Seasonal variations in the inorganic carbon system in the Pearl River (Zhujiang) estuary. *Continental Shelf Research*, 28: 1424–1434.

Gypens, N., Lancelot, C., Borges, A.V., 2004. Carbon dynamics and CO₂ air-sea exchanges in the eutrophicated coastal waters of the Southern Bight of the North Sea: a modelling study. *Biogeosciences*, 1(2): 561–589.

Hammond, D.E., Giordani, P., Berelson, W.M., Poletti, R., 1999. Diagenesis of carbon and nutrients and benthic exchange in sediments of the northern Adriatic Sea. *Marine Chemistry*, 66: 53–79.

Hansson, I., 1973a. A new set of pH-scales and standard buffers for seawater. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 20: 479–491.

Hansson, I., 1973b. The determination of the dissociation constants of carbonic acid in synthetic sea water in the salinity range of 20–40‰ and temperature range of 5–3°C. *Acta Chemica Scandinavica*, 27: 931–944.

Hastie, T.J., Pregibon, D., 1993. Generalized linear models. In Chambers, J.M., Hastie, T.J. (Eds.), *Statistical Models in S*, Wadsworth & Brooks/Cole, pp. 195–247.

Haynes, R., Barton, E.D., 1990. A poleward flow along the Atlantic coast of the Iberian Peninsula. *Journal of Geophysical Research*, 95: 11425–11441.

Haynes, R., Barton, E.D., Pilling, I., 1993. Development, persistence, and variability of upwelling filaments off the Atlantic coast of the Iberian Peninsula. *Journal of Geophysical Research*, 98(22): 681–692.

Heip, C., Goosen, N.K., Herman, P.M.J., Kromkamp, J., Middelburg, J.J.K. Soetaert, K., 1995. Production and Consumption of Biological Particles in Temperate Tidal Estuaries. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 33: 1–149.

Hellings, L., Dehairs, F., Van Damme, S., Baeyens, W., 2001. Dissolved inorganic carbon in a highly polluted estuary (the Scheldt). *Limnology and Oceanography*, 46(6): 1406–1414.

Hendriks, I., Duarte, C., Álvarez, M., 2010. Vulnerability of marine biodiversity to ocean acidification: A meta-analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86(2): 157–164.

Hofmann, A.F., Soetaert, K., Middelburg, J.J., 2008. Nitrogen and carbon dynamics in the Scheldt estuary at the beginning of the 21st century - a modelling study. *Biogeosciences*, 5: 981–1006.

Hopkinson, C.S.J., Smith, E.M., 2005. Estuarine respiration: an overview of benthic, pelagic and whole system respiration. In del Giorgio, P.A., Williams, P.J.L. (Eds.), *Respiration in aquatic ecosystems*, Oxford University Press, Oxford, pp. 123–147.

Houghton, R.A., 2007. Balancing the global carbon budget. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35: 313–347.

Huertas, I.E., Navarro, G., Rodríguez-Gálvez, S., Lubián, L.M., 2006. Temporal patterns of carbon dioxide in relation to hydrological conditions and primary production in the northeastern shelf of the Gulf of Cadiz (SW Spain). *Deep-Sea Research II*, 53: 1344–1362.

Huertas, I.E., Ríos, A.F., García-Lafuente, J., Makaoui, A., Rodríguez-Gálvez, S., Sánchez-Román, A., Orbi, A.J., Ruíz, J., Pérez, F.F., 2009. Anthropogenic and natural CO₂ exchange through the Strait of Gibraltar. *Biogeosciences*, 6: 647–662.

Huthnance, J.M., 2009. North-East Atlantic margins. In Atkinson, L., Liu, K.K., Quiñones, R., Talaue-McManus, L., (Eds.), *Carbon and nutrient fluxes in continental margins: a global synthesis*, Springer (Global Change - The IGBP Series), Heidelberg, pp. 215–234.

INAG, 2010. On-line database. www.inag.pt

IPCC, 2007. Summary for Policymakers. In Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the

Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Jiang, L.-Q., Cai, W.-J., Wang, Y., 2008. A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marine-dominated estuaries. *Limnology and Oceanography*, 53(6): 2603–2515.

Johnson, H.K., 1999. Simple expressions for correcting wind speed data for elevation. *Coastal Engineering*, 36: 263–269.

Jones, J., Mulholland, P., 1998. Carbon dioxide variation in a hardwood forest stream: An integrative measure of whole catchment soil respiration. *Ecosystems*, 1: 189–196.

Jones, P.D., Jonsson, T., Wheeler, D., 1997. Extension of the North Atlantic oscillation using early instrumental pressure observations from Gibraltar and south-west Iceland. *International Journal of Climatology*, 17: 1433–1450.

Jouanneau, J.M., Garcia, C., Oliveira, A., Rodrigues, A., Dias, J.A., Weber, O., 1998. Dispersal and deposition of suspended sediment on the shelf off the Tagus and Sado estuaries, SW Portugal. *Progress in Oceanography*, 42: 233–257.

Kaul, L.W., Froelich Jr., P.N., 1984. Modelling estuarine nutrient geochemistry in a simple system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1417–1433.

Kemp, W.M., Smith, E.M., Marvin-DiPasquale, M., Boynton, W.R., 1997. Organic carbon balance and net ecosystem metabolism in Chesapeake Bay. *Marine Ecology Progress Series*, 150: 229–248.

Ketchum, B.H., 1983. Estuaries and Enclosed Seas. Amesterdam, Elsevier, 500p.

Khoo, K.H., Ramette, R.W., Culberson, C.H., Bates, R.G., 1977. Determination of hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40 degree C: Standard potentials at salinities from 20 to 45 promille. *Analytical Chemistry*, 49(1): 29–34.

Kleypas, J.A., Feely, R.A., Fabry, V.J., Langdon, C., Sabine, C.L., Robbins, L.L., 2006. *Impacts of ocean acidification on coral reefs and other marine calcifiers a guide for future research: a report of a workshop*, University Corporation for Atmospheric Research, California State University, University of Miami.

Kliem, N., Pietrzak, J.D., 1999. On the pressure gradient error in sigma coordinate ocean models: A comparison with a laboratory experiment. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 104(C12): 29781–29799.

Knorr, W., 2009. Is the air borne fraction of anthropogenic CO₂ emissions increasing? *Geophysical Research Letters*, 36: 21710.

Koertzinger, A., 2003. A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon river plume. *Geophysical Research Letters*, 30(24): 2287. doi:10.1029/2003GL018841.

Kremer, J.N., Reischauer, A., D'Avanzo, C., 2003. Estuary-specific variation in the airwater gas exchange coefficient for oxygen. *Estuaries*, 26: 829–836.

Kühn, W., Pätsch, J., Thomas, H., Borges, A.V., Schiettecatte, L.-S., Bozec, Y., Prowe, A.E.F., 2010. Nitrogen and carbon cycling in the North Sea and exchange with the North

Atlantic – A model study, Part II: Carbon budget and fluxes. *Continental Shelf Research*, 30: 1701–1716.

Kumar, M.D., Naqvi, S.W.A., George, M.D., Jayakumar, D.A., 1996. A sink for atmospheric carbon dioxide in the northeast Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 101(C8): 18121–18125.

Kurihara, H., Asai, T., Kato, S., Ishimatsu, A., 2009. Effects of elevated pCO₂ on early development in the mussel Mytilus galloprovincialis. *Aquatic Biology*, 4: 225–233.

Laherrere, J., 2007. Uncertainty of data and forecasts for fossil fuels. Universidad de Castilla-La Mancha. Espanha, 63p.

Lavin, A., Díaz del Rio, G., Casas, G., Cabanas, J.M., 2000. Afloramiento en el noroeste de la Península Ibérica. Índices de afloramiento para el punto 43°N, 11°O, Periodo 1990-1999 (Upwelling in the NW of the Iberian Peninsula. Upwelling indexes at 43°N, 11°W, between 1990–1999), Instituto Español de Oceanografia, Madrid, 25p.

Le Quéré, C., Raupach, M.R., Canadell, J.G., Marland, G., *et al.*, 2009. Trens in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nature Geoscience*, 2: 831–836.

Lee, K., Millero, F.J., Campbell, D.M., 1996. The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Marine Chemistry*, 55(3-4): 233–245.

Lemos, R., Pires, H., 2004. The upwelling regime off the west Portuguese coast, 1941-2000. *International Journal of Climatology*, 24: 511–524. doi:10.1002/joc.1009.

Lemos, R.T., Sansó, B., 2006. Spatio-temporal variability of ocean temperature in the Portugal Current System. *Journal of Geophysical Research*, 111: C04010. doi:10.1029/2005JC003051.

Lewis, E., Wallace, D.W.R., 1998. *Program developed for CO₂ system calculations*. ORNL/CDIAC-105. Oak Ridge National Laboratory.

Liss, P.S., Merlivat, L., 1986. Air-sea exchanges rates: introduction and synthesis. In Buat-Ménard, P. (Ed.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, NATO ASI series, Reidel, Utrecht, pp. 113–128.

Loder, T.C., Reichard, R.P., 1981. The dynamics of conservative mixing in estuaries. *Estuaries*, 1: 64–69.

Loosanoff, V.L., Tommers, F.D., 1947. Effect of Low pH Upon Rate of Water Pumping of Oysters, Ostrea Virginica. *Anatomical Record*, 99(4): 668–669.

Lorenzen, C.J., 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 13: 223–227.

Lohrenz, S.E., Cai, W.-J., 2006. Satellite ocean color assessment of air–sea fluxes of CO₂ in a river-dominated coastal margin. *Geophysical Research Letters*, 33: L01601. doi:10.1029/2005GL023942.

Lohrenz, S.E., Fahnenstiel, G.L., Redalje, D.G., Lang, G.A., Dagg, M.J., Whitledge, T.E., Dortch, Q., 1999. Nutrients, irradiance, and mixing as factors regulating primary production in

coastal waters impacted by the Mississippi River plume. *Continental Shelf Research*, 19: 1113–1141.

Lueker, T.J., Dickson, A.G., Keeling, C.D., 2000. Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity and equations for K1 and K2: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70: 105–119.

Lyard, F., Lefevre, F., Letellier, T., Francis, O., 2006. Modelling the global ocean tides: modern insights from FES2004. *Ocean Dynamics*, 56(5–6): 394–415.

Lyman, J., 1957. *Buffer mechanism of sea water*. PhD thesis. University of California, Los Angeles.

Magalhães, C.M., Bordalo, A.A., Wiebe, W.J., 2002. Temporal and spatial patterns of intertidal sediment-water nutrient and oxygen fluxes in the Douro River estuary, Portugal. *Marine Ecology Progress Series*, 233: 55–71.

MARETEC, 2001. Tagus estuary. Hydrodynamics on the inlet and adjacent platform. http://www.maretec.mohid.com/Estuarios/Inicio/introducao.htm

Marino, R., Howarth, R.W., 1993. Atmospheric oxygen exchange in the Hudson river: Dome measurements and comparison with other natural waters. *Estuaries*, 16: 433–445.

Martins, F., Leitão, P., Silva, A., Neves, R., 2001. 3D modelling of the Sado Estuary using a new generic vertical discretization approach. *Oceanologica Acta*, 24(1): 51–62.

Matear, R.J., Hirst, A.C., 1999. Climate change feed back on the future oceanic CO₂ uptake. *Tellus*, 51B: 722–733.

Matear, R.J., Wang, Y.-P., Lenton, A., 2010. Land and ocean nutrient and carbon cycle interactions. *Environmental Sustainability*, 2: 1–6.

Mateus, M., 2006. A process-oriented biogeochemical model for marine ecosystems: development, numerical study, and application. PhD Thesis, Instituto Superior Técnico. Lisbon, Portugal, 252p.

Mateus, M., Neves, R., 2008. Evaluating light and nutrient limitation in the Tagus estuary using a process-oriented ecological model. *Journal of Marine Engineering and Technology*, A12: 43–54.

McGregor H.V., Dima, M., Fischer, H.W., Mulitza, S., 2007. Rapid 20th-Century Increase in Coastal Upwelling off Northwest Africa. *Science*, 315: 637–639.

Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18: 897–907.

Merico, A., Tyrrell, T., Brown, C.W., Groom, S.B., Miller, P.I., 2003. Analysis of satellite imagery for *Emiliania huxleyi* blooms in the Bering Sea before 1997. *Geophysical Research Letters*, 30: 1337. doi:10.1029/2002GL016648.

Michaelidis, B., Ouzounis, C., Paleras, A., Portner, H.O., 2005. Effects of long-term moderate hypercapnia on acid-base balance and growth rate in marine mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Ecology Progress Series*, 293: 109–118.

Miller, A.W., Reynolds, A.C., Sobrino, C., Riedel, G.F., 2009. Shellfish Face Uncertain Future in High CO₂ World: Influence of Acidification on Oyster Larvae Calcification and Growth in Estuaries. *PLoS ONE*, 4:e5661. doi: 10.1371/journal.pone.0005661.

Millero, F.J., 1979. The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1651–1661.

Millero, F.J., 1982. The thermodynamics of seawater. Part I. The PVT properties. *Ocean Science and Engineering*, 7: 403–460.

Millero, F.J., 1986. The pH of estuarine waters. *Limnology and Oceanography*, 31: 839–847.

Millero, F.J., 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 661–667.

Millero, F.J., 2001. Physical Chemistry of Natural Waters. Wiley-Interscience, NY.

Millero, F.J., Poisson, A., 1981. International one-atmosphere equation of state of seawater. *Deep-Sea Research Part A*, 28: 625–629.

Millero, F.J., Plese, T., Fernandez, M., 1988. The dissociation of hydrogen sulphide in seawater. *Limnolology and Oceanography*, 33: 269–274.

Millero, F.J., Lee, K., Roche, M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry*, 60: 111–130.

Millero, F.J., Graham, T.B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierrot, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in sea water as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100: 80–94.

Moita, M., Oliveira, P., Mendes, J., Palma, A., 2003. Distribution of chlorophyll a and gymnodinium catenatum associated with coastal upwelling plumes off central Portugal. *Acta Oceanologica - International Journal of Ecology*, 23: S125–S132.

Mojica Prieto, F.J., Millero, F.J., 2002. The values of pK1+pK2 for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2529–2540.

Morris, A.W., Riley, J.P., 1966. The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratio in seawater. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 13: 699–705.

Morris, A.W., Allen, J.I., Howland, R.J.M., Wood, R.G., 1995. The estuary plume zonesource or sink for land-derived nutrient discharges. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 40: 387–402.

Morse, J.W., Mucci, A., Millero, F.J., 1980. The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35%. salinity at 25°C and atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 85–94. doi: 10.1016/0016-7037(80)90178-7.

Mucci, A., 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 283: 781–799.

Neal, C., House, W.A., Jarvie, H.P., Eatherall, A., 1998. The significance of dissolved carbon dioxide in major lowland rivers entering the North Sea. *Science of the Total Environment*, 210–211: 187–203.

Nogueira, M., Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., 2010. Carbon changes in Tagus Estuary due to water quality improvement. *II Seminário Ibérico IGBP – Mudança Global "Mudança Global na Península Ibérica. Uma Visão Integrada*", Lisbon, Portugal, pp. 111.

O'Connor, D.J., Dobbins, W.E., 1958. Mechanism of reaeration in natural streams. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 123: 641–684.

Odum, H.T., Hoskin, C.M., 1958. Comparative studies of the metabolism of Texas Bays. *Publications of the Institute of Marine Science of the University of Texas*, 5: 16–46.

Odum, H.T., Wilson, R., 1962. Further studies on the reaeration and metabolism of Texas Bays. *Publications of the Institute of Marine Science of the University of Texas*, 8: 23–55.

Oliveira, A.P., 1999. *PROTALK - Potentiometric titRation for determination of Total ALKalinity*. Relatório IPIMAR, 45p.

Oliveira, R., 2000. Fitoplâncton. In *Qualidade ambiental dos estuários do Tejo e Sado*. Relatório IPIMAR, Protocolo DGA/IPIMAR, pp. 8–9.

Oliveira, R., 2003. Fitoplâncton. Estuário do Tejo. In *Caracterização Ecológica dos sistemas estuarinos Tejo e Sado e zona costeira adjacente*. Relatório IPIMAR, Protocolo IA/IPIMAR, pp. 31–35.

Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., 2011. Processes underlying CO₂ tidal variability in Tagus estuary (Portugal). *Ciencias Marinas*, no prelo.

Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., Nogueira, M., Ferronha, H., 2001. CO₂ fluxes in Sado Estuary during an exceptional phytoplankton bloom in winter. *Seminário "Challenges of a Changing Earth"*, Amesterdão, Holanda, pp. 302.

Oliveira, P., Peliz, Á., Dubert, J., Rosa, P., Santos, A., 2004. Winter geosthrophic currents and eddies in the western Iberia coastal transition zone. *Deep-Sea Research*, 51: 367–381.

Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., Nogueira, M., 2006a. Fluxos de CO₂ na interface ar-água ao largo da costa Algarvia. *1^a Conferência Lusófona sobre o Sistema Terra - CLUSTER*, Lisboa, Portugal, pp. 006-O.

Oliveira, A.P., Nogueira, M., Cabeçadas, G., 2006b. CO₂ variations in surface adjacent coastal waters to Tagus Estuary (Portugal). *Ciencias Marinas*, 32(2B): 401–411.

Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., Nogueira, M., 2008. Phytoplankton and CO₂ emisions in Tagus and Sado coastal waters. *Conference "Climate Change Impacts on South-European Coastal Ecosystems"*. FCUL, Lisbon, Portugal, pp. 38.

Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., Nogueira, M., 2009a. CO₂ air-sea fluxes across the Portuguese estuaries Tagus and Sado. *EGU - European Geosciences Union General Assembly* 2009, Viena, Áustria. Vol. 11, EGU2009-12335.

Oliveira, P., Nolasco, R., Dubert, J., Moita, T., Peliz, Á., 2009b. Surface temperature, chlorophyll and advection patterns during a summer upwelling event off central Portugal. *Continental Shelf Research*, 29(5–6): 759–774.

Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., Pilar-Fonseca, T., 2011. Iberia coastal ocean in the CO₂ sink/source context: Portugal case study. *Journal of Coastal Research*, no prelo.

Oliveira, A.P., Pilar-Fonseca, T., Cabeçadas, G., Tidal and seasonal variability of CO₂ in a mid latitude estuarine system (Tagus estuary, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, in submitted.

Oliveira, A.P., Cabeçadas, G., Mateus, M.D., The inorganic carbon system distributions and CO₂ fluxes in one of the largest Western European estuaries, the Tagus (Portugal). *Continental Shelf Research*, submitted.

Oliveira, A.P., Mateus, M.D., Cabeçadas, G., Neves, R., CO₂ dynamics in Tagus estuary plume (SW Portugal) in winter: a combined approach of field measurements and modelling simulation, *Journal of Marine Systems*, submitted.

Orr, J.C., Fabry, V.J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S.C., Feely, R.A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R.M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R.G., Plattner, G.-K., Rodgers, K.B., Sabine, C.L., Sarmiento, J.L., Schlitzer, R., Slater, R.D., Totterdell, I.J., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y., Yool, A., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059): 681.

Ortega, T., Ponce, R., Forja, J., Gómez-Parra, A., 2005. Fluxes of dissolved inorganic carbon in three estuarine systems of the Cantabrian Sea (north of Spain). *Journal of Marine Systems*, 53: 125–142.

Peliz, A., Rosa, T.L., Santos, A.M.P., Pissarra, J.L., 2002. Fronts, jets, and counter-flows in the Western Iberian upwelling system. *Journal of Marine Systems*, 35: 61–77.

Peliz, A., Dubert, J., Santos, A.M.P., Oliveira, P.B., Le Cann, B., 2005. Winter upper ocean circulation in the Western Iberia Basin – Fronts, Eddies and Poleward Flows: an overview. *Deep-Sea Research I*, 52: 621–646.

Pereira, P., Caçador, I., Vale, C., Caetano, M., Costa, A.L., 2007. Decomposition of belowground litter and metal dynamics in salt marshes (Tagus Estuary, Portugal). *Science of the Total Environment*, 380(1–3): 93–101.

Pérez, F.F., Boscolo, R., 2010. *Clima em Espanha: passado, presente e futuro*. Relatório do CLIVAR (CLImate VARiability), Espanha.

Pérez, F.F., Ríos, A., Rosón, G., 1999. Sea surface carbon dioxide off the Iberian Peninsula (North Eastern Atlantic Ocean). *Journal of Marine Systems*, 19: 27–46.

Pingree, R.D., Le Cann, B., 1990. Structure, strength and seasonality of the slope currents in the Bay of Biscay region. *Journal* of the *Marine* Biological *Association of the UK*, 70: 857–885.

R Development Core Team, 2009. *R: A language and environment for statistical computing*. Viena, Austria. R Foundation for Statistical Computing. ISBN 3-900051-07-0. URL: http://www.r-project.org

Rabouille, C., Mackenzie, F.T., Ver, L.M., 2001. Influence of the human perturbation on carbon, nitrogen, and oxygen biogeochemical cycles in the global coastal ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3615–3639.

Range, P., Chícharo, M.A., Ben-Hamadou, R., Piló, D., Matias, D., Joaquim, S., Oliveira, A.P., Chícharo, L., 2011. Calcification, growth and mortality of juvenile clams Ruditapes decussatus under increased pCO₂ and reduced pH: variable responses to ocean acidification at local scales?. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*.

Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C., Watson, A., 2005. *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*, Policy Document, The Royal Society, London.

Raymond, P.A., Cole, J.J., 2001. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity. *Estuaries*, 24: 312–317.

Raymond, P.A., Bauer, J.E., Cole, J.J., 2000. Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York river estuary. *Limnology and Oceanography*, 45: 1707–1717.

Regnier, P., Steefel, C.I., 1999. A high resolution estimate of the inorganic nitrogen flux from the Scheldt estuary to the coastal North Sea during a nitrogen-limited algal bloom, spring 1995. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1359–1374.

Relvas, P., Barton, E., Dubert, J., Oliveira, P., Peliz, Á., da Silva, J., Santos, A., 2007. Physical oceanography of the western Iberia, ecosystem: Latest views and challenges, *Progress in Oceanography*, 74: 149–173.

Relvas, P., Luís, J., Santos A.M.P., 2009. Importance of the mesoscale in the decadal changes observed in the northern Canary upwelling system. *Geophysical Research Letters*, 36: L22601. doi:10.1029/2009GL040504, 2009.

Ribeiro, A.C., Peliz, A., Santos, A.M.P., 2005. A study of the response of chlorophyll-a biomass to a winter upwelling event off Western Iberia using SeaWiFS and in situ data. *Journal of Marine Systems*, 53: 87–107.

Richey, J.E., Melack, J.M., Aufdenkampe, A.K., Ballester, V.M., Hess, L.L., 2002. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature*, 416: 617–620.

Riebesell, U., 2004. Effects of CO₂ enrichment on marine phytoplankton. *Journal of Oceanography*, 60: 19–729.

Riley, J.P., 1965. The occurrence of anomalously high fluoride concentrations in the North Atlantic. *Deep-Sea Research*, 12: 219–220.

Robbins, L.L., Hansen, M.E., Kleypas, J.A., Meylan, S.C., 2010. CO2calc: a user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Mac OS X, and iOS (iPhone). U.S. Geological Survey Open-File Report, 1280: 1–17.

Roy, R.N., Roy, L.N., Lawson, M., Vogel, K.M., Porter-Moore, C., Davis, W., Millero, F.J., Campbell, D.M., 1993. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities

5 to 45 and temperatures 0 to 45 8C. *Marine Chemistry*, 44: 249–259. (1994. Erratum. *Marine Chemistry*, 45: 337; 1996. Erratum. *Marine Chemistry*, 52: 183).

Royal Society, 2005. *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*. Policy Document 12/05, The Royal Society.

Salisbury, J., Vandemark, D., Hunt, C., Campbell, J., Jonsson, B., Mahadevan, A., McGillis, W., Xue, H., 2009. Episodic riverine influence on surface DIC in the coastal Gulf of Maine. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 82: 108–118.

Sanders, R., Jickells, T., Mills, D., 2001. Nutrients and chlorophyll at two sites in the Thames plume and southern North Sea. *Journal of Sea Research*, 46: 13–28.

Santana-Casiano, J.M., González-Dávila, M., Laglera, L.M., 2002. The carbon dioxide system in the Strait of Gilbraltar. *Deep-Sea Research II*, 49: 4145–4161.

Santer, B.D., Taylor, K.E., Wigley, T.M.L., Johns, T.C., Jones, P.D., Karoly, D.J., Mitchell, J.F.B., Oort, A.H., Penner, J.E., Ramaswamy, V., Schwarzkopf, M.D., Stouffer, R.J., Tett, S., 1996. A search for human influences on the thermal structure of the atmosphere. *Nature*, 382: 39–46.

Santos, F.D., Forbes, K., Moita, R., 2002. *Climate change in Portugal*. Scenarios, Impacts and Adaptation Measures – SIAM Project, Gradiva, Lisbon, Portugal, 454p.

Santos, A.M.P., Peliz, Á., Dubert, J., Oliveira, P.B., Angélico, M.M., Ré, P., 2004. Impact of a winter upwelling event on the distribution and transport of sardine (Sardina pilchardus) eggs and larvae off Western Iberia: a retention mechanism. *Continental Shelf Research*, 24(2): 149–165.

Santos A.M.P., Kazmin, A.S., Peliz, Á., 2005. Decadal changes in the Canary upwelling system as revealed by satellite observations: their impact on productivity. *Journal of Marine Research*, 63(2): 359–379.

Santos, A.M.P., Chícharo, A., Dos Santos, A., Moita, T., Peliz, A., Ré, P., 2007. Retrospective analysis and process studies in the western Iberia upwelling ecosystem: contributions to GLOBEC. *Progress in Oceanography*, 74(2–3): 192–209.

Saraiva, S., Pina, P., Martins, F., Santos, M., Braunschweig, F., Neves, R., 2007. Modelling the influence of nutrient loads on Portuguese estuaries. *Hydrobiologia*, 587: 5–18.

Sarmiento, J.L., Hughes, T.M.C., Stouffer, R.J., Manabe, S., 1998. Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming. *Nature*, 393 (6682): 245–249.

Sebastião, P., Soares, C., Alvarez, E., 2008. 44 years hindcast of sea level in the Atlantic Coast of Europe. *Coastal Engineering*, 55: 843–848.

Serôdio, J., Catarino, F., 2000. Modelling the primary productivity of intertidal microphytobenthos: Time scales of variability and effects of migratory rhythms. *Marine Ecology Progress Series*, 192: 13–30.

Schiettecatte, L.S., Gazeau, F., van der Zee, C., Brion, N., Borges, A.V., 2006. Time series of the partial pressure of carbon dioxide (2001–2004) and preliminary inorganic carbon budget

in the Scheldt plume (Belgian coastal waters). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(6): 1–16. doi:10.1029/2005GC001161.

Smyth, T.J., Tyrrell, T., Tarrant, B., 2004. Time series of coccolithophore activity in the Barents Sea, from twenty years of satellite imagery. *Geophysical Research Letters*, 31: L11302. doi:10.1029/2004GL019735.

SNIRH, 2010. Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos: http://snhir.pt

Snyder, M.A., Sloan, L.C., Diffenbaugh, N.S., Bell, J.L., 2003. Future climate change and upwelling in the California Current. *Geophysical Research Letters*, 30(15): 1823. doi:10.1029/2003GL017647.

Sokolov, A.P., Kicklighter, D.W., Melillo, J.M., Felzer, B.S., Schlosser, C.A., Cronin, T.W., 2008. Consequences of considering carbon–nitrogen interactions on the feedbacks between climate and the terrestrial carbon cycle. *Journal of Climate*, 21: 3776–3796.

Statsoft Inc., 2001. STATISTICA (data analysis software system) for Windows, version 6.0. URL: http://www.statsoft.com

Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W., Sutherland, S.C., 1993. Seasonal variation of CO₂ in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4): 843–878.

Takahashi, T., Sutherland, S.C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Sabine, C., Olafsson, J., Nojiri, Y., 2002. Global sea–air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Research II*, 49(9–10): 1601–1622.

Takahashi, T., Sutherland, S.C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D.W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D.C.E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzingerm, A., Steinhoffm, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N.R., de Baar, H.J.W., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep-Sea Research II*, 56: 554–577.

Talmage, S.C., Gobler, C.J., 2009. The effects of elevated carbon dioxide concentrations on the metamorphosis, size, and survival of larval hard clams (*Mercenaria mercenaria*), bay scallops (*Argopecten irradians*), and Eastern oysters (*Crassostrea virginica*). *Limnology and Oceanography*, 54(6): 2072–2080.

Tans, P.P., 2009. An accounting of the observed increase in oceanic and atmospheric CO₂ and an outlook for the future. *Oceanography*, 22(4): 26–35.

Tans, P.P., Fung, I.Y., Takahashi, T., 1990. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, 247: 1431–1438.

Tett, S.F.B., Stott, P.A., Allen, M.R., Ingram, W.J., Mitchell, J.F.B., 1999. Causes of twentieth-century temperature change near the Earth's surface. *Nature*, 399: 569–572. doi:10.1038/21164.

Thomas, H., Schiettecatte, L.-S., Suykens, K., Koné, Y.J.M., Shadwick, E.H., Prowe, A.E.F., Bozec, Y., de Baar, H.J.W., Borges, A.V., 2009. Enhanced ocean carbon storage from anaerobic alkalinity generation in coastal sediments. *Biogeosciences*, 6: 267–274.

Tyrrell T., Merico A., 2004. Emiliania huxleyi: bloom observations and the conditions that induce them. In Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores. From molecular Processes to global Impact*. Springer, pp. 75–97.

Uppström, L.R., 1974. Boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, 21: 161–162.

Valente, A.S., da Silva, J.C.B., 2009. On the observability of the fortnightly cycle of the Tagus estuary turbid plume using MODIS ocean colour images. *Journal of Marine Systems*, 75: 131–137.

Vaz, N., Dias, J.M., Leitão, P.C., Martins, W., 2005. Horizontal patterns of water temperature and salinity in an estuarine tidal channel: Ria de Aveiro. *Ocean Dynamics*, 55(5-6): 416–429.

Vaz, N., Dias, J.M., Leitão, P.C., Nolasco, R., 2007a. Application of the Mohid-2D model to a mesotidal temperate coastal lagoon. *Computers & Geosciences*, 33(9): 1204–1209.

Vaz, N., Leitão, P.C., Dias, J.M., 2007b. Channel-ocean Exchange driven by tides and river flow: Espinheiro Channel (Portugal). *Journal of Coastal Research*, SI 50 (Proceedings of the 9th International Coastal Symposium): 1000–1004.

Vieira, M., Bordalo, A.A., 2000. The Douro estuary (Portugal): a mesotidal salt wedge. *Oceanologica Acta*, 23: 585–594.

Vincent, S., Caltagirone, J-P., 1999. Efficient solving method for unsteady incompressible interfacial flow problems. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 30(6): 795–811.

Walsh, J.J., 1988. On the nature of continental shelves. Elsevier, New York, 520p.

Wang, Y.-P., Houlton, B.Z., 2009. Nitrogen constraints on terrestrial carbon uptake: implications for the global carbon-climate feedback. *Geophysical Research Letters*, 36: L24403.

Wang, Z.A., Cai, W.-J., Wang, Y., Ji, H., 2005. The southeastern continental shelf of the United States as an atmospheric CO₂ source and an exporter of inorganic carbon to the ocean. *Continental Shelf Research*, 25: 1917–1941.

Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97: 7373–7382.

Wanninkhof, R., Mulholland, P.J., Elwood, J.W., 1990. Gas exchange rates for a first order stream determined with deliberate and natural tracers. *Water Resources Research*, 26: 1621–1630.

Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2: 203–215.

Widdicombe, S., Spicer, J.I., 2008. Predicting the impact of ocean acidification on benthic biodiversity: What can animal physiology tell us? *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 366(1–2): 187–197.

Wilson, R.W., Millero, F.J., Taylor J.R., Walsh, P.J., Christensen, V., Jennings, S., Grosell, M., 2009. Contribution of Fish to the Marine Inorganic Carbon Cycle. *Science*, 323(5912): 359–362. doi: 10.1126/science.1157972.

Woolf, D.K., Thorpe, S.A., 1991. Bubbles and the air-sea exchange of gases in near saturation conditions. *Journal of Marine Research*, 34: 435–466.

Wooster, W.S., Bakun, A., McLain, D.R., 1976. The seasonal upwelling cycle along the eastern boundary of the North Atlantic. *Journal of Marine Research*, 34(2): 131–141.

Yao, W., Millero, F.J., 1995. The chemistry of the anoxic waters in the Framvaren Fjord, Norway. *Aquatic Geochemistry*, 1(1): 53–88. doi: 10.1007/BF01025231.

Yates, K.K., Dufore, C., Smiley, N., Jackson, C., Halley, R.B., 2007. Diurnal variation of oxygen and carbonate system parameters in Tampa Bay and Florida Bay. *Marine Chemistry*, 104: 110–124.

Zappa, C.J., Raymond, P.A., Terray, E.A., McGillis, W.R., 2003. Variation in surface turbulence and the gas transfer velocity over a tidal cycle in a macro-tidal estuary. *Estuaries*, 26: 1401–1415.

Zappa, C.J., McGillis, W.R., Raymond, P.A., Edson, J.B., Hinsta, E.J., Zemmelink, H.J., Dacey, J.W.H., Ho, D.T., 2007. Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems. *Geophysical Research Letters*, 34: L10601. doi: 1029/2006GL028790.

Zhai, W., Dai, M., 2009. On the seasonal variation of air-sea CO₂ fluxes in the outer Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. *Marine Chemistry*, 117: 2–10.

Anexo A: algoritmos

A.1 Coeficiente de solubilidade

O coeficiente de solubilidade do CO_2 (K₀ / mol kg⁻¹ atm⁻¹), ou coeficiente de solubilidade da lei de Henry, função da temperatura (*T*) e salinidade (*S*), é determinado através da seguinte relação empírica (Weiss, 1974):

$$K_0 = \exp\left[A + \frac{B}{T_a} + C \cdot \ln(T_a) + D \cdot T_a + E \cdot T_a^2\right]$$
(A.1)

sendo T_a a temperatura absoluta (T_a (K) = T (°C) + 273.15) e os parâmetros A, B, C, D e E definidos, respectivamente, por:

$$A = -167.81077 + 0.023517 \cdot S \tag{A.2}$$

$$B = 9345.17$$
 (A.3)

$$C = 23.3585$$
 (A.4)

$$D = -2.3656 \times 10^{-4} \cdot S \tag{A.5}$$

$$E = 4.7036 \times 10^{-7} \cdot S \tag{A.6}$$

A.2 Constantes de dissociação

As constantes de dissociação (K_i / mol kg⁻¹) utilizadas no cálculo das concentrações das espécies intervenientes no sistema de CO₂ são definidas em função da temperatura e salinidade (*T*,*S*), e da pressão (P) através da expressão:

$$K_i = K_i(T, S) + K_i^P \tag{A.7}$$

As expressões das constantes de dissociação definidas em função da temperatura e salinidade ($K_i(T,S)$) estão descriminadas por espécie e autor nas Tabelas A.1, A.2, A.3 e A.4. O efeito da pressão nas constantes de dissociação (K_i^P) é dado por (Millero, 1979):

$$\ln \frac{K_i^P}{K_i^0} = -\left(\frac{\Delta V_i}{R \cdot T_a}\right) \cdot P + \left(\frac{0.5 \cdot \Delta k_i}{R \cdot T_a}\right) \cdot P^2$$
(A.8)

onde K_i^0 é a constante de dissociação à pressão zero (P = 1 atm = 1.01325 bar), P é a pressão (bar), T_a é a temperatura absoluta (K), ΔV_i e Δk_i são, respectivamente, o volume molal e a compressibilidade para as reacções de dissociação ou associação, e R é a constante dos gases perfeitos (R = 83.144 bar cm³ mol⁻¹ K⁻¹). Os valores de ΔV_i e Δk_i podem ser expressos, para uma salinidade de 35, através das seguintes relações empíricas:

$$\Delta V_i = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 T^2 \tag{A.9}$$

$$\Delta k_i = b_0 + b_1 \cdot T + b_2 T^2 \tag{A.10}$$

onde os coeficientes a e b são específicos de cada espécie (Tabela A.5).

A concentração total dos constituintes da água do mar é expressa em função da clorinidade (Dickson *et al.*, 2007). Na Tabela A.6 encontram-se as expressões utilizadas no cálculo da concentração total (mol kg⁻¹) de borato (B_T), sulfato (S_T), fluoreto (F_T), e cálcio (Ca^{2+}).
Tabela A.1 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg⁻¹) do ião bicarbonato (HCO₃⁻) (K₁). As expressões, definidas por diferentes autores, são função da temperatura e salinidade (*T*, *S*), e da pressão (P). O termo T_a representa a temperatura absoluta (K).

Espécie	Escala Constante de dissociação pH						
	SWS	$pK_1(T,S) = \frac{851.4}{T_a} + 3.237 - 0.0106 \cdot S + 0.000105 \cdot S^2$					
	Total	$pK_1(T,S) = \frac{3633.86}{T_a} - 61.2172 + 9.6777 \cdot \ln(T_a) - 0.011555 \cdot S + 0.0001152 \cdot S^2$					
	SWS	$pK_1(T,S) = \frac{812.27}{T_a} + 3.356 - 0.00171 \cdot S \cdot \ln(T_a) + 0.000091 \cdot S^2$					
HCO ₃	Total	$\frac{\ln K_1(T,S)}{(1-0.001005 \cdot S)} = 2.836558 - \frac{2307.1266}{T_a} - 1.5529413 \cdot \ln(T_a) + \left(-0.20760841 - \frac{4.0484}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} + 0.08468345 \cdot S - 0.00654208 \cdot S^{3/2}$					
	SWS + $\left(-0.138681 - \frac{9.33291}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} + 0.0726483 \cdot S - 0.00574938 \cdot S^{3/2}$						
	Total	$\frac{\ln K_1(T,S)}{(1-0.001005 \cdot S)} = 290.9097 - \frac{14554.21}{T_a} - 45.0575 \cdot \ln(T_a) - 0.00258768 \cdot S^2 + + \left(-228.39774 + \frac{9714.36839}{T_a} + 34.485796 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot S^{1/2} + + \left(54.20871 - \frac{2310.48919}{T_a} - 8.19516 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot S + + \left(-3.969101 + \frac{170.22169}{T_a} + 0.603627 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot S^{3/2}$	5				
	NBS	$pK_{1}(T,S) = \frac{3404.71}{T_{a}} + 0.032786 \cdot T - 14.8435 + (0.0021487 \cdot S - 0.071692 \cdot S^{1/2}) \cdot \left(\frac{200.1}{T_{a}} + 0.322\right)$					
	SWS	$pK_{1}(T,S) = -126.34048 + \frac{6320.813}{T_{a}} + 13.4191 \cdot S^{1/2} + 0.0331 \cdot S - 0.0000533 \cdot S^{2} - \frac{530.123 \cdot S^{1/2} + 6.103 \cdot S}{T_{a}} + (19.568227 - 2.0695 \cdot S^{1/2}) \cdot \ln(T_{a})$	7				

* (1) Hansson (1973b) e refeito por Dickson e Millero (1987); (2) Mehrbach *et al.* (1973) e refeito por Lueker *et al.* (2000); (3) Goyet e Poisson (1989); (4) Roy *et al.* (1993); (5) Millero (1995); (6) Cai e Wang (1998); (7) Millero *et al.* (2006)

Tabela A.2 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg⁻¹) do ião carbonato (CO₃²⁻) (K₂). As expressões, definidas por diferentes autores, são função da temperatura e salinidade (*T*, *S*), e da pressão (P). O termo T_a representa a temperatura absoluta (K).

Espécie	Escala pH	Constante de dissociação					
	SWS	$pK_{2}(T,S) = \frac{-3885.4}{T_{a}} + 125.844 - 18.141 \cdot \ln(T_{a}) - 0.0192 \cdot S + 0.000132 \cdot S^{2}$					
	Total	$pK_2(T,S) = \frac{471.78}{T_a} + 25.929 - 3.16967 \cdot \ln(T_a) - 0.01781 \cdot S + 0.0001122 \cdot S^2$	2				
	SWS	$pK_2(T,S) = \frac{1450.87}{T_a} + 4.604 - 0.00385 \cdot S \cdot \ln(T_a) + 0.000182 \cdot S^2$					
<i>CO</i> ₃ ^{2–}	Total	$\frac{\ln K_2(T,S)}{(1-0.001005 \cdot S)} = -9.226508 - \frac{3351.6106}{T_a} - 0.2005743 \cdot \ln(T_a) + \left(-0.106901773 - \frac{23.9722}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} + 0.1130822 \cdot S - 0.00846934 \cdot S^{3/2}$					
	SWS	$\ln K_{2}(T,S) = -0.84226 - \frac{3741.1288}{T_{a}} - 1.437139 \cdot \ln(T_{a}) + \left(-0.128417 - \frac{24.41239}{T_{a}}\right) \cdot S^{1/2} + 0.1195308 \cdot S - 0.0091284 \cdot S^{3/2}$	5				
	Total	$\frac{\ln K_1(T,S)}{(1-0.001005 \cdot S)} = 207.6548 - \frac{11843.79}{T_a} - 33.6485 \cdot \ln(T_a) - 0.00613142 \cdot S^2 + + \left(-167.69908 + \frac{6551.35253}{T_a} + 25.928788 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot S^{1/2} + + \left(39.75854 - \frac{1566.13883}{T_a} - 6.171951 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot S + + \left(-2.892532 + \frac{116.270079}{T_a} + 0.45788501 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot S^{3/2}$	5				
	NBS	$pK_2(T,S) = \frac{2902.39}{T_a} + 0.02379 \cdot T - 6.498 - 0.3191 \cdot \left(\frac{-129.24}{T_a} + 1.4381\right) \cdot S^{1/2} + 0.0198 \cdot S$	6				
	SWS	$pK_{2}(T,S) = -90.18333 + \frac{5143.692}{T_{a}} + 21.0894 \cdot S^{1/2} + 0.1248 \cdot S0.0003687 \cdot S^{2} - \frac{772.483 \cdot S^{1/2} + 20.051 \cdot S}{T_{a}} + (14.613358 - 3.3336 \cdot S^{1/2}) \cdot \ln(T_{a})$	7				

* (1) Hansson (1973b) e refeito por Dickson e Millero (1987); (2) Mehrbach *et al.* (1973) e refeito por Lueker *et al.* (2000); (3) Goyet e Poisson (1989); (4) Roy *et al.* (1993); (5) Millero (1995); (6) Cai e Wang (1998); (7) Millero *et al.* (2006)

Tabela A.3 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg⁻¹) das espécies H₂O (K_W), HSO₄⁻ (K_S), HF (K_F), H₃PO₄ (K_{1P}), HPO₄²⁻ (K_{2P}), PO₄³⁻ (K_{3P}), H₂S (K_{H2S}) e B(OH)₄⁻ (K_B). As expressões, definidas por diferentes autores, são função da temperatura e salinidade (*T*, *S*) e da pressão (P). O termo *T*_a representa a temperatura absoluta (K).

Espécie	Escala pH	Constante de dissociação						
H_2O	SWS	$\ln K_{W}(T,S) = 148.9802 - \frac{13847.26}{T_{a}} - 23.6521 \cdot \ln(T_{a}) - 0.01615 \cdot S + \left(-5.977 + \frac{118.67}{T_{a}} + 1.0495 \cdot \ln(T_{a})\right) \cdot S^{1/2}$						
HSO_4^-	Free	$\frac{\ln K_s(T,S)}{(1-0.001005 \cdot S)} = -\frac{4276.1}{T_a} + 141.328 - 23.093 \cdot \ln(T_a) + \\ + \left(-\frac{13856}{T_a} + 324.57 - 47.986 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right)^{1/2} + \\ + \left(\frac{35474}{T_a} - 771.54 + 114.723 \cdot \ln(T_a)\right) \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right)^{1/2} - \\ - \frac{2698}{T_a} \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right)^{3/2} + \frac{1776}{T_a} \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right)^{3/2}$	2					
HF	Free	$\frac{\ln K_F(T,S)}{(1-0.001005 \cdot S)} = \frac{1590.2}{T_a} - 12.641 + 1.525 \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right)^{1/2}$	3					
H ₃ PO ₄	SWS	$\ln K_{1P}(T,S) = 115.54 - \frac{4576.752}{T_a} - 18.453 \cdot \ln(T_a) + \left(0.69171 - \frac{106.736}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} + \left(-0.01844 - \frac{0.65643}{T_a}\right) \cdot S$						
<i>HPO</i> ₄ ²⁻	SWS	$\ln K_{2P}(T,S) = 172.1033 - \frac{8814.715}{T_a} - 27.927 \cdot \ln(T_a) + \left(1.3566 - \frac{106.34}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} + \left(-0.5778 + \frac{0.37335}{T_a}\right) \cdot S$						
PO_{4}^{3-}	SWS	$\ln K_{3P}(T,S) = -18.126 - \frac{3070.75}{T_a} + \left(2.81197 + \frac{17.27039}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} + \left(-0.09984 - \frac{44.99486}{T_a}\right) \cdot S$	1					
H_2S	Total	$\ln K_{H2S}(T,S) = 225.838 - \frac{13275.3}{T_a} - 34.6435 \cdot \ln(T_a) + 0.3449 \cdot S^{1/2} - 0.0274 \cdot S$	1					
$B(OH)_{A}^{-}$	Total	$\ln K_{B}(T,S) = 148.0248 + 137.1942 \cdot S^{1/2} + 1.62142 \cdot S + 0.053105 \cdot S^{1/2} \cdot T_{a} + + (-24.4344 - 25.085 \cdot S^{1/2} - 0.2474 \cdot S) \cdot \ln(T_{a}) + + \frac{-8966.9 - 2890.53 \cdot S^{1/2} - 77.942 \cdot S + 1.728 \cdot S^{3/2} - 0.0996 \cdot S^{2}}{T_{a}}$	4					
· /ī _	NBS	$pK_B(T,S) = -9.26 - 0.00885666 \cdot S - 0.01 \cdot T$	5					
-	NBS	$pK_B(T,S) = \frac{2291.9}{T_a} + 0.01756 \cdot T_a - 3.385 - 0.26316 \cdot S^{1/3}$	6					

* (1) Millero (1995); (2) Dickson (1990a); (3) Dickson e Riley (1979); (4) Dickson (1990b); (5) Lyman (1957);
(6) Edmond e Gieskes (1970)

Tabela A.4 – Expressões para o cálculo da constante de dissociação (mol kg⁻¹) das espécies Si(OH)₄ (K_{Si}), NH₄⁺ (K_{NH3}) e CaCO₃ (K_{psC} e K_{psA}). As expressões, definidas por diferentes autores, são função da temperatura e salinidade (*T*, *S*) e da pressão (P). O termo *T*_a representa a temperatura absoluta (K).

Espécie	Escala nH	Constante de dissociação				
$Si(OH)_4$	SWS	$\frac{\ln K_{Si}(T,S)}{(1-0.001005 \cdot S)} = 117.4 - \frac{8904.2}{T_a} - 19.334 \cdot \ln(T_a) + \\ + \left(3.5913 - \frac{458.79}{T_a}\right) \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right)^{1/2} + \\ + \left(-1.5998 + \frac{188.74}{T_a}\right) \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right) + \\ + \left(0.07871 - \frac{12.1652}{T_a}\right) \cdot \left(\frac{19.924 \cdot S}{1000 - 1.00488 \cdot S}\right)^2$	1			
NH ₄	SWS	$\ln K_{NH3}(T,S) = -\frac{6285.33}{T_a} + 0.0001635 \cdot T_a - 0.25444 + \left(0.46532 - \frac{123.7184}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} + \left(-0.01992 + \frac{3.17556}{T_a}\right) \cdot S$	1			
CaCO ₃	SWS	$pK_{psC}(T,S) = -171.9065 - 0.077993 \cdot T_a + \frac{2839.319}{T_a} + 71.595 \cdot \ln(T_a) + \left(-0.77712 + 0.0028426 \cdot T_a - \frac{178.34}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} - 0.07711 \cdot S + 0.0041249 \cdot S^{3/2}$	2			
	SWS	$pK_{psA}(T,S) = -171.945 - 0.077993 \cdot T_a + \frac{2903.293}{T_a} + 71.595 \cdot \ln(T_a) + \left(-0.068393 + 0.0017276 \cdot T_a + \frac{88.135}{T_a}\right) \cdot S^{1/2} - 0.10018 \cdot S + 0.0059414 \cdot S^{3/2}$	2			

* (1) Yao e Millero (1995); (2) Mucci (1983)

-):					
Espécie	-a ₀	a 1	$10^{-3} a_2$	- b ₀	\mathbf{b}_1
H_2CO_3	25.50	0.1271		3.08	0.0877
HCO ₃ ⁻	15.82	-0.0219		-1.13	-0.1475
B(OH) ₃	29.48	0.1622	2.608	2.84	
H_2O	25.60	0.2324	-3.6246	5.13	0.0794
HSO ₄ -	18.03	0.0466	0.316	4.53	0.0900
HF	9.78	-0.0090	-0.942	3.91	0.054
H_2S	14.80	0.0020	-0.400	-2.89	0.054
$\mathrm{NH_4}^+$	26.43	0.0889	-0.905	5.03	0.0814
H_3PO_4	14.51	0.1211	-0.321	2.67	0.0427
$H_2PO_4^-$	23.12	0.1758	-2.647	5.15	0.09
HPO ₄ ²⁻	26.57	0.2020	-3.042	4.08	0.0714
CaCO ₃ (calcite)	48.76	0.5304		11.76	0.3692
CaCO ₃ (aragonite)	45.96	0.5304		11.76	-0.3692

Tabela A.5 – Coeficientes para o efeito da pressão nas constantes de dissociação de ácidos na água do mar (Millero, 1979, 1982).

Tabela A.6 – Expressões para o cálculo das concentrações totais (mol kg⁻¹) de borato (B_T), sulfato (S_T), fluoreto (F_T) e cálcio (Ca²⁺) na água do mar. As expressões são definidas em função da salinidade (*S*).

Concentração Total	Referência		
$B = \frac{0.000232}{S}$	Uppström 1974		
$D_T = 10.811$ 1.80655	Oppstrolli, 1974		
$S_T = \frac{0.14}{96.062} \cdot \frac{S}{1.80655}$	Morris e Riley, 1966		
$F_T = \frac{0.000067}{18.998} \cdot \frac{S}{1.80655}$	Riley, 1965		
$[Ca^{2+}] = 0.01028 \cdot \frac{S}{35}$	Millero, 1982		

A.3 Factor F_p

O factor de correcção para a fugacidade de CO_2 (F_p) é dado pela expressão (Lee *et al.*, 1996; ver também Dickson *et al.*, 2007):

$$F_{p} = \exp\left(\frac{\left(\beta + 2\delta\right) \cdot P}{R \cdot T_{a}}\right)$$
(A.11)

em que T_a é a temperatura absoluta (K), P a pressão (atm), R a constante dos gases perfeitos (R = 82.05675 atm cm³ mol⁻¹ K⁻¹) e β (cm³ mol⁻¹) o primeiro coeficiente virial de CO₂ puro, definido por (Lee *et al.*, 1996; ver também Dickson *et al.*, 2007):

$$\beta = -1636.75 + 12.0408 \cdot T_a - 0.0327957 \cdot T_a^2 + 3.16528 \times 10^{-5} \cdot T_a^3$$
(A.12)

e δ (cm³ mol⁻¹) é a correcção para uma mistura de ar-água:

$$\delta = 57.7 - 0.118 \cdot T_a \tag{A.13}$$

A.4 Densidade

A densidade (ρ / kg m⁻³) das amostras, à temperatura a que foram efectuadas as titulações, foi calculada a partir da equação para a água do mar proposta por Millero e Poisson, (1981):

$$\rho(S,T,0) = \rho_w + A \cdot S + B \cdot S^{3/2} + C \cdot S^2$$
(A.14)

em que *S* é a salinidade e ρ_w (kg m⁻³) é definido por:

$$\rho_{w} = 999.842594 + (6.793952 \times 10^{-2}) \cdot T - (9.09529 \times 10^{-3}) \cdot T^{2} + (1.001685 \times 10^{-4}) \cdot T^{3} - (1.120083 \times 10^{-6}) \cdot T^{4} + (6.536336 \times 10^{-9}) \cdot T^{5}$$
(A.15)

sendo os parâmetros A, B e C função da temperatura (T / °C):

$$A = (8.24493 \times 10^{-1}) - (4.0899 \times 10^{-3}) \cdot T + (7.6438 \times 10^{-5}) \cdot T^{2} -$$
(A.16)

$$-(8.2467 \times 10^{-7}) \cdot T^{3} + (5.3875 \times 10^{-9}) \cdot T^{4}$$
$$B = (-5.72466 \times 10^{-3}) + (1.0227 \times 10^{-4}) \cdot T - (1.6546 \times 10^{-6}) \cdot T^{2}$$
(A.17)

$$C = (4.8314 \times 10^{-4}) \cdot T^{0} \tag{A.18}$$

Anexo B: artigos

No presente anexo incluem-se trabalhos que serão objecto de publicação em revistas científicas de arbitragem internacional. Dos cinco artigos científicos apresentados, dois estão no prelo e os restantes foram submetidos. Tendo sido estes trabalhos realizados em colaboração com G. Cabeçadas (INRB, I.P./L-IPIMAR), M.D. Mateus (IST), R. Neves (IST) e T. Pilar-Fonseca (INRB, I.P./L-IPIMAR), declaro que em todos os artigos é da minha responsabilidade a concepção e elaboração do trabalho experimental, a interpretação dos resultados e a redacção dos manuscritos enviados para publicação.

B.1 Iberia coastal ocean in the CO₂ sink/source context: Portugal case study

Ana Paula Oliveira, Graça Cabeçadas e Tereza Pilar-Fonseca Journal of Coastal Research (no prelo)

ABSTRACT

Carbon fluxes were calculated for the Portuguese western inner continental shelf region (adjacent waters off Douro, Tagus, and Sado estuaries, and Tagus estuary) and the southern outer shelf (Algarve). The role played by the described ecosystems in terms of CO₂ source/sink functioning is compared with other coastal Atlantic systems off the Iberian Peninsula. Overall, the Portuguese western near-shore ecosystems emit 0.3 Tg C yr⁻¹ to the atmosphere, which corresponds to an additional source of approximately 0.1% to the CO₂ emissions of worldwide near-shore ecosystems. In these systems the CO₂ water-air fluxes varied temporally and spatially. From 1999 to 2007, a trend of decreasing fluxes was observed. While annually the Iberia continental shelf is a sink for atmospheric CO₂, roughly at a rate between -2.9 and -0.2 mol C m⁻² yr⁻¹, the Iberia near-shore ecosystems are sources of CO₂ to the atmosphere, displaying fluxes from 0.01 to 76 mol C m⁻² yr⁻¹. An insight into the controlling factors and mechanisms for the CO₂ flux variability for the distinct coastal ecosystem is provided. The Portuguese water-air CO₂ fluxes presented in this work are a contribution to the European CO₂ budgets.

Additional index words: CO₂ fluxes, continental shelves, near-shore ecosystems, estuaries, Iberian Peninsula

INTRODUCTION

The coastal ocean, including estuaries, macrophyte communities, mangroves, coral reefs, salt marshes, and the remaining continental shelves, is a shallow (< 200 m) area covering approximately 7% (~ $26x10^6$ km²; Walsh, 1988) of the global ocean surface, where land, ocean, and atmosphere interact. Despite its relatively modest surface area, it receives massive inputs of organic matter and nutrients from land, exchanges large amounts of matter and energy with the open ocean across continental slopes, and constitutes one of the most biogeochemically active areas of the biosphere (Gattuso, Frankignoulle, and Wollast, 1998). This region is of great socio-economic value because about 40% of the world population lives within 100 km of the coastline, and this proportion is increasing. As a consequence, the anthropogenic pressure on coastal ocean is steadily increasing, and intense water-air CO₂ exchanges can be expected in the coastal ocean. The contemporary flux of CO₂ between the coastal ocean and the atmosphere has been evaluated

by several authors, based either on the extrapolation of a flux value from a single shelf sea or on the compilation of literature data from several shelf seas. Thus, estimations involve large uncertainties mainly due to lack of data to adequately cover the full spatial extent of the coastal ocean. As a matter of fact, Borges (2005) showed that when budgets of CO₂ exchange include estuaries, the coastal ocean acts as a net source of CO₂ to the atmosphere, and the uptake of atmospheric CO_2 by the global ocean decreases by 12%. Otherwise, the global coastal ocean is a net sink of atmospheric CO2, increasing by 24% the uptake of atmospheric CO2 by the ocean (Borges, 2005). Modelling results generally support such conclusions (Andersson and Mackenzie, 2004; Andersson, Mackenzie, and Ver, 2003). A recent compilation of available water-air CO₂ fluxes (Chen and Borges, 2009) allows "reconciling long-lived opposing views on carbon cycling in the coastal ocean". The authors show that, on the whole, the continental shelves are significant sinks for atmospheric CO₂, ranging between -0.36 and -0.33 Pg C yr⁻¹ (Pg $C = 10^{15}$ g C), corresponding to an additional sink of 27% to 30% of the CO₂ uptake by the open oceans (Takahashi et al., 2009). By contrast, near-shore ecosystems, including inner estuaries, salt marshes, and mangroves, emit up to 0.5 Pg C yr⁻¹, although such an estimate is prone to large uncertainty due to poorly constrained ecosystem surface area estimates (Chen and Borges, 2009).

Owing to the worldwide concern about CO_2 emissions and the increasing use of coastal ocean resources, improving coastal management practices is imperative. The present work is the first complete compilation of CO_2 data available for the Iberian Peninsula coastal environments. It updates previous compilations and reports the role played by some Portuguese coastal environments in terms of source/sink for atmospheric CO_2 and compares these systems with other coastal environments of the Iberian Peninsula. CO_2 data from some Portuguese near-shore ecosystems collected between 1999 and 2007 allows us to assess broadly spatial and temporal CO_2 variability and in some cases to integrate fluxes on an annual basis. With the present paper we intend to contribute to the building of coastal ocean CO_2 budgets.

MATERIAL AND METHODS

Study site

The Iberian Peninsula, or Iberia, located in the southwest extreme of Europe, has an area of ~0.6 $\times 10^{6}$ km². Portugal, which lies in the western part of Iberia (Figura 3.2), occupies about 15% of the total area. The location of the Portuguese western coast, at the eastern boundary of the Subtropical North Atlantic, determines its atmospheric and oceanographic characteristics. The continental shelf – south of Lisbon ≤ 10 km wide, 30–40 km wide off central Portugal, and narrower again off northern Portugal – presents several topographic structures as prominent capes, promontories, and submarine canyons. It is well established that the upwelling regime in the eastern boundary off Iberia has a seasonal prevalence, roughly from April to October (e.g., Fraga, 1981; Frouin *et al.*, 1990; Haynes, Barton, and Pilling, 1993; Pingree and Le Cann, 1990; Relvas, Luís, and Santos, 2009). However, occasional winter upwelling events with significant

biological impacts have been recently documented (Cabeçadas *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2004; Ribeiro, Peliz, and Santos, 2005; Santos, Kazmin, and Peliz, 2005; Santos *et al.*, 2004). In the absence of coastal upwelling, the Iberian Poleward Current reaches the surface layer (e.g., Dubert, 1998; Haynes and Barton, 1990; Relvas *et al.*, 2007). Another aspect of the NW coastal zone concerns the buoyant plumes present all year round, despite the seasonal variation of runoff, and their major role in the ecosystem behaviour. This feature has been named the Western Iberian Buoyant Plume (Peliz *et al.*, 2002). By contrast, in SW Portugal, the major rivers (Tagus and Sado) are characterised by having large estuaries (Figura 3.2) that trap a considerable part of the transported material.

The coast between 40°54'–41°30'N and 8°45'–9°30'W mainly covers the continental shelf offshore Douro estuary (Figura 3.2A). The daily freshwater discharge ranges from 0 to more than 13,000 m³ s⁻¹, with an average of ~500 m³ s⁻¹ (Tabela 3.2). Off the Douro estuary the shelf is characterised by a major deposit of fine-grained sediment, the Douro Mud Patch.

Between $38^{\circ}15'-38^{\circ}45'N$ and $8^{\circ}51'-9^{\circ}36'W$ the Portuguese coast mainly covers the continental shelf offshore Tagus and Sado estuaries (Figura 3.2B). The coastline of this region is interrupted by large capes (Raso and Espichel) and by pronounced embayments (Tagus and Sado). The hydrogeomorphological features are deeply marked by the Tagus River discharge which displays an annual mean flow of ~350 m³ s⁻¹, while Sado's annual mean flow is only 5 m³ s⁻¹ (Tabela 3.2). The bottom topography of the area is dominated by deep submarine canyons almost reaching the coastline of Lisbon and Setúbal, creating strong bathymetric discontinuities.

The Tagus estuary (Figura 3.2C) (38°36'–39°00'N, 8°54'–9°24'W) is one of the largest Western European estuaries (320 km²; Tabela 3.2). This mesotidal estuary, with a tidal range varying between 1.0 and 4.0 m, is divided into a large and shallow upper section and a lower deeper section. The upper part, characterised by extensive tidal flats and salt marshes, is subjected to intense sediment deposition and erosion, which gradually changes its bathymetry. The lower part, consisting of a channel about 30 m deep, is the main navigation channel of the estuary. As a result of supporting the major population centre within its catchment basin (~2.3 million of inhabitants), the Tagus estuary is subjected to intense anthropogenic disturbance, reflected in large loads of detrital organic matter and nutrients. However, organic loading has been reduced in recent years (Cabeçadas, Brogueira, and Cabeçadas, 2000; Cavaco *et al.*, 2006) as a result of the implementation of sewage treatment plants, particularly in Lisbon.

Sampling strategy

Data for the studied Portuguese near-shore ecosystems (Figura 3.2; Tabela 5.1) was obtained from (1) one cruise carried out in coastal waters adjacent to the Douro estuary, in July 2004; (2) nine cruises from 1999 to 2007, conducted in coastal waters adjacent to the Tagus and Sado estuaries; (3) 10 cruises from 1999 to 2007 along the Tagus estuary, and (4) one sampling station at southern Portugal (~130 km offshore Faro/Algarve) in October 2001.

A total of 23 fixed stations were sampled in the Douro coastal area (Figura 3.2A), while in the coastal waters adjacent to the Tagus and Sado estuaries, 33 fixed stations were sampled (Figura 3.2B). Sampling stations in the coastal waters were selected in order to cover the area influenced by the estuaries, canyons and offshore water masses. In the Tagus estuary, 10 samplings were performed between the estuary mouth and the point at where freshwater was encountered. In this case sampling locations were not fixed but instead were selected to provide a full coverage of a salinity gradient (from 0 to 35). A total of 18 sites were sampled at ebb conditions along a ~50 km stretch of the estuary close to the points shown in Figura 3.2C. Previous works carried out in the Tagus estuary have focused on seasonal and tidal CO_2 variability only at the lower estuary (Oliveira, Pilar-Fonseca, and Cabeçadas, personal communication) and on inorganic carbon distributions along the estuary (Oliveira, Cabeçadas, and Mateus, personal communication). Offshore Faro, in a fixed station, samples were collected during a 24 hour cycle at hourly intervals.

Measurements

Temperature and salinity were determined *in situ* with a Seabird SBE19/conductivity– temperature–depth (CTD) probe (for coastal adjacent waters) and with a CTD Aanderaa probe (for estuarine waters). Salinity was calibrated with an AutoSal salinometer using IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans) standard seawater, with a variation coefficient of 0.003%. pH was measured immediately after sample collection using a Metrohm 704 pH meter and a combination electrode (Metrohm), standardised against 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol seawater buffer (ionic strength of 0.7 M), at a precision of 0.005 pH units. Total alkalinity (TA) samples were titrated automatically with HCl past the endpoint of 4.5 (Dickson, Sabine, and Christian, 2007), with an accuracy of $\pm 2 \mu \text{mol kg}^{-1}$. The accuracy of TA was controlled against certified reference material supplied by A.G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, California).

A Vaisala[®] meteorological station (Datalogger Campbell Scientific CR510) coupled with a MetOne 034A anemometer was used to measure *in situ* wind speed and direction data at 1-minute intervals. Wind speed was referenced to a height of 10 m (u_{10}) using the algorithm given by Johnson (1999). One standard deviation of $\pm 2 \text{ m s}^{-1}$ was used as wind speed error.

Calculations

Corrected pH values for *in situ* temperature were calculated from TA, pH, and *in situ* temperature. For the respective calculations the carbon dioxide constants of Millero *et al.* (2006) were applied. Partial pressure of CO₂ in seawater (pCO₂) was calculated from *in situ* temperature, corrected pH, and TA using the carbonic acid dissociation constants given by Millero *et al.* (2006) and the CO₂ solubility coefficient of Weiss (1974). Errors associated with pCO₂ calculations were estimated to be ±10 µatm (accumulated errors on TA and pH).

The water-air CO₂ fluxes were computed according to the equation CO₂ Flux = $k \cdot K_0 \cdot \Delta pCO_2$, where k is the CO₂ gas transfer velocity, K₀ the solubility coefficient of CO₂, and ΔpCO_2 the water-air difference of pCO_2 . Positive CO₂ flux indicates emission of CO₂ from water to the atmosphere and negative indicates otherwise. Since k was not determined *in situ*, to minimize any substantial errors in the estimated water-air fluxes due to the use of a single k relationship, CO₂ water-air fluxes were averaged from the following four parameterizations: Carini *et al.* (1996), Raymond and Cole (2001), Borges *et al.* (2004), and Abril *et al.* (2009). Since water current largely affects the gas transfer velocity over Tagus estuary (Oliveira, Cabeçadas, and Mateus, personal communication), the expression from O'Connor and Dobbins (1958) was combined with the ones from Carini *et al.* (1996), Raymond and Cole (2001) and Borges *et al.* (2004).

Atmospheric CO₂ data were obtained from the Terceira Island's reference station (Azores, Portugal, 38°46'N 27°23'W), a station that belongs to the network of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory/Carbon Cycle Greenhouse Gases Group (Conway, Lang, and Masarie, 2008). Subsequently, the observed atmospheric CO₂ content in mole fraction (in dry air) was converted into wet air values using the algorithms given by Dickson, Sabine, and Christian (2007). Atmospheric *p*CO₂ data obtained from our single day shipboard were only available for some sampling periods, while Terceira data represent a readily accessible continuous thropospheric dataset for the complete study period. Significant correlations were found between Terceira data and shipboard data available ($r^2 = 0.910$, p < 0.05, n = 45). The discrepancies lie between 3 and 13 µatm, and the impact of using Terceira data on this study was considered negligible.

Statistical analysis

Transformation of the response variable net water-air CO₂ flux to linearity was necessary in order to perform subsequent statistical analysis. With the data logarithmic transformation for the Tagus estuary data (n = 127), normality was confirmed with the Shapiro-Wilk test (W = 0.989, p = 0.38). Differences between the stations (and groups of stations) were analysed. Temporal differences in the calculated parameters were also examined. Similar analysis was performed for the data set corresponding to the adjacent waters to the Tagus and Sado estuaries (n = 279).

To test for differences, analysis of variance (ANOVA) or a gaussian generalized linear model (GLM) was applied. The significance level of 0.05 was used. Exploratory analysis and statistical procedures were implemented using the statistical software R 2.7.1 (R Development Core Team, 2009).

Contour plots were created using Surfer $8.0^{\text{(B)}}$ (Golden Software, 2002) following the kriging interpolation technique considering a linear interpolation with a slope of one.

Data compilation

A compilation of CO_2 data for the Portuguese coastal ecosystems studied; the adjacent waters to Douro, Tagus and Sado estuaries; the offshore waters of Faro; and the Tagus estuary, is shown in Tabela 5.7. CO_2 data for the Iberian Peninsula coastal Atlantic Ocean ere compiled from the literature and are presented in Tabela 3.1. Data listed in this table is not intended to be exhaustive but instead is a compilation of the available data.

RESULTS

Portuguese inner shelf

The surveys carried out between 1999 and 2007 (Tabela 5.1) along Tagus estuary salinity gradient (0 to 35) allow a better understanding of the spatial and temporal CO_2 variability.

Net water-air CO₂ flux values varied spatially from 9 to 610 mmol C m⁻² d⁻¹ (Figura 5.15), with the amplitude of fluxes (calculated as the average of the difference between the least and greatest values observed for each sampling period) being $\sim 250 \text{ mmol C} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the 10 surveys. The highest emissions were, in general, localised in the upper estuary at salinities below 10, at the southern margin near the salt marsh area, and at the northern margin near a polluted effluent of Tagus, the Trancão River. These hotspot areas, detected from the spatial distribution of fluxes (Oliveira, Cabeçadas, and Mateus, personal communication), are schematically shown in Figura 3.2C. In order to analyse the spatial effect on the CO_2 flux variability, the stations were considered as the explanatory variable. This initial spatial effect was not considered statistically significant (p = 0.77), probably because of the high number of stations. Thus, since there were some stations statistically different from the baseline station (T1 – station at the estuary mouth; see Figura 3.2C), a second spatial variable was considered. Stations were joined together into four groups according to proximity and hotspot shown in Figura 3.2C. Differences were found between group of stations (F = 3.63, p < 0.05). Going further, this statistical approach applied to the overall Tagus water-air CO_2 flux data (n = 127) was able to isolate two groups of stations from the rest of the estuary, one corresponding to the upper estuary and the other to the northern margin near Tranção River.

Productive (summer and spring) and nonproductive (winter and autumn) periods were found to be statistically different (p < 0.05, n = 127). During the productive period mean net water-air CO₂ fluxes in the estuary were 83.0 ± 79.1 mmol C m⁻² d⁻¹ while during the nonproductive period mean fluxes reached 114.7 ± 84.2 mmol C m⁻² d⁻¹. These arithmetic means are only 3% different from the weighted average. Seasonal CO₂ amplitude of values was approximately 32 mmol C m⁻² d⁻¹. Overall, the Tagus estuary was found to function as a source of CO₂ to the atmosphere, having an estimated average annual flux of 33.6 ± 29.7 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 5.7). As for the waters adjacent to Tagus and Sado estuaries, based on data from nine samplings carried out between 1999 and 2007 (Tabela 5.1), the net water-air CO₂ fluxes varied between -7 and 210 mmol C m⁻² d⁻¹ (Figura 7.16). The CO₂ value amplitude was about 92 mmol C m⁻² d⁻¹ and greatest values observed for each sampling period. As for seasonal variability, the amplitude of the CO₂ values was about 74 mmol C m⁻² d⁻¹. Differences were observed between seasons (p < 0.05), i.e. coefficients estimated show statistical differences between autumn and the other three seasons. During autumn, emissions were more intense reaching values as high as 210 mmol C m⁻² d⁻¹ at the northern shore (Figura 7.17A). By contrast, fluxes were always lower during the productive period, with maximum values hardly attaining 100 mmol C m⁻² d⁻¹ (Figura 7.17B). Extrapolating the water-air CO₂ flux values to an annual basis, waters adjacent to the Tagus and Sado estuaries emit 8.9 ± 14.6 mol C m⁻² yr⁻¹ and 7.9 ± 11.3 mol C m⁻² yr⁻¹, respectively (Tabela 5.7).

Examination of spatial distribution of CO₂ emission shows that, in general, emissions from the Tagus adjacent area were higher than from the Sado area (Figuras 7.16, 7.17A, B; Tabela 5.7). However, no significant differences were found between sampling stations in the Tagus area and in the Sado area, roughly separated by the longitude -9.3° (p > 0.05).

To assess the temporal variability of CO_2 fluxes in the Tagus estuary and in adjacent waters to the Tagus and Sado estuaries, only data from the productive period and spread throughout 1999 to 2007 were examined, since there were no differences between spring and summer net water-air CO_2 flux data (p > 0.05, n = 91 for Tagus, n = 163 for adjacent waters).

Since CO_2 flux (the response variable) had some negative values, a value (6.9) was added to obtain positive values and a log transformation was applied to obtain normality. A backward selection of the explanatory variables (month, area, and interaction between month and area) was performed. The final Gaussian GLM (Tabela 7.5) confirmed the distinct negative temporal trend observed of CO_2 emissions from the Tagus estuary and the waters adjacent to the Tagus and Sado estuaries. The final model explains 54.2% of the variability (Tabela 7.5).

During the summer of 2004, results from the Douro estuary adjacent coastal area indicate CO_2 emissions to the atmosphere at an average rate of $3.5 \pm 3.9 \text{ mmol C} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, with the more intense emission (17.8 mmol C m⁻² d⁻¹, Tabela 5.7) recorded at the most offshore station, ~50 km offshore the estuary mouth (Figura 7.17C).

Portuguese outer shelf

During a 24-hour cycle in October 2001, off of southern Portugal, in particular the shelf ~130 km offshore Faro (Algarve), was found to be a source of CO_2 to the atmosphere. This study, conducted under upwelling conditions, revealed a mean CO_2 emission of $12 \pm 8 \text{ mmol C} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Tabela 5.7). The more intense exchanges were achieved in the period from 1900 to 2400 hours, when the wind speed velocity was > 0.1 m s⁻¹ (Figure B1.1A).

DISCUSSION

Iberia inner shelf

The Portuguese inner estuaries, Douro, Tagus and Sado (Figura 3.2), have been studied from the biogeochemical point of view since the beginning of the 1990s. However, studies have been

conducted on CO_2 in these systems only very recently, in particular at the Tagus estuary. These estuaries are under the direct influence of river runoff and large inputs of organic matter, but in terms of morphology, surface area, river discharge, and water residence time Douro, Tagus, and Sado are quite different (Tabela 3.2). These characteristics largely influence the CO_2 biogeochemistry, thus having a different impact on the coastal adjacent areas. Indeed, although the three estuarine systems behave as sources of CO_2 to the atmosphere, the magnitude of the fluxes is different, ranging from 31.3 to 76.0 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1, Tabela 5.7).

From the available CO₂ data reported in Chen and Borges (2009), one can conclude that Douro is the estuary that emits more CO₂ to the atmosphere (76.0 mol C m⁻² yr⁻¹) in the world, while Aveiro Lagoon is among the European estuaries that emit less, just 12.4 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1). Tagus and Sado emissions lie between Douro and Aveiro, reaching values of 33.6 ± 29.7 and 31.3 mol C m⁻² yr⁻¹, respectively (Tabela 3.1, Tabela 5.7). Nevertheless, Douro and Sado CO₂ fluxes may have been overestimated, since they result from one single sampling survey done in autumn. Other inner estuaries localised at the Iberia coast presented lower CO₂ emissions than the Portuguese estuaries mentioned above, with the exception of the Saja-Besaya estuary, where Ortega *et al.* (2005) estimated a mean annual water-air CO₂ flux of 52.2 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1).

Considering the Tagus estuary, higher CO₂ emissions were generally related to more intense wind speed, although no statistical significance was observed (p > 0.05). In contrast, the significant positive correlation between net water-air CO₂ fluxes and Δp CO₂ ($r^2 = 0.615$, p < 0.05, n = 127) suggests that biological processes play an important role on CO₂ variability in this estuary, especially during the productive period ($r^2 = 0.672$, p < 0.05, n = 91). Although some authors (Borges and Frankignoulle, 1999; Borges *et al.*, 2008; Gypens, Lancelot, and Borges, 2004; Salisbury *et al.*, 2009) point out that variations of water-air CO₂ fluxes in estuaries can also be due to river influence, in the Tagus case no significant correlations were found between CO₂ fluxes and river discharge.

Through application of a statistical approach, hotspot areas in the Tagus estuary were identified in terms of higher water-air CO₂ fluxes, namely, in the upper estuary and the area influenced by the Trancão River. Although not statistically different, the southern region near the salt marshes also emits considerable amounts of CO₂ to the atmosphere, probably because of the CO₂ source behaviour of the Tagus marsh area (Oliveira, unpublished data). The spatial variability of CO₂ fluxes was also referred in the Cantabrian Sea for the Saja-Besaya and Urdaibai estuaries, where the fluxes present a clear dependence on the salinity, since at salinities < 20 the estuaries acted as sources with maximum fluxes of 989 mmol C m⁻² d⁻¹ while at salinities > 30 they functioned as sinks with fluxes varying between -11 and -5 mmol C m⁻² d⁻¹ (Ortega *et al.*, 2005). As for Ría de Vigo, a coastal embayment in the western coast of Galicia (NW Spain), the magnitude of the average CO₂ fluxes to the atmosphere decrease from inshore to offshore, reaching minimum values (-0.7 mol C m⁻² yr⁻¹; Tabela 3.1) at the adjacent Ría waters (Álvarez, Fernández, and Pérez, 1999). In addition, Gago *et al.* (2003) studies also elucidated the source behaviour of the inner and middle zones of the Ría, which mean fluxes were 0.01 and 0.03 mol C m⁻² yr⁻¹, respectively (Tabela 3.1). They also pointed out the seasonality of the CO₂ fluxes in the Ría, since fluxes ranged from -1.53 mmol C m⁻² d⁻¹ in winter to 1.80 mmol C m⁻² d⁻¹ in autumn. Water-air CO₂ fluxes in the Tagus estuary also showed seasonality behaviour, with higher values (114.7 ± 84.2 mmol C m⁻² d⁻¹) in the nonproductive period (autumn/winter).

Estimations after Abril *et al.* (2000) indicate the relative contribution of riverine CO_2 to the overall CO_2 emission by the Tagus estuary to be 8% (Oliveira, Cabeçadas, and Mateus, personal communication). This is a similar value to those reported by Borges *et al.* (2006), which found riverine contributions of about 10% for 11 European estuaries (median of the potential emission from riverine CO_2). Nevertheless, the proportion of riverine CO_2 ventilated to the atmosphere is variable from one estuary to the other, as for example for the Guadalquivir estuary, where riverine contribution reached a value of 34% (de la Paz, Gómez-Parra, and Forja, 2007). For this southern Iberian estuary, the Guadalquivir, a 3-year survey allowed the estimation of an average estuarine CO_2 flux of 31.1 mol C m⁻² yr⁻¹ to the atmosphere (de la Paz, Gómez-Parra, and Forja, 2007; Tabela 3.1), a value similar to the one obtained in the Tagus estuary (Tabela 3.1). Since 8% of the CO_2 in Tagus estuary is ventilated to the atmosphere, about 90% of the CO_2 emission can be attributed to heterotrophic activity sustained by terrestrial/riverine organic carbon inputs from freshwater phytoplankton, soil and waste waters (Oliveira, Cabeçadas, and Mateus, personal communication). The CO_2 supersaturation in the Tagus estuary is also qualitative evidence of heterotrophy.

The coastal waters adjacent to the Douro, Tagus, and Sado estuaries function as sources of CO_2 to the atmosphere, although the fluxes determined were about one order of magnitude lower than those from the respective estuaries (Tabela 3.1, Tabela 5.7). Previous work has already mentioned the CO_2 source behaviour of the adjacent waters to the Tagus estuary in spring and in winter (Oliveira, Nogueira, and Cabeçadas, 2006). These authors found that ΔpCO_2 was the principal factor (> 90% of explained variance) affecting the CO_2 exchange in the waters adjacent to Tagus, indicating that the wind speed (4.9–6.2 m s⁻¹) in the area was not sufficient to account for the CO_2 flux variations. For adjacent costal waters to the Douro estuary, the relatively intense emission recorded offshore (Figura 7.17C) was attributed to the water column mixing driven by upwelling, the consequences of which were more noticeable offshore, as shown in temperature distribution (Figura 7.18A), and to the low phytoplankton biomass generated (Figura 7.18B). The considerable difference between emissions from the estuary and from the adjacent waters (almost 98%) might be explained, to a large extent, by the temporal resolution of each study and by differences in the gas transfer velocity parameterization.

 CO_2 emissions from the Tagus adjacent area were, in general, higher than from Sado (Figuras 7.16, 7.17A, B; Tabela 5.7), but with no statistical support. Nevertheless, this pattern of CO_2 emissions to the atmosphere may suggest a systematic feature of the ecosystem resulting from several aspects. Tagus Bay is subjected to an intense river discharge, as well as stronger upwelling (Relvas *et al.*, 2007), leading to higher inputs of dissolved inorganic carbon

(Cabeçadas and Oliveira, 2005). On the other hand, the Sado adjacent area is under a reduced estuarine impact and lower upwelling. Also, the shorter residence time of the Tagus estuary (Tabela 3.2) leads to only 8% of the riverine CO_2 being ventilated to the atmosphere, and most of the CO_2 is instead exported to the adjacent coastal waters, contrasting with the longer residence time of the Sado estuary (Tabela 3.2), which favours most of the riverine CO_2 to be ventilated to the atmosphere.

Due to biased seasonal data, a temporal comparison of CO₂ water-air fluxes was possible only for the productive period, as spring and summer were not statically different (p > 0.05). The GLM model applied to all data from the Tagus estuary and waters to adjacent the Tagus and Sado estuaries explained 54.2% of the CO₂ flux variability; the variables month and area (and interaction month + area) were considered statistically different (Tabela 7.5). This percentage is quite good when considering that this is an observational study, with various spatial and other external factors influencing the CO₂ flux variability. From 1999 to 2007, the net water-air CO₂ fluxes obtained in the productive period for the overall coastal area off the Tagus and Sado estuaries decreased with time. For the Tagus estuary a statistically different (from the adjacent waters) but also negative trend was observed (Tabela 7.5). The consistent decrease of CO_2 emissions from 1999 to 2007 can be related to the progressive decrease of organic matter and nutrient loads transported to the estuary (Cabeçadas, Brogueira, and Cabeçadas, 2000; Cavaco et al., 2006) as a result of the implementation of waste water treatment systems in the catchment area and rehabilitation of aquatic areas such as Trancão River. As a matter of fact, unpublished studies from M. Nogueira have shown the decreasing organic carbon loads to the estuary. This trend was more significant since 2002/2003, when most of the treatment stations at the southern Tagus margin started to operate.

Like the near-shore ecosystems worldwide (Chen and Borges, 2009), the 10 Iberian near-shore ecosystems listed in Tabela 3.1 function mostly as CO_2 sources to the atmosphere, with fluxes ranging from 0.03 to 76.0 mol C m⁻² yr⁻¹. Asón estuary and the Ría de Vigo were the only exceptions (Tabela 3.1). According to Ortega *et al.* (2005), the Asón behaviour as a sink of CO_2 resulted from the sampling conditions at high tide, under maximum marine influence.

Iberia outer shelves

The northern Portuguese shelf, besides showing high spatial variability and complex patterns, is considered a CO₂ sink (Pérez, Ríos, and Rosón, 1999). These authors estimated an average net water-air CO₂ flux of -0.2 mol C m⁻² yr⁻¹ (Tabela 3.1) for the continental shelf between 40°N and 43°N and to 11°W, off north Portugal and Galicia (Spain). However, Borges and Frankignoulle (2002a, 2002b) evaluated the annual net water-air CO₂ flux by this shelf as varying between -2.6 and -1.3 mol C m⁻² yr⁻¹, depending on the *k* wind parameterization (Tabela 3.1). Other studied shelves in the northern Atlantic coast of the Iberian Peninsula act as CO₂ sinks, with values varying between -2.9 and -2.2 mol C m⁻² d⁻¹ (Borges and Frankignoulle, 2002a; Frankignoulle and Borges, 2001; Tabela 3.1). Borges and Frankignoulle (2002a) determined the seasonality of

 CO_2 fluxes over the Galician continental shelf, with higher values reached during the upwelling season (summer) than in the downwelling season (winter) (Tabela 3.1), probably as a result of both upwelling transport and temperature decrease in winter. In the Gulf of Biscay, Frankignoulle and Borges (2001) found fluxes ranging between -2.9 and -1.7 mol C m⁻² yr⁻¹, depending also on the gas exchange coefficient used (Tabela 3.1).

In the southern Iberia, data gathering was carried out mainly at the Gulf of Cadiz (Aït-Ameur and Goyet, 2006; González-Dávila, Santana-Casiano, and Dafner, 2003; Huertas et al., 2006) and the Strait of Gibraltar (Santana-Casiano, González-Dávila, and Laglera, 2002). Although both shelves behave as sinks of atmospheric CO₂ (Tabela 3.1), in the Gulf of Cadiz Huertas *et al.* (2006) calculated CO₂ fluxes ranging from -2.0 mmol C m⁻² d⁻¹ in autumn to 0.8 mmol C m⁻² d⁻¹ in summer (Tabela 3.1), which shows its seasonality. Also, in a previous study carried out in winter along an oceanic transect under storm conditions (wind speed = $15 \pm 3 \text{ m s}^{-1}$) a flux of - $19.5 \pm 3.5 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Tabela 3.1) was calculated (González-Dávila, Santana-Casiano, and Dafner, 2003). On the other hand, studies conducted in the summer of 2002 by Aït-Ameur and Goyet (2006) revealed that the Gulf behaves as a CO₂ source, emitting an average flux of $18.6 \pm$ 4.0 mmol C $m^{-2} d^{-1}$ (Tabela 3.1). The authors mentioned that the Gulf complex circulation plays an important role on the anthropogenic carbon sequestration and storage at depth, thus influencing the biochemical properties of the North Atlantic Ocean waters. As for the Strait of Gibraltar, some works (Aït-Ameur and Goyet, 2006; Álvarez et al., 2005; Huertas et al., 2009) found the Strait to be a controlling area for the biogeochemical exchanges occurring between the Mediterranean Sea and the Atlantic Ocean, emphasizing the influence of the Mediterranean basin in the carbon inventories of the North Atlantic. Although the Strait has been found to act overall as a net sink for atmospheric CO₂ (Santana-Casiano, González-Dávila, and Laglera, 2002; Tabela 3.1), in autumn 1997 it behaved as a CO₂ source, emitting 3.0 ± 8.0 mmol C m⁻² d⁻¹ (Tabela 3.1). By contrast, Forja et al. (2001) found that the respective littoral areas of the Strait of Gibraltar act as sources of CO₂, having estimated a benthic CO₂ production by coastal ecosystems of about 4–1014 mol C yr⁻¹.

Southern Portugal (Algarve), in particular the shelf ~130 km offshore Faro (Figura 3.2), was identified to be a source of CO₂ to the atmosphere, emitting on average $12 \pm 8 \text{ mmol C} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Tabela 5.7) (Oliveira, Cabeçadas, and Nogueira, 2006). The more intense exchanges were mostly driven by wind speed above 0.1 m s⁻¹ (r² = 0.955, p < 0.05, n = 24, Figure B1.1B), although some biological influence on the CO₂ exchanges was also revealed (Figure B1.1C). The biological influence was controlled by the diurnal cycle of primary production/respiration. Thus, this study reveals the importance of short-term variability on CO₂ fluxes.

CONCLUSIONS

The Douro, Tagus, and Sado inner estuaries and their adjacent coastal waters behave as sources of CO₂ to the atmosphere, with fluxes ranging from 31 to 76 mol C m⁻² d⁻¹. Overall, these Portuguese near-shore ecosystems emit approximately 0.3 Tg C yr⁻¹ (Tg C = 10^{12} g C) to the

atmosphere, which corresponds to an additional source of $\sim 0.1\%$ to the CO₂ emissions by the near-shore ecosystems (Chen and Borges, 2009).

This study indicates that the CO_2 water-air fluxes in the Tagus estuary and in waters adjacent to the Tagus and Sado estuaries present spatial and temporal variability. Also, from 1999 to 2007 a clear decreasing tendency of CO_2 emissions to the atmosphere from these systems was observed, probably related to the implementation of sewage treatment plants and rehabilitation of aquatic areas.

From the present knowledge of CO_2 fluxes along the Iberian Atlantic coastal ocean, it is firmly established that the continental outer shelves behave as sinks and near-shore ecosystems behave as sources of atmospheric CO_2 . This "reconciling long-lived opposing views on carbon cycling in the coastal ocean" has been recently accepted for the entire coastal ocean (Chen and Borges, 2009). Iberian continental outer shelves uptake atmospheric CO_2 at a range from -2.9 to -0.2 mol C m⁻² yr⁻¹, which agrees with the range mentioned by Takahashi *et al.* (2002) for the coastal ocean off Iberia. Additionally, the near-shore ecosystems emit CO_2 to the atmosphere at rates varying from 0.03 to 76 mol C m⁻² yr⁻¹. From all the near-shore ecosystems studied, only Asón in the south of Iberia and Ría de Vigo in the north are exceptions, functioning as weak CO_2 sinks. Scaling of Iberia CO_2 fluxes in continental shelves and inner estuaries yields CO_2 exchanges with atmosphere between -3.6 and 0.12 Tg C yr⁻¹, respectively. Taking into account the seasonal variability of CO_2 fluxes, it can be understandable that an ecosystem in some cases shifts from a sink to a source of CO_2 or *vice versa*.

The present study is a contribution to the European coastal ocean CO_2 budgets. Even so, several challenges remain to better constrain the fluxes of CO_2 in coastal waters at European and global scales. More CO_2 data are required to scale water-air CO_2 fluxes in inner and outer estuaries and also in other biogeochemically important ecosystems (seagrass beds, lagoons, salt marshes). Still, inter-annual and decadal variability of water-air CO_2 fluxes have to be assessed in detail.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge the captain and the crew of RV *Noruega*, RV *Mestre Costeiro* and RV *Capricórnio* for their excellent support and cooperation. We are grateful to A.C. Oliveira, A. Correia, C. Gonçalves, C. Araújo, I. Franco, L.P. Oliveira, M.R. Pinto, and P. Cabeçadas for their sampling, technical, and analytical assistance. Special thanks are due to M. Nogueira for CTD data acquisition and to P. Oliveira for Portuguese surface areas estimations. The authors wish to acknowledge use of the Ferret program (NOAA's Pacific Marine Environmental Laboratory; http://ferret.pmel.noaa.gov/Ferret/) for analysis and graphics in this paper.



Figure B1.1 – (A) Hourly net water-air CO_2 fluxes at a station offshore Faro (36°N 008°W) between 2 and 3 October 2001, and its relationship to (B) wind speed, and (C) water-air gradient of CO_2 partial pressure. Shaded area corresponds to night period. Data from Oliveira, Cabeçadas, and Nogueira (2006).

B.2 Processes underlying tidal variability of carbon dioxide in Tagus estuary (Portugal)

Procesos subyacentes en la variabilidad mareal del CO2 en el estuário del Tajo

Ana Paula Oliveira e Graça Cabeçadas *Ciencias Marinas* (no prelo)

ABSTRACT

Tidal variation of CO_2 system parameters was evaluated in Tagus estuary (SW Portugal) based on field observations performed in 2007 in the lower estuary under low river discharge conditions, during Spring and Autumn. Differences were found out on distribution patterns of environmental variables along a tidal cycle and at neap and spring tide due essentially to tide amplitude effects and tidal asymmetric behaviour. A dominant current east-west bound was detected transporting CO_2 enriched estuarine water offshore mainly at ebb, and the reverse tidal current more oxygenated and with high chlorophyll *a* marine water was observed at flood. Distinct seasonal features were observed in terms of CO_2 water properties and productivity. Regarding CO_2 system parameters tidal variability, besides the key processes as tidal advection and horizontal mixing of the two water masses present (estuarine and oceanic) controlling the variability, specific biogeochemical processes emerged as playing an important role. Data obtained indicate that photosynthesis (in Spring), aerobic respiration and $CaCO_3$ precipitation/dissolution (mainly in Autumn) processes co-occur and control short-scale variations of CO_2 , reflecting the complexity of CO_2 chemistry in Tagus estuary.

Keywords: CO₂, tidal variations, biogeochemical processes, estuaries, Tagus estuary

RESUMEN

Las variaciones de los parámetros del sistema del CO_2 con la marea se evaluaron en el estuario del Tajo (Sudoeste de Portugal), basándose en observaciones de campo llevadas a cabo en 2007 en la parte baja del estuario, durante la primavera y el otoño, y bajo condiciones de reducida descarga de los rios. Las diferencias se encontraron en los patrones de distribución de las variables ambientales a lo largo de un ciclo de marea y en mareas muertas y vivas, debido fundamentalmente a los efectos de la amplitud de la marea y el comportamiento asimétrico de las mareas. Una corriente dominante de este a oeste se detectó transportando agua del estuario enriquecida de CO_2 costa afuera, principalmente en el reflujo, y la corriente de la marea inversa más oxigenada y con clorofila alta de agua marina se observó en la inundación. Características distintivas de temporada se observaron en términos de las propiedades del CO_2 del agua y su productividad. En cuanto a los parámetros del sistema de CO_2 variabilidad de las mareas, además de los procesos clave como la advección horizontal de las mareas y la mezcla de las dos masas de agua presentes (estuarina y oceánica) control de la variabilidad, los procesos biogeoquímicos específicos surgió como jugando un papel importante. Los datos obtenidos indican que la fotosíntesis (en primavera), la respiración aeróbia y la precipitación/disolución de CaCO₃ (sobre todo en otoño) los procesos co-ocurren y controlan las variaciones de corta escala de CO_2 , lo que refleja la complejidad de la química de CO_2 en el estuario del Tajo.

Palabras clave: CO₂, variaciones de las mareas, procesos biogeoquímicos, estuarios, estuario del Tajo

INTRODUCTION

It is ubiquitous that processes as photosynthesis, aerobic respiration of organic matter, carbonate precipitation/dissolution and air-water exchange of CO₂ can simultaneously alter the CO₂ system parameters. Also, factors such as temperature, horizontal and vertical mixing of water masses and advection are susceptible to change the respective CO₂ parameters. Nevertheless, while significant progress has been made in understanding spatial and seasonal processes affecting carbon system dynamics in estuaries, the impact of other temporal scale processes, such as tidal and diurnal, on estuarine carbon system is poorly understood. Examples of short-scale comprehensive investigations on carbon distributions include tidal and/or diurnal studies in some European systems such as the Guadalquivir estuary (de la Paz et al., 2007), the outer Scheldt estuary (Borges and Frankignoulle, 1999), the coastal area along Galicia (Borges and Frankignoulle, 2001) and the tidal creek located in a salt marsh area in the Bay of Cadiz (de la Paz et al., 2008). Also, short-scale studies have been undertaken in the sub-tropical estuaries Tampa Bay and Florida Bay in the U.S.A. (Yates et al., 2007), and in the Atlantic sector of the Southern Ocean (Fransson et al., 2004). The referred investigations conclude that daily variations in surface CO₂ are controlled by the diurnal cycle of primary production/respiration, temperature variations and air-water exchanges. Moreover, CO₂ daily variations were attributed to depend also on the tide (Borges and Frankignoulle, 1999), the tidal advection and mixing of water masses (de la Paz et al., 2008) and the precipitation/dissolution of CaCO₃ (calcium carbonate) (de la Paz et al., 2007; Yates et al., 2007). On a fortnightly time scale, the amplitude of daily CO_2 partial pressure (pCO_2) variability was found out to be related to the spring-neap tide sequence (de la Paz et al., 2008). The mentioned studies highlight the significance of diurnal and tidal CO₂ variability relative to seasonal and spatial variation and reinforce the need for higher temporal resolution measurements of carbon system parameters in coastal ecosystems.

Therefore, a previous work (Oliveira *et al.*, submitted) focussed only on pCO_2 and water-air CO_2 fluxes variability in Tagus estuary (SW Portugal) indicates that pCO_2 is essentially influenced by tidal advection and mixing of estuarine and oceanic water masses, while at a seasonal scale thermodynamic effect of temperature and biological activity are the main processes responsible

for pCO_2 variability. Moreover, the more influenced marine part of Tagus estuary function as a source of CO_2 to the atmosphere, as well as the entire estuary (Oliveira *et al.*, 2011).

To accurately characterize the CO_2 system on a tidal scale, this paper focuses the CO_2 system parameters (total alkalinity, dissolved inorganic carbon, CO_2 partial pressure) tidal variability in Tagus estuary. The underlying biogeochemical processes regulating the CO_2 parameters variability are investigated and described at a tidal scale during two occasions of distinct productivity.

Study area

Tagus estuary (Figure B2.1) is one of the largest estuaries in the Western Europe, covering an area of approximately 320 km² and supporting the major population centre within its catchment basin (~2.3 million of inhabitants). This mesotidal estuary is characterized by extensive mudflats and salt marshes nourished by fluvial input of fine sediments (Freire and Andrade, 1999). This is mainly related to the discharge of the Tagus River, which ranges between 100 and 2000 m³ s⁻¹, with a mean annual flow of 350 m³ s⁻¹ (SNIRH, 2010). Besides the fresh water inlets, an important driver of this estuarine system hydrodynamics is the astronomic tide with a dominant semidiurnal period and maximum amplitude of 4.8 m in spring tides. Storm surges favouring a significant elevation of the water level are, as well, reported to be frequent in Tagus estuary lower section (Gama *et al.*, 1994; Sebastião *et al.*, 2008). The lower part of the estuarine area is the main navigation channel of the estuary (2 km width and 30 m depth) characterized by a high variability and influenced by the tidal regime. Typical tidal current speed is about 1.0 m s⁻¹ with maximum values of 2.5 m s⁻¹ at the inlet (MARETEC, 2001).

MATERIAL AND METHODS

Sampling and analytical methods

For the study of tidal exchange effects on the estuarine CO₂ system, sampling was performed in an anchor station located at the lower section of Tagus estuary (38°41.34'N, 09°13.39'W; Figure B2.1) in the vicinity of Lisbon, the Portuguese capital city. Observations were carried out in Spring (on the 17th and 22th of April) and in Autumn (on the 26th of November and on the 3rd of December) 2007 under two tide conditions (neap and spring) and covering a 13 h period. Discrete water samples were collected at 1 h interval from surface. During spring tide sampling was essentially undertaken at flood, and at neap tides mostly was carried out at ebb.

Temperature (*T*) and salinity (*S*) were determined *in situ* with a CTD (Condutivity, Temperature, Depth) Aanderaa probe. Salinity was calibrated with an AutoSal salinometer using IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans) standard seawater with a variation coefficient of 0.003%. Dissolved oxygen (DO) was analysed following the Winkler method (Carrit and Carpenter, 1966) using a whole-bottle manual titration. The coefficient of variation associated with the method ranged from 0.08% to 0.25%. pH was measured immediately after sample collection at 25°C, using a Metrohm 704 pH-meter and a combination

electrode (Metrohm), standardised against 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol seawater buffer (ionic strength of 0.7 M), at a precision of 0.005 pH units. Samples for total alkalinity (TA) determinations were filtered through Whatman GF/F filters, and titrated automatically with HCl (~0.25 M HCl in a solution of 0.45 M NaCl), past the endpoint of 4.5 (Dickson *et al.*, 2007) with an accuracy of $\pm 2 \mu$ mol kg⁻¹, and controlled against certified reference material (batch 67; Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography). Chlorophyll *a* (Chl *a*) was determined using a fluorometer Hitachi F-7000 calibrated with commercial solutions of Chl *a* (Sigma Chemical Co.), after filtering triplicate aliquots of 250 ml water through Whatman GF/F filters, which were immediately frozen and later extracted in 90% acetone. The respective variation coefficient was 1.8%.

Calculations

pH values at *in situ* temperature, were calculated from pH, total alkalinity (TA) and *in situ* temperature, applying the carbon dioxide constants of Millero *et al.* (2006). Dissolved inorganic carbon (DIC) and partial pressure of CO₂ in seawater (pCO_2) were estimated from *in situ* temperature, corrected pH, and TA, using the carbonic acid dissociation constants given by Millero *et al.* (2006) and the CO₂ solubility coefficient of Weiss (1974). Errors associated with DIC and pCO_2 calculations were estimated to be ±5 µmol kg⁻¹ and ±10 µatm, respectively (accumulated errors on TA and pH). The calcium carbonate (CaCO₃) saturation state for calcite and aragonite (respectively Ω_c and Ω_a) was calculated using the thermodynamic solubility product of calcite and aragonite taken from Morse *et al.* (1980) and the Ca²⁺ concentration given by 0.01028*(S/35) (Millero, 1982).

Statistical analysis

Exploratory analysis and statistical procedures were implemented using the statistical software Statistica $6.0^{\text{@}}$ (Statsoft Inc., 2001). Differences between sampling periods (two level factor, Spring and Autumn) in the measured/calculated physical, chemical and biological parameters were assessed individually using the t-test. Means were considered statistically different for p < 0.05. Linear correlations among system parameters were used to identify the dominant processes impacting surface water chemistry on a tidal time scale. Principal Component Analysis (PCA) was performed in order to support and describe the relations between samplings.

RESUTS AND DISCUSSION

Data was recorded hourly in lower Tagus estuary sampling site during Spring and Autumn seasons, at both tide conditions (neap-spring), when river showed a reduced flow. Ranges of environmental variables are presented in Table B2.1. When applying the t-test (for the two level factor), Spring and Autumn samplings were considered statistically different (p < 0.05) for all the studied parameters, except for salinity.

Results of the PCA explains how the variability of the studied CO₂ variables (pH, pCO_2 , TA, DIC) is associated with the environmental variables (*S*, *T*, DO, Chl *a*). Samples and variables projections for the two principal components are shown in Figura 5.7A and all variables are well separated in the first plane. The first component (PC1) is a linear combination of all variables that discriminates marine water with high salinity, pH, DO and Chl *a*, and low pCO_2 , TA and DIC from estuarine water with opposite properties. PC2, the second component, discriminates marine water with high salinity and temperature. These two first components account for 85% of the total variance in the data. The projection of samples in the plane reveals that data obtained in Spring at spring tide (mostly at flood conditions) and data obtained in Autumn at neap tide (mostly at ebb conditions) are widely separated. It is also noticed that the other samples project more towards the axis crossing, which indicates mixed influence of both water sources at the intermediate tidal phases in both seasons.

At spring tide samplings salinity closely tracks the tidal advection with maximum and minimum values coincident with high and low tide, respectively (Figuras 5.8A, 5.9A). The other parameters also follow the tide advection, being simultaneous observed higher values of T, DO, Chl a and pH and minimum of TA and DIC at high tide (Figuras 5.8, 5.9). By contrast, at neap tide there was a disphase between the salinity maxima and the high tide peak (Figuras 5.8E, 5.9E). Such behaviour was also reflected in the distribution of T, DO, Chl a, pH, TA and DIC (Figuras 5.8, 5.9). These patterns were due to the tidal asymmetric behaviour in Tagus estuary. In this estuarine system floods are typically an hour longer than ebbs (Fortunato *et al.*, 1999), which leads to stronger velocities during ebb. In both sampling periods, pCO_2 values also followed the tidal cycle with lower values attained at high tide. Thus, plots of the parameters along the 13 h sampling (Figura 5.8, Figura 5.9) lead to the same conclusions of PCA, i.e., at spring tide (mostly at flood) saltier and warmer offshore water displaying higher pH and Chl a dominates the lower estuary, while colder, less Chl a and high TA and pCO_2 water from the central/upstream part of the estuary is carried offshore during neap tide (mostly at ebb).

The mixing plot graphs (Figura 5.10) reinforce the above conclusions and also show, based on the CO₂ parameters distributions, mixing of estuarine and oceanic water masses. The strong positive correlation between TA and DIC in Spring and Autumn (Figura 5.14A, D) also support the predominance of mixing processes in lower Tagus estuary. Thus, other mechanisms are partially responsible for the remaining variability. Previous work in Tagus estuary (Oliveira *et al.*, submitted) have shown that these processes were responsible for 50-70% of the CO₂ system parameters tidal variability (p < 0.05) in Tagus lower section.

Since thermodynamic effects do not seem to affect the respective differences in magnitude of pCO_2 in Autumn (Oliveira *et al.*, submitted) neither in Spring, the role played by the tide on the respective variability in Tagus channel is probably due to particular biogeochemical processes.

Estuarine waters in Spring and Autumn were oversaturated in CaCO₃ with Ω_c and Ω_a values varying from 2.82 to 6.73, suggesting occurrence of precipitation processes in lower Tagus estuary. The nonexistence of correlations between TA and *p*CO₂ and pH, also suggests that TA

tidal variability in lower Tagus estuary is probable due, to a small extent, to CaCO₃ precipitation. By contrast, in Autumn, TA showed a positive correlation with pCO_2 ($r^2 = 0.72$, p < 0.05, n = 25; Figura 5.14E) but did not show with pH, point to CaCO₃ precipitation. Also, in both periods was observed, especially at spring tides, a simultaneous decrease of pCO₂, increase of pH and decrease of TA at high tide (Figuras 5.8, 5.9), indicating that pCO_2 reduction and elevation of pH facilitated CaCO₃ precipitation. Despite the water column being oversaturated in calcite and aragonite, CaCO₃ dissolution is still able to take place, probably due to the benthic interaction. The simultaneous decrease of Ω_c and Ω_a and increase of TA at low tides, suggest that dissolution might have occurred in Tagus as well. Also, it was observed that the decrease of Ω_c and Ω_a was more noticeable at maximum turbidity conditions, when the particulate material resuspended in the water column attained values up to 400 mg l^{-1} at low tide during spring tide. Possibly, sufficient time is provide for resuspension of particulate material from the bottom and in the maximum turbidity zone to increase the probability of reaction and eventually favouring dissolution processes. This phenomenon has already been pointed out by other authors. Jahnke and Jahnke (2000) observed that, although the bottom water of the North Carolina continental slope was significantly supersaturated with respect to calcite and aragonite, CaCO₃ dissolution was found to occur in the pore water of the superficial sediment as a result of acidification related to organic matter oxidation. Also, for the Guadalquivir estuary, it was hypothesized that carbonate dissolution was one of the processes affecting pCO_2 , even the water was oversaturated in calcite and aragonite (de la Paz et al., 2007). In highly turbid estuaries as the Ems and Gironde, alkalinity was generated and dissolution of calcium carbonate occurred in maximum turbidity zones (de Jonge and Villerius, 1989; Abril et al., 1999). Abril et al. (2003) referred as well the occurrence of carbonate dissolution in Loire estuary maximum turbidity zone.

In Spring, the DO correlations with pH ($r^2 = 0.51$, p < 0.05, n = 26; Figura 5.14B) and with Chl *a* ($r^2 = 0.85$, p < 0.05, n = 26; Figura 5.14C) and the weak inverse correlation between pH and pCO_2 ($r^2 = 0.45$, p < 0.05, n = 26) suggests that photosynthesis and respiration exert a primary control on surface water pH and are dominant processes controlling water chemistry in lower Tagus estuary. Besides that, the elevated Chl *a* values attained (up to 10.2 mg m⁻³; Table B2.1) and the tendency of pCO_2 decrease with increase in Chl *a*, are an indication that, by then, photosynthesis might have occurred. On the other hand, in Autumn, no correlations were found between DO and pH or Chl *a*, neither Chl *a* values (< 1.0 mg m⁻³; Table B2.1) were sufficient to support relevant photosynthetic carbon fixation. Thus, very likely, photosynthesis did not have much effect on the water chemistry, as should be expected during the unproductive period.

In Tagus channel, the pCO_2 increase at low tide (Figuras 5.8, 5.9) points to respiration processes occurring in Spring and Autumn. This mechanism was favoured by the low water column height and higher organic matter and nutrients (data not presented) transported to the lower section of the estuary. In fact, several authors (e.g., Hammond *et al.*, 1999; Cai *et al.*, 2000; Forja *et al.*, 2004; Ferrón *et al.*, 2007) conclude that benthic respiration may be an important source of CO_2 to the water column in different coastal environments.

Furthermore, in order to better understand the mechanisms underway, the ratio of calcification to photosynthesis ($\Delta TA/\Delta DIC$) was calculated. This ratio ranges from 0.0 to 2.0, approaching 0.0 when only net photosynthesis (no calcification) occurs and 2.0 when calcification is the only process present (Gattuso *et al.*, 1999). Based on linear regression equations, the ratio $\Delta TA/\Delta DIC$ of 1.08 and 0.99 was obtained in Spring and in Autumn, respectively (Figura 5.14A, D), indicating the occurrence of processes of CaCO₃ precipitation/dissolution and benthic respiration/photosynthesis involved in changes in the lower Tagus estuary waters chemistry. Studies undertaken by Yates *et al.* (2007) mention a ratio value of 0.44 for Florida Bay and of 0.23 for Tampa Bay, suggesting that calcification in Florida Bay is a more important contributor to changes in seawater chemistry than in Tampa Bay. Also a ratio of 0.85 has been determined in the Loire estuary, which according with Abril *et al.* (2003) was consistent with calcite dissolution mechanisms.

As for the surface waters adjacent to Tagus estuary, Oliveira *et al.* (2006) have described the complexity of different processes/mechanisms interactions as well the responsible factors for the spatial and seasonal pCO_2 variability in the coastal segment.

CONCLUSIONS

The distribution patterns of environmental variables along tidal cycles in lower Tagus estuary were distinct at different tide conditions (neap/spring), either due to the tide amplitude effects or/and tidal asymmetric behaviour. During Spring and Autumn, a dominant current east-west bound transports CO₂ enriched estuarine water offshore during ebb, and the reverse tidal current transports saltier and more productive marine water into the estuary during flood. In the lower estuary, tidal CO₂ variability was revealed to be dependent, besides physical variables and processes such as tidal advection and horizontal mixing of two water masses, on particular biogeochemical processes. Information has been given regarding the co-occurrence of the following processes: (1) inorganic carbon respiration responsible for producing CO₂ in the water column, especially at low tides, (2) photosynthesis consuming CO₂ mainly observed at high tide, particularly in Spring, (3) CaCO₃ precipitation resulting in CO₂ increase, (4) carbonate dissolution resulting in increases in TA and DIC at low tides. This latter process may favour a decrease in CO₂ concentration in the water which, in a way, is counteracted by the inorganic carbon respiration. Additional information regarding the Ca²⁺ distribution along the estuary as well as sediment DIC and TA fluxes would assist in properly accounting for these last two processes.

This study intends to contribute to the understanding of mechanisms involved in short-scale CO_2 variability in estuaries. Nevertheless, research including more field data of short-term (tidal and daily) variations is required in order to fully understand processes and differences among different types of estuaries in terms of the inorganic carbon system.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to A.C. Oliveira, C. Gonçalves, C. Araújo, I. Franco, J. Garcês, L.P. Oliveira, M.R. Pinto, S. Costa and V. Franco for sampling, technical and analytical assistance. Thanks are also due to T. Pilar-Fonseca for statistical analysis. This work was financed by a grant from "Fundação para a Ciência e Tecnologia" (FCT – Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior) for A.P. Oliveira Ph.D. research under contract SFRH/BD/28507/06 and by E.U. Project POPesca/MARE 22-05-01-FDR 00015.

Table B2.1 – Range of environmental variables in Tagus estuary anchor station during Spring and Autumn 2007. Q represents Tagus River flow.

Season	Tide	Tide amplitude (m)	Q^a $(m^3 s^{-1})$	S	Т (°С)	Chl a (mg m ⁻³)	DO (mg l ⁻¹)	
Spring	spring	3.9	15	32.1 - 35.2	(0)	0.5 – 10.2	7.13 – 9.06	
	neap	1.4	24		16.0 - 18.6			
Autumn	spring	3.5	18	29.5 - 35.3	20.5.25.2	141 160	0.40.0	
	neap	1.7	17		9.5 - 35.3 14.1 - 16.0	0.4 – 0.9	7.02 - 7.76	

^a Tagus river flow was taken from Almourol station (the most downstream hydrological station, ~85 km upstream the estuary mouth with a complete data series) since on-the-spot water discharge data was not available. Values were obtained from the Portuguese Water National Institute (INAG, I.P.) in a public database (www.inag.pt)



Figure B2.1 – Map of Portugal with enlarged portion of Tagus estuary (SW Portugal). Shaded areas represent intertidal zones and black circle indicates location of the anchor station.

B.3 Assessment of *p*CO₂ variability on a tidal and seasonal scale in a midlatitude estuarine system (Tagus estuary, Portugal)

Ana Paula Oliveira, Tereza Pilar-Fonseca e Graça Cabeçadas *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (em revisão)

ABSTRACT

This study provides for the first time an evaluation of CO_2 partial pressure (pCO_2) variability on different time scales for Tagus mid-latitude estuarine system. Variations of pCO₂ and related environmental parameters in surface seawater of lower Tagus estuary, are described at both tidal (neap-spring) and seasonal (Winter, Spring, Summer and Autumn) time scales, from February to December 2007. Surface waters were always oversaturated in CO₂ with respect to the atmosphere, reaching values up to 250%. Over a tidal cycle, pCO_2 is essentially influenced by tidal advection and horizontal mixing of the two water masses present (estuarine and oceanic). Tidal data point out to the influence of the upper/central estuary inputs displaying the highest pCO_2 values as well as to *in situ* production within the system, on the site. pCO_2 varied seasonally, with values decreasing from ~890 µatm in Winter to ~400 µatm in Summer and increasing again to ~990 µatm in Autumn. A generalized linear model applied to the overall dataset explained 69% of pCO₂ variability, being thermodynamic effect of temperature and biological activity the main processes responsible for the variability. Tidal pCO_2 variation in Tagus estuary lower section corresponded to ~35% of its seasonal variability, emphasizing the importance of tidal fluctuation on inorganic carbon dynamics. Thus, these results indicate that the use of seasonal data sets without consideration of tidal variability, may impart significant errors in annual carbon budget estimations, reinforcing the need for higher resolution measurements of carbon and related parameters in estuarine ecosystems. Computed water-air CO₂ fluxes indicate that the Tagus estuary section directly influenced by the ocean, acted as a source of CO_2 to the atmosphere throughout the year 2007, at an average rate of 10.5 mol C m⁻² yr⁻¹, accounting the Winter for the highest fluxes.

Keywords: carbon dioxide, air-water exchanges, tidal variations, seasonal variations, estuaries, Tagus estuary

INTRODUCTION

It is unequivocally accepted that inner estuaries act as sources of CO₂ to the atmosphere due to their heterotrophic ecosystem metabolic status (Odum and Hoskin, 1958; Odum and Wilson, 1962; Heip *et al.*, 1995; Kemp *et al.*, 1997; Gattuso *et al.*, 1998; Gazeau *et al.*, 2004; Hopkinson

and Smith, 2005). A recent compilation (Chen and Borges, 2009) of available air-water CO₂ fluxes in inner estuaries indicates that these near-shore ecosystems emit CO₂ to the atmosphere at an average of 32.1 mol C m⁻² yr⁻¹. Scaling of this value yields CO₂ emissions of 0.36 Pg C yr⁻¹, although this value is prone to large uncertainty due to poorly constrained ecosystem surface area estimates (Chen and Borges, 2009). A conspicuous and important aspect of this compilation is the CO₂ partial pressure (pCO₂) great variability, with values varing between 143 and 11335 µatm, yielding air-sea fluxes from 2.2 to 76.0 mol C m⁻² yr⁻¹. This extreme variability of CO₂ is significantly greater in space and time than is typically observed in open ocean environments. Although high pCO₂ in all estuaries is ubiquitous, the factors controlling pCO₂ within estuaries may vary among systems according to environmental conditions. Moreover, it has been found that pCO₂ can present considerable spatial and temporal variations within the same estuary (e.g., Frankignoulle *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000), due to the hydrodynamic and geomorphological complexity of these littoral zones.

As estuaries cover extensive areas of coastlines worldwide, they play key roles in regional carbon cycling. Thus, the dynamic nature of estuarine systems and their crucial importance to constrain regional and global carbon fluxes, makes closely spaced time-series data imperative for characterizing accurately the CO₂ system and the net annual air-water exchange of CO₂. As a matter of fact the estuarine air-water CO₂ fluxes, which represent the sum of the major metabolic processes in the estuary, are strongly influenced by intra- and inter-annual variability under climatological/hydrological forcings, in particular when considering short time scales. Previous studies have not been able to determine accurately the impact of variation of environmental variables on estuarine air-water CO₂ fluxes, due to limited spatial-temporal sampling resolution. High resolution studies will provide further clues into estuarine mechanisms, both natural and anthropogenic susceptible to influence and indeed control major carbon flows as well as information on current CO₂ source/sink patterns. Given current concerns and the low resolution of available CO₂ data for European aquatic ecosystems (Gazeau et al., 2004), this paper focus on the study of CO₂ variability at different scales of a mid-latitude estuarine system, Tagus estuary (SW Portugal). As one of the largest estuaries in the west coast of Europe, Tagus is a particularly relevant system to perform such a CO_2 study. Thus, this paper describes the pCO_2 variability on a tidal and seasonal scale as well as the major processes affecting the respective variations in Tagus estuary, using data collected along the year 2007. A Generalized Linear Model is applied to the data set to estimate the effect of diverse environmental variables on pCO_2 variability. Also, air-water CO₂ exchanges are estimated.

MATERIAL AND METHODS

Study area

This study was conducted in Tagus estuary, a system located on the densely populated west coast of Portugal, in the Iberian Peninsula (38°36'- 39° N, 08°54'- 09°24' W) (Figure B3.1), supporting important human communities and natural resources. Tagus is a relatively shallow

mesotidal estuary connected with the Atlantic Ocean. It has a broad shallow bay with extensive intertidal areas that comprise 20 to 40% of its total area, respectively in spring and neap tides. A fringe of salt marsh vegetation, which covers approximately 13 km², occupies the upper littoral zone. Hydrographic conditions are mainly determined by a considerable riverine input and the inflow of saline water from the Atlantic. Saline waters may be often transported from 60 to 120 m depth since the coastal adjacent area is subjected to frequent upwelling events. The main freshwater source is the Tagus River with flows varying monthly from ~150 to ~800 $m^3\ s^{-1}$ (Santos et al., 2002), and other less important riverine discharges as Sorraia and Trancão rivers, as well as, some effluents from urban, industrial and agricultural sources. The residence time of the waters in the estuary vary between 26 and 8 days (Santos et al., 2002). Such features lead to a pronounced river plume extending in the coastal area. Besides the fresh water inlets, an important driver of this mesotidal system hydrodynamics is the astronomic tide with a dominant semidiurnal period and maximum amplitude reaching 4.8 m in spring tide. Also, storm surges favouring a significant elevation of the water level (relative to astronomical tide), caused by meteorological forcing are reported to be frequent in Tagus estuary lower section (Gama et al., 1994; Sebastião et al., 2008). Regarding wind conditions in the area, it blows predominantly from south and southwest during Winter, rotating progressively to northwest and north during Spring, and maintaining this direction during Summer.

Sampling

Sampling was performed at a fixed station located at the lower section of Tagus estuary (38°41.34'N, 09°13.39'W) in the vicinity of Lisbon, the Portuguese capital city (Figure B3.1). The lower estuary has a small width (2 km) and a large depth (30 m) channel. Sampling was conducted from February to December 2007, covered four seasons and included two tide conditions (neap and spring). Surface water sampling for both tidal cycles was carried out at neap and spring tide every hour for approximately 13 h. A total of 101 observations were recorded. Sampling dates and hydrological and meteorological data are detailed in Tabela 5.3.

Meteorological data

A Vaisala[®] meteorological station (Datalogger Campbell Scientific CR510) coupled with a MetOne 034A anemometer was used to collect *in situ* wind speed and direction. Continuous measurements were acquired with one minute sampling interval at 11 m height. Wind speed was referenced to a height of 10 m (u₁₀) using the algorithm given by Johnson (1999). We used one standard deviation of ± 2 m s⁻¹ as wind speed error.

Atmospheric CO₂ data was obtained from the Terceira Island's reference station (Azores, Portugal, $38.77^{\circ}N \ 27.38^{\circ}W$), a station which belongs to the network of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL)/Carbon Cycle Greenhouse Gases Group (CCGG) (Conway *et al.*, 2008). Subsequently, the observed atmospheric CO₂ content in mole fraction (in dry air) was converted into wet air

values using the algorithms given by Dickson *et al.* (2007). Atmospheric pCO_2 data obtained from our single day shipboard was only available for some sampling periods while Terceira data represents readily accessible continuous thropospheric dataset for the complete study period. Significant correlations were found out between Terceira data and shipboard data available ($r^2 =$ 0.910, p < 0.05, n = 45). The discrepancies lied between 3 and 13 µatm, whose impact of using Terceira data on this study was considered negligible.

In situ measurements

Temperature (T) and salinity (S) parameters were determined *in situ* with a CTD (Condutivity, Temperature, Depth) Aanderaa probe. Salinity was calibrated with an AutoSal salinometer using IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans) standard seawater with a variation coefficient of 0.003%.

Chemical analysis

Dissolved oxygen (DO) was analysed following the Winkler method (Carrit and Carpenter, 1966) using a whole-bottle manual titration. The coefficient of variation associated with this method ranged from 0.08 to 0.25%. pH was measured at 25°C immediately after sample collection using a Metrohm 704 pH-meter and a combination electrode (Metrohm) standardised against 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol seawater buffer (ionic strength of 0.7 M) with a precision of 0.005 pH units. Samples for total alkalinity determinations (TA) were filtered through Whatman GF/F filters (0.7 μ m) and titrated automatically with HCl (~0.25 M HCl in a solution of 0.45 M NaCl), past the endpoint of 4.5 (Dickson *et al.*, 2007) with an accuracy of ±2 μ mol kg⁻¹, which was controlled against certified reference material supplied by A.G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, California). Chlorophyll *a* (Chl *a*) was determined by filtering, under a 0.2 atm vacuum, triplicate aliquots of ~150 ml water through Whatman GF/F filters (0.7 μ m), which were immediately frozen and later extracted in 90% acetone for analysis in a fluorometer Hitachi F-7000, calibrated with commercial solutions of Chl *a* (Sigma Chemical Co.). The variation coefficient was 1.8%.

Estimated parameters

pH values at *in situ* temperature, were calculated from pH, total alkalinity (TA) and *in situ* temperature. For these calculations the carbon dioxide constants of Millero *et al.* (2006) were applied.

Dissolved inorganic carbon (DIC) and partial pressure of CO_2 in seawater (pCO_2) were calculated from *in situ* temperature, corrected pH and TA, using the carbonic acid dissociation constants given by Millero *et al.* (2006) and the CO₂ solubility coefficient of Weiss (1974). Errors associated with DIC and pCO_2 were estimated to be respectively ±5 µmol kg⁻¹ and ±10 µatm (accumulated errors on TA and pH).

The water-air CO₂ fluxes (CO₂ Flux) were computed according to equation:

 $CO_2 Flux = k \cdot K_0 \cdot \Delta p CO_2 \tag{1}$

where *k* is the gas transfer velocity, K_0 the solubility coefficient of CO₂ and Δp CO₂ the water-air gradient of *p*CO₂. Positive CO₂ flux indicates emission of CO₂ from water to the atmosphere and negative otherwise. To bracket the most likely value for *k*, our calculations were based on a set of parameterizations: (1) Carini *et al.* (1996) relationship (hereinafter referred to as C96), based on a SF₆ release experiment in the Parker River estuary, (2) Raymond and Cole (2001) relationship (hereinafter referred to as RC01) based on a compilation of published *k*₆₀₀ values in various rivers and estuaries using different methodologies (floating chamber, natural tracers (CFC, ²²²Rn) and purposeful tracer SF₆), (3) Borges *et al.* (2004a) relationship (hereinafter referred to as B04) based on floating dome CO₂ measurements in the Scheldt estuary, and (4) Abril *et al.* (2009) relationship (hereinafter referred to as A09), which takes into account the estuary surface area and turbidity. The conceptual relationship of O'Connor and Dobbins (1958), accounting for the contribution of the water, was added to each of the four parameterizations described above.

Water current and tidal height for the fixed station at Tagus estuary were obtained by running the MOHID model (information online at www.mohid.com). The MOHID Water Modelling System is a 3D marine ecological model that has been applied to Tagus estuary in simultaneous hydrodynamic and biogeochemical studies (e.g., Martins *et al.*, 2001; Mateus, 2006).

Statistical analysis

All exploratory analysis and statistical modelling was implemented using the statistical software R 2.7.1 (Insightful Corp., 1999). A (logarithmic) transformation of the response variable pCO_2 to linearity was necessary in order to perform subsequent analyse (Shapiro-wilk test for normality, p < 0.05). The ANOVA (Analysis Of Variance) was tested for significant differences in the following factors: tide (2 levels, neap and spring), tidal current (2 levels, ebb and flood), hour (variable was categorized into 3 levels, morning, noon and afternoon) and season (4 levels, spring, summer, autumn and winter). All explanatory variables were considered statistically significant at a significance level of 0.05. Model building by variable selection was necessary to eliminate multicollinearity between independent variables. The backward elimination procedure was applied to obtain an ideal subset model. This method entered all four factors and their first order effects (interactions between factors). Non-significant variables were removed according to the Akaike Information Criterion (AIC) (Hastie and Pregibon, 1993).

A generalized linear model (GLM) with a log link function was applied to the entire data set to estimate the effects of various environmental variables (*S*, *T*, DO, and Chl *a*) on the response variable pCO_2 . An analysis of deviance was performed to assess the goodness-of-fit of the model.

RESULTS

Ranges for the physical-chemical and biological parameters are presented in Tabela 5.4.

The GLM model, after a backward selection using the AIC, included the following factors: season, tide, tidal sequence, hour, and three interactions (between season and tide, season and tidal sequence and hour and tide). When applying one-way ANOVA for each of the four factors, the season and the tide were considered statistically significant (p < 0.05).

Hydrodynamics

Tagus river inputs reflect the common pattern of a mid-latitude system, displaying, in general higher discharges in Winter and the lower ones in Spring/Summer (Tabela 5.3). It was, however, noticed during the Summer a relatively high discharge of 109 m³ s⁻¹ at neap tide and in Autumn, under quite dry conditions, reduced river discharges of only 17-18 m³ s⁻¹ (Tabela 5.3). The impact of the river inflows on the estuary channel, in terms of salinity and temperature, is observed in the T-S diagram (Figura 5.6). Colder riverine influenced waters were observed in Winter and Autumn and warmer river impacted water was transported to the estuary during the productive period (Spring and Summer). The occurrence of a relatively intense discharge in winter (370 m³ s⁻¹; Tabela 5.3) resulted on lower salinities, ranging from 22.3 to 30.8 (Tabela 5.4; Figura 5.6), while the exceptional high discharge in Summer (Tabela 5.3) originated a decrease in salinity which varied from 35.2 to 30.4 (Tabela 5.4; Figura 5.6).

Tidal amplitude at neap conditions varied between 1.3 (Winter) and 2.1 (Summer) and at spring conditions between 3.0 (Summer) and 3.9 (Spring) (Tabela 5.3).

Tidal variability

In order to illustrate the semidiurnal tidal variability of pCO_2 in the estuary, data was recorded in the fixed station in Autumn 2007, when river discharges were minima at both tide conditions (Tabela 5.3). Figura 5.8 shows the semidiurnal tidal cycle effect on *T*, *S*, DO, Chl *a*, TA, DIC, pH and pCO_2 parameters at spring and neap tide, and illustrates marine and estuarine waters mixing within Tagus channel.

As mentioned by Oliveira and Cabeçadas (2011), in spring tide most sampling was carried out at flood, and the tendency observed is that salinity tracks the tidal advection with its maximum and minimum practically coincident with high and low tide (Figura 5.8A). The other variables follow the semidiurnal tidal cycle as well: in general, maximum values of *T*, DO, Chl *a* and pH were attained simultaneously with minimum values of TA and DIC (Figura 5.8A, B, C, D) at high tide, indicating that warmer and biologically more productive marine waters impoverished in alkalinity are transported to the estuary by the flooding tidal current. During neap tide most of the sampling occurred at ebb and a slight disphase between the salinity maximum and the high tide was observed. Actually, minima values of *S* and *T* were reached at the initial hours of flood (Figura 5.8E). Such features were also reflected on trends of Chl *a*, DO, pH, TA and DIC (Figura 5.8F, G, H). Plots of temperature, pH, TA, DO and Chl *a versus* salinity (Figure B3.2) reveal, as well in this period of the year (Autumn), that at flood (spring tide) warmer and more productive offshore waters with higher pH dominate the lower estuary, while at ebb (neap tide), an impact
of Tagus estuary colder, more oxygenated and less productive waters enriched in carbonates was observed (Figure B3.2A, B, C, D, E).

It is also noticed that levels of CO₂ in the estuary in Autumn, follow the tidal cycle, increasing at ebb at both tide conditions (Figura 5.8D, H) (Oliveira and Cabeçadas, 2011), indicating the transport of CO₂ enriched estuarine waters to the coast. Such features are also evidenced on plots of pCO₂ against salinity (Figure B3.2F) and, although not so obviously, with tidal elevation (Figure B3.2G). For this period of the year, the tidal influence on pCO₂ variability was found out to be statistically significant (p < 0.05, n = 26).

Along the year 2007, considering all the samplings (n = 101), the difference of average ranges of tidal pCO_2 in the referred estuary site was 208 µatm, being such value calculated as the average of the difference between the least and greatest values observed for each tidal cycle.

Seasonal variability

Box plots showing physical-chemical and biological water properties for the four periods sampled in 2007 are presented in Figura 5.11. As shown in this figure, all parameters reflect seasonal variation. Temperature and salinity increased from Winter to Spring/Summer, ranging temperature from 14.1°C to 19.2°C and salinity from 21.2 to 35.3 (Figura 5.11A, B; Tabela 5.4). Salinity values were strongly affected by river discharges, being the lowest values attained in Winter displaying considerable variability (Figura 5.11B). As expected, maximum Chl *a* concentrations were measured during the productive period, a maximum value of 10.2 mg m⁻³ reached in Spring in spring tide, associated with high variability, while values of Chl *a* hardly attained 1.1 mg m⁻³ during the non-productive period (Figura 5.11C; Tabela 5.4). pH varied from 7.88 to 8.19, the highest values recorded as well during Spring and Summer (Figura 5.11D; Tabela 5.4). On the other hand, also in that period of the year, the lowest values of TA were attained (Figura 5.11E, Tabela 5.4). Regarding *p*CO₂, mean values ranged from 402 to 990 µatm throughout the year and displayed maximum values during the non-productive period (Figura 5.11E; Tabela 5.4). The amplitude of *p*CO₂ seasonal signal was 588 µatm.

In order to assess the effect of different environmental variables (*S*, *T*, DO and Chl *a*) on pCO₂ response, the GLM model was applied to the complete data set and the following equation came out:

 $log (E(pCO_2) = 7.50 + 0.05 \cdot DO - 0.08 \cdot T - 0.04 \cdot Chl a$ (2)

where *E* is the expected (mean) value of pCO_2 in µatm, *T* in °C, DO in mg l⁻¹ and Chl *a* in mg m⁻³.

The respective model was found out to explain 69% of pCO_2 variability, being the temperature (58%) and Chlorophyll *a* (8%) the variables that most accounted for that deviance (Tabela 5.5).

Water-air CO₂ fluxes

Daily average CO_2 water-air fluxes for each tidal cycle sampling, estimated taking into account the three mentioned parameterizations, are presented in Figura 5.17, as well as the respective

fluxes against the wind speed. In general the highest fluxes were observed during more intense wind speed, except for 3 samplings, which occurred during the productive period (Figura 5.17B), implying that other mechanisms acted on that occasion. The averaged CO₂ fluxes, resulting from the four parameterizations, increased from $15.7 \pm 5.2 \text{ mmol C} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in Spring to $56.0 \pm 21.9 \text{ mmol C} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in Winter, following a seasonal pattern (p < 0.05, n = 101).

DISCUSSION

Tidal variability

Patterns of distribution of environmental variables along tidal cycles in Tagus estuary site at different tide conditions (neap/spring) were different, either due to the tide amplitude effects or/and tidal asymmetric behaviour. According to Fortunato et al. (1999), floods are typically one hour longer than ebb in the estuary, which leads to stronger velocities attained during ebbs. As already mentioned by Oliveira and Cabeçadas (2011), examination of tidal data from Autumn 2007 shows that the respective environmental variables distributions point out to some common features: a dominant current east-west bound transporting CO₂ enriched water to the lower estuary, while the reverse tidal current introduces saltier and more phytoplankton productive marine water into the estuary (Figura 5.8, Figure B3.2). When river discharge was minimum, as happened by Autumn 2007, salinity amplitude in surface water varied between 2.0 and 4.1 along the 13-hour cycle, and since vertical stratification was absent (corroborated by CTD profiles, data not shown), salinity changes were mostly attributed to the effect of horizontal mixing and advection. Trends along the tide in concentrations of water properties reflect the effect of such physical processes. Water advection was also the key factor controlling TA, DIC and AOU (Apparent Oxygen Utilisation) variability in the Guadalquivir estuary (SW Spain) (de la Paz et al., 2007). As mentioned, the range of variation of pCO_2 seems also to be a function of tide amplitude. In fact, higher variability was, in general, observed associated with spring tide data (Figura 5.11F). For example, considering Spring data, when higher tide amplitude occurred on April 17th (Tabela 5.3), pCO₂ amplitude over the tidal cycle was 330 µatm. By contrast, on April 24th when tide amplitude was only 1.4 m (Tabela 5.3), pCO_2 amplitude was just 100 µatm. Mixing processes, computed using a linear regression approach, were responsible for 50 to 70% of the CO_2 system parameters (TA, DIC, pCO_2) variabilityin Tagus estuary lower section.

The tendency of elevated pCO_2 at low tides in Tagus channel might be also associated with biogeochemical processes, namely inorganic carbon respiration and photosynthesis occurring in the upper/central estuary parts. As a matter of fact, during low tide the water column is shallow and high loading of organic matter and nutrients (data not shown) are enhanced which may favour *in situ* production of CO₂. Actually, several authors have concluded that benthic mineralization processes can be a major source of CO₂ (e.g., Hammond *et al.*, 1999; Cai *et al.*, 2000; Forja *et al.*, 2004; Ferrón *et al.*, 2007) to the water column in different coastal systems.

Thermodynamics of temperature impacts on pCO_2 variation can be assessed, according to Takahashi *et al.* (1993), using an average temperature for each sampling period. This gives a

correction of 2% of the measured value on average, suggesting that the difference in the magnitude of pCO_2 between tides is not affected by thermodynamic effects.

Hence, CO_2 variability on a tidal scale in Tagus estuary is essentially influenced by physical and processes as tidal advection and horizontal mixing of the two water masses present, namely Tagus estuarine water and oceanic water. Biological activity may account to a lesser extent to such variability.

Seasonal variability

As shown in Figure 5.11, all the studied variables reflect seasonal variation typical of a midlatitude system. During Winter, the highest observed pCO_2 value was 890 µatm, corresponding to an oversaturation of ~230% of pCO_2 (calculated using the annual mean of atmospheric $pCO_{2,air}$ of 389.2 µatm). During Spring and Summer pCO_2 values dropped attaining 402 µatm and increased again in Autumn to a maximum of 990 µatm, showing an oversaturation of ~250%. These values are within ranges recently reported in other coastal systems (data compilation in Chen and Borges, 2009).

The GLM model applied to all data set (n = 101) (Tabela 5.5) indicates that the thermodynamic effect of temperature and, to a lesser extent, the biological activity are the main factors affecting pCO_2 annual variability.

The relationship between surface water pCO_2 and temperature (Figura 5.12) shows different patterns regarding the productive and non-productive periods: decreasing pCO_2 with temperature rise during Autumn, and the opposite pattern in Spring and Summer. The negligible phytoplanktonic production might have also contributed to the elevated pCO_2 values during Autumn. In the productive period there was no correlation between pCO_2 and T (p > 0.05), suggesting that pCO_2 is independent of temperature in that period of the year. Actually, when a statistical GLM model was applied only to the productive period data set (n = 52), pCO_2 variability was found out to be satisfactorily explained by Chl *a* and DO (33% of the variability), therefore by biological processes. Although the interpretation of GLM results must be done with caution due to the relatively low number of observations under analysis, the decrease of pCO_2 values during the productive period, very likely, resulted mainly from phytoplankton blooms and related photosynthetic assimilation of CO₂.

Water-air CO₂ exchanges

It is clear that the magnitude of CO_2 fluxes emitted from the Tagus specific site, differs significantly depending on the gas transfer velocity used (Figura 5.17). The estimated fluxes differed from each other from 2 to 38%. Such significant differences in fluxes have been reproduced in numerous CO_2 studies and have been identified as major sources of uncertainties in calculations of CO_2 fluxes. Borges *et al.* (2004a) point out that the greatest source of uncertainty in the calculation of gas fluxes arises from the rate term *k* in both open and coastal environment processes. In shallow coastal sites where important sources of turbulence exist (e.g., boundary friction, current velocity), one or more of these processes may control the water-air exchanges depending on the coastal ecosystem and the environment conditions. Specifically, in macrotidal estuaries, tidal currents were found to significantly affect k, especially under low wind conditions (Zappa *et al.*, 2003, 2007; Borges *et al.*, 2004a, b). Another source of uncertainty is the inherent differences in various measurement techniques. For this reason, some authors (Kremer *et al.*, 2003; Zappa *et al.*, 2003, 2007; Borges *et al.*, 2004a, b) concluded that a simple parameterization of k as a function of wind speed is site specific in estuaries, and that the use of generic relationships to estimate water-air fluxes can lead to substantial errors. Nevertheless, the variability of the calculated water-air CO₂ fluxes throughout the tidal cycle, as a result of fluctuations in both ΔpCO_2 and wind speed, is larger (50-80%) than the variability of fluxes using different parameterizations. Hence, for estimates of CO₂ sinks/sources in Tagus estuary and in areas and seasons presenting strong diurnal cycles of temperature and productivity, it is preferable to perform measurements that account for short time variability.

Despite the different values coming out from the various parameterizations, CO_2 fluxes show a seasonal pattern: the highest fluxes were attained in Winter and the lowest in Spring and Summer (Figura 5.17). Another common feature was the highest emissions to be, in general, coincident with the highest wind speed (Figura 5.17B), indicating that CO_2 exchanges are, to a large extent, driven by wind speed. Exceptions were noticed during some occasions of the productive period (Figura 5.17B) when high wind speed was associated with low pCO_2 , most likely due to primary production.

Throughout the year 2007, the directly marine influenced part of Tagus estuary acted as a weak source of CO_2 to the atmosphere, at an average rate of 10.5 mol C m⁻² yr⁻¹ (average value for the four parameterizations). This value is within the range reported for near-shore ecosystems (data compilation in Chen and Borges, 2009).

CONCLUSIONS

 CO_2 dynamics in the lower Tagus estuary marine influenced area is the result of several interrelated factors and processes on tidal and seasonal scales. The tidal variation of pCO_2 was found out to correspond to ~35% of the seasonal range of variability, emphasizing the importance of tidal fluctuations on carbon variability in the estuary. Thus, the use of seasonal data sets without quantifications undertaken along the day and characterization of tidal trends may cause large errors in annual carbon fluxes and budget calculations. For example, consistently during the measurement period between approximately 13 and 18 hours, lower pCO_2 values occurred in high tides. So, the use of "single-point" monthly or seasonal data collected during low tide in order to calculate a CO_2 gas-flux budget might overestimate the flux of CO_2 to the atmosphere in this Tagus location. Similarly, use of monthly or seasonal data collected during high tides at the sunlight intensity would underestimate the flux of CO_2 to the atmosphere. So, our results strongly illustrate the need for higher temporal-resolution data for the assessment of coastal carbon fluxes for this estuary, as noted by other researchers referring to

other ecosystems (e.g., Cai *et al.*, 1999; Borges and Frankignoulle, 1999; Yates *et al.*, 2007). Thus, the combination of seasonal point and transect measurements with periodic diurnal measurements of system parameters will improve annual carbon budget calculations and may provide better numeric modelling of water quality. The use of drifting buoys following the movement of the water and allowing the study of the variability of the estuarine carbon dioxide daily and seasonally is strongly advised for a dynamic system like Tagus estuary, in order to account for rigorous budgets of water-air fluxes.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank A.C. Oliveira, C. Gonçalves, C. Araújo, I. Franco, J. Garcês, L.P. Oliveira, M.R. Pinto, S. Costa and V. Franco for sampling, technical and analytical assistance. Thanks are due to M. Mateus for water current and tidal height data. This work was financed by a grant from "Fundação para a Ciência e Tecnologia" (FCT – Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior) for A.P. Oliveira Ph.D. research under contract SFRH/BD/28507/06 and by E.U. Project POPesca/MARE 22-05-01-FDR 00015.



Figure B3.1 – Map of Tagus estuary (SW Portugal) showing location of fixed sampling station.



Figure B3.2 – Autumn 2007 data mixing plots for (A) temperature (*T*), (B) pH, (C) alkalinity (TA), (D) dissolved oxygen (DO), (E) chlorophyll *a* (Chl *a*) and (F) CO₂ partial pressure (pCO_2). (G) pCO_2 versus tidal height (H, m).

B.4 The inorganic carbon system distributions and CO₂ fluxes in one of the largest Western European estuaries, the Tagus (Portugal)

Ana Paula Oliveira, Graça Cabeçadas e Marcos Duarte Mateus *Continental Shelf Research* (submetido)

ABSTRACT

From 1999 to 2007 ten field cruises covering the four seasons were carried out in Tagus estuary, during which several environmental and CO_2 system parameters were measured, generating a multiparameter data base.

Both total dissolved inorganic carbon (DIC) and total alkalinity (TA) values showed similar spatial patterns in terms of increases with salinity. In the estuarine mixing zone for salinities higher than 10, DIC and TA were generally conservative while at the upper estuary a complex distribution pattern was present. The non-conservative behaviour on that estuary segment was attributed to riverine/terrestrial runoff, photosynthesis, aerobic respiration, organic matter mineralization and CaCO₃ precipitation/dissolution.

Tagus estuary was always CO_2 supersaturated, with partial pressure of CO_2 (pCO_2) reaching values as high as 9160 µatm in the upper estuary. The elevated pCO_2 values induced a high CO_2 efflux and an average emission to the atmosphere of 0.11 Tg C yr⁻¹ was estimated for the entire estuary.

The upper estuary DIC values were rather stable during all survey periods $(1786.9 \pm 155.8 \mu mol kg^{-1})$, being estimated an annual mean riverine DIC flux to the estuary of 0.27 Tg C yr⁻¹. The total DIC flux from the estuary to the adjacent coastal waters, on the other hand, was calculated to be 0.37 Tg C yr⁻¹. It has been estimated that while only 8% of the riverine DIC is ventilated, 23% of the DIC exported from Tagus estuary is emitted to the atmosphere. The Tagus estuary net heterotrophy was estimated to be -0.10 ± 0.06 Tg C yr⁻¹.

Keywords: inorganic carbon cycle, air-water exchanges, biogeochemical processes, estuaries, Tagus estuary

INTRODUCTION

Estuaries are among the most productive and dynamic aquatic ecosystems on earth (e.g., Ketchum, 1983; Gattuso *et al.*, 1998). Usually these systems are characterized by strong physical-chemical gradients, enhanced biological activity and intense sedimentation and ressuspension. Nowadays it is unequivocally accepted that inner estuaries act as sources of CO_2

to the atmosphere emitting on average 32.1 mol C m⁻² yr⁻¹ (Chen and Borges, 2009), mainly due to their heterotrophic metabolic status (e.g., Odum and Wilson, 1962; Kemp *et al.*, 1997; Gattuso *et al.*, 1998; Gazeau *et al.*, 2004). The net heterotrophy of inner estuaries is sustained by terrestrial/riverine organic carbon inputs and, in populated areas, by waste water as well. Hence, inner estuaries are effective filters for terrestrial/riverine inputs and impose a by-pass of carbon towards the atmosphere.

The carbon entering the estuaries can be transported by various means. Some will be emitted to the atmosphere in the form of CO_2 , some will remain in the water column and in the sediment and part will be exported to the nearby coastal area. The flux and/or residence of carbon in each of these compartments depend on the characteristics of each estuary as well as on the season of the year and time of the day the study is carried out. For example, in Scheldt estuary approximately 60% of the respiratory CO_2 is released to the atmosphere, 26% is transferred to the sediment and only 14% remains in the water column (Gattuso *et al.*, 1998). Moreover, within the estuary, spatial variability plays an important role due to the hydrodynamic and geomorphological complexity of these littoral zones. Thus, among the most important current issues in marine and freshwater geochemistry are the fluxes, sources, and mechanisms of CO_2 transport and transformation.

An aspect of the recent compilation of available water-air CO_2 fluxes in inner estuaries (Chen and Borges, 2009) is that the west European inner estuaries have been the more extensively studied, representing 47% of the total results presented. Still, inter-annual and decadal variability of water-air CO_2 fluxes is, so far, undocumented in some estuarine environments. Concerning Portugal, a country localised at the eastern boundary of the Subtropical North Atlantic, few studies have been undertaken. As a matter of fact, data of water-air CO_2 fluxes are available for three Portuguese estuarine systems, the Aveiro Lagoon (Borges and Frankignoulle, unpublished data) and the estuaries Douro and Sado (Frankignoulle *et al.*, 1998). However, in none of them the inorganic carbon dynamics in the estuary has been assessed. This paper intends to fulfil this gap focusing on the CO_2 dynamics along Tagus estuary (Portugal), one of the largest (in terms of surface area) western European estuaries. Spatial and temporal CO_2 variability is addressed in this estuary based on 10 surveys carried out from 1999 to 2007. Besides that, this work intends to identify and study the dominant factors influencing the inorganic carbon system. In addition, the water-air CO_2 fluxes over the length of the estuary have been estimated.

MATERIAL AND METHODS

Study area

The Tagus Estuary (Figura 5.1), located at the southwest Portugal $(38^{\circ}36'-39^{\circ}N, 08^{\circ}54'-09^{\circ}24'W)$, supports important human communities and natural resources. It is an inundated valley with a submerged area of 320 km² and about 40% of its surface is composed of intertidal areas, of which ~20 km² are occupied by salt marsh vegetation and ~80 km² are mudflats. Salt

marshes are dominated by *Spartina maritima* (Poales: Poaceae), *Halimione portulacoides* (Caryophyllalles: Chenopodiaceae) and *Arthrocnemum fruticosum* (Caryophyllalles: Chenopodiaceae) (Caçador *et al.*, 1996). This mesotidal estuary (tidal range 1-4 m) is characterised by a particular setting including a narrow and fault-controlled inlet channel that separates the outer wave-dominated estuarine domain from the inner broad and tide-dominated region.

The wind regime over the estuary area is subjected to predominant winds from south and southwest during winter, rotating progressively to winds from northwest and north during spring and maintaining these directions throughout the summer months. Given the seasonal variability of meteorological conditions and river discharges (mean annual flow of 350 m³ s⁻¹; SNIRH, 2010), the estuary is characterized by strong seasonal hydrodynamic and biogeochemical variability. Besides the seasonal pattern, there is also a strong horizontal gradient inside the estuary as a result of the hydrodynamic conditions mostly controlled by the tidal regime, with a dominant semidiurnal period and maximum amplitude of 4.8 m in spring tide. Middle estuarine areas (and upper areas to a lesser extent) have more stable and homogenous conditions displaying a higher residence time, while lower estuarine areas influenced by the tidal regime are characterized by a high variability. The residence time of the waters in the estuary varies between 26 and 8 days (Santos *et al.*, 2002). Typical tidal current speed is about 1.0 m s⁻¹ with maximum values of 2.5 m s⁻¹ at the inlet (MARETEC, 2001). The relatively high flow associated with the shallow depth prevents the formation of a late-spring thermocline, typical of temperate waters. Thus, the system is vertically well-mixed and has a mean tidal prism of $600 \times 10^6 \text{ m}^3$, about a third of the mean volume.

As a result of supporting the major population centre within its catchment basin (~2.3 million of inhabitants), Tagus estuary is subjected to intense anthropogenic disturbance, reflected in large loads of detrital organic matter and nutrients. Yet, organic loading has been reduced in recent years (Cabeçadas *et al.*, 2000; Cavaco *et al.*, 2006) due to the implementation of sewage treatment plants namely in Lisbon, the Portuguese capital city.

Sampling strategy

Data for Tagus estuary was obtained from ten cruises from 1999 to 2007, covering the four seasons (Tabela 5.2). The samplings were performed between the estuary mouth and the point at which freshwater was encountered. In this case sampling locations were not fixed, but instead were selected to provide a full coverage of a salinity gradient (from 0 to 35). A total of 18 sites were sampled at ebb conditions along a \sim 50 km stretch of the estuary close to the points shown in Figura 5.1. Surface seawater samples were collected with Niskin bottles.

Meteorological data

A Vaisala[®] meteorological station (Datalogger Campbell Scientific CR510) coupled with a MetOne 034A anemometer was used to collect *in situ* wind speed and direction data.

Continuous measurements were acquire with 1-minute intervals at 11 m height. Wind speed was referenced to a height of 10 m (u_{10}) using the algorithm given by Johnson (1999). We used one standard deviation of ± 2 m s⁻¹ as wind speed error.

Atmospheric CO₂ data was obtained from the Terceira Island's reference station (Azores, Portugal, 38.77°N 27.38°W), a station which belongs to the network of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL)/Carbon Cycle Greenhouse Gases Group (CCGG) (Conway *et al.*, 2008). Subsequently, the observed atmospheric CO₂ content in mole fraction (in dry air) was converted into wet air values using the algorithms given by Dickson *et al.* (2007). Atmospheric CO₂ partial pressure data obtained from our single day shipboard was only available for some sampling periods while Terceira data represents readily accessible continuous thropospheric dataset for the complete study period. Significant correlations were found out between Terceira data and shipboard data available ($r^2 = 0.910$, p < 0.05, n = 45). The discrepancies lied between 3 and 13 µatm, whose impact of using Terceira data on this study was considered negligible.

In situ measurements

Temperature (T) and salinity (S) were determined *in situ* with a CTD (Condutivity, Temperature, Depth) Aanderaa probe. Salinity was calibrated with an AutoSal salinometer using IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans) standard seawater and the variation coefficient was 0.003%.

Chemical analysis

Dissolved oxygen (DO) was analysed following the Winkler method (Carrit and Carpenter, 1966) using a whole-bottle manual titration. The coefficient of variation associated with this method ranged from 0.08 to 0.25%. pH was measured at 25°C immediately after sample collection using a Metrohm 704 pH-meter and a combination electrode (Metrohm) standardised (1) against NBS (National Bureau of Standards, nowadays NIST, National Institute of Standard and Technology) buffers pH 6.865 and pH 9.180 for samples with salinity lower then 20, and (2) against 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol seawater buffer (ionic strength of 0.7 M) for samples with salinities higher then 20 (Frankignoulle and Borges, 2001; Dickson et al., 2007). The precision was of 0.005 pH units. Samples for total alkalinity (TA) determinations were filtered through Whatman GF/F filters (0.7 µm) and titrated automatically with HCl (~0.25 M HCl in a solution of 0.45 M NaCl) past the endpoint of 4.5 (Dickson et al., 2007). This method was validated with certified reference standards supplied by A.G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, California), to an accuracy of $\pm 2 \mu mol kg^{-1}$. Chlorophyll *a* (Chl *a*) was determined by filtering, under a 0.2 atm vacuum, triplicate aliquots of ~150 ml water through Whatman GF/F filters (0.7 µm), which were immediately frozen and later extracted in 90% acetone for analysis in a fluorometer Hitachi F-7000, calibrated with commercial solutions of Chl *a* (Sigma Chemical Co.). The variation coefficient was 1.8%. Six aliquots of 100-1000 ml water samples were filtered through pre-combusted (2h at 450°C) Wathman GF/F filters, for suspended particulate matter (SPM) determinations (drying at 70°C). The respective filters were subsequently used for particulate organic (POC) and inorganic (PIC) carbon determinations using a CHN Fissons NA 1500 Analyser, using acetanilide as the calibration standard while the system blanks were obtained by running several empty ashed tin capsules. As the analyser provides a measure of total carbon, the inorganic fraction was removed drying the filters at 450°C. The method precision was of 0.47%.

Estimated parameters

Corrected pH values were calculated from pH, total alkalinity (TA) and *in situ* temperature. For such calculations Millero *et al.* (2006) carbon dioxide constants were applied.

Dissolved inorganic carbon (DIC) and partial pressure of CO₂ in seawater (pCO₂) were calculated from *in situ* temperature, corrected pH and TA, using the carbonic acid dissociation constants given by Millero *et al.* (2006) and the CO₂ solubility coefficient of Weiss (1974). Errors associated with DIC and pCO₂ were estimated to be respectively ±5 µmol kg⁻¹ and ±10 µatm (accumulated errors on TA and pH).

The water-air CO₂ fluxes (CO₂ Flux) were computed according to equation CO₂ Flux = $k \cdot K_0 \cdot \Delta p$ CO₂, where *k* is the CO₂ gas transfer velocity, K₀ the solubility coefficient of CO₂ and Δp CO₂ the water-air gradient of *p*CO₂. Positive CO₂ flux indicates emission of CO₂ from water to the atmosphere and negative flux otherwise.

Based on numerous theoretical, laboratory and field studies, it has been well established that kdepends on a variety of variables, the most important of them being the turbulence at the aqueous boundary layer for sparingly soluble gases like CO₂. Estuaries, and particularly macrotidal estuaries, are unique environments in which turbulence is simultaneously generated by wind forcing and boundary friction (at the surface and at the bottom) due to tidal currents (Zappa et al., 2003, 2007; Borges et al., 2004a, b). k versus wind speed plots, although displaying significant scatter, show a faster increase of k with wind speed in large estuaries than in small ones, due to a fetch effect. This suggests that k-wind speed relationships are site-specific (Kremer et al., 2003; Borges et al., 2004a; Guérin et al., 2007). Recently, Abril et al. (2009) revealed that wind, water current, surface area and turbidity, all significantly affect k in estuaries. Various measurement techniques on the gas transfer velocity in estuaries have been carried out using methods such as dual tracer addition (Clark et al., 1995; Carini et al., 1996), natural gas tracer (Clark et al., 1992) or floating dome technique (Marino and Howarth, 1993; Borges et al., 2004a). The tracer methods involve long term measurement of gas transfer velocity over the entire estuary, while the floating dome technique is a short term measurement affected by the system heterogeneity typical in estuaries. In any case, the selection of a particular value for k will affect the overall representation of the net ecosystem metabolism. Since in Tagus estuary k was not determined *in situ*, to bracket the most likely value for k we based our calculations on the parameterizations of (1) Carini et al. (1996) (hereinafter referred to as C96) involving a SF6

release experiment in the Parker River estuary, (2) Raymond and Cole (2001) (hereinafter referred to as RC01) based on a compilation of published k values in various rivers and estuaries, using different methodologies (floating chamber, natural tracers (CFC, 222Rn) and purposeful tracer SF6), (3) Borges *et al.* (2004a) (hereinafter referred to as B04), taking into account the contribution of the water current from the conceptual relationship of O'Connor and Dobbins (1958), and (4) Abril *et al.* (2009) (hereinafter referred to as A09) based on a generic equation that gives k as a function of water current velocity, wind speed, estuarine surface area and suspended matter content. The choice of these formulations was motivated by the relative similarity of Tagus estuary to the systems studied by the above authors, from the point of view of their physical characteristics (e.g., shallow, well-mixed, influenced by tides).

Water current and tidal height data at Tagus estuary were obtained by running the MOHID model (information online at www.mohid.com) in hindcast mode, prescribing real forcing for river discharge, tide and wind. The MOHID Water Modelling System is a 3D marine modelling platform that has been applied to Tagus estuary in simultaneous hydrodynamic and biogeochemical studies (e.g., Martins *et al.*, 2001; Mateus, 2006).

Estimated DIC fluxes

Based on Kaul and Froelich (1984) model, which allows the evaluation of the internal flux of a dissolved constituent through mixing curves, it was estimated how much DIC was added by net heterotrophy during estuarine transport through DIC *versus* salinity plots. Whenever the distribution of a dissolved constituent is continuous and predictable with simple polynomial equations, C_0 is where the polynomial equation defining DIC concentrations intersects the y-intercept (or the concentration at zero salinity), and C_S is the concentration of the constituent where the tangent at the seawater end-member crosses the y-intercept. Still, according to the same authors, the total exported flux from the estuary is given by $Q \cdot C_S$, where Q is the freshwater flow, $Q \cdot (C_S - C_0)$ the internal flux, and $Q \cdot C_0$ the flux from the freshwater end-member.

Statistical analysis

Exploratory analysis and statistical procedures were implemented using the statistical software Statistica $6.0^{\text{®}}$ (Statsoft Inc., 2001). Differences between sampling periods in the measured/calculated physical-chemical and biological parameters, were assessed using an analysis of variance (ANOVA), and differences between means have been considered statistically significant for p < 0.05. Linear correlations between system parameters were used in order to identify the dominant processes influencing surface water chemistry.

RESULTS AND DISCUSSION

General water properties

The range of values for physical, chemical and biological variables from 1999 to 2007 is shown in Tabela 5.2.

Salinity increased downstream (Figura 5.2A) with the lowest values attained in winter (Figura 5.3A) indicating that this parameter is strongly affected by the river discharge. The environmental conditions in the estuary end-members indicate that salinity at the marine influenced area was kept in general reasonably stable (Tabela 5.2) during the ten samplings, except in winter seasons and in May 2000. In March 2001 the river discharge was as high as 1861 m³ s⁻¹ and salinity all over the estuary did not surpass 12.5 (Tabela 5.2). As for temperature, a decrease from the upper to the lower estuary was observed during spring and summer (Figura 5.2B), which contrasts with what happens in winter and autumn when an increase down the estuary was displayed (Figura 5.2C). While the amplitude of temperature was 12°C in the river end-member an amplitude of only 5°C was recorded at the marine influenced area.

Due to the hydrodynamic conditions imposed by the tidal regime (tidal amplitude ranges from 1.5 to 4.0 m) and the water discharges (Tagus discharges ranging from 33 to 1861 m³ s⁻¹; Tabela 5.2), suspended matter spreads all over the estuary (Figura 5.2D). Still, a tendency of a decrease of suspended material was observed down the estuary in winter, while high amplitude levels of SPM were present during the productive period (spring and summer), in particular in the salinity range 20-30. This predominance of estuarine suspensions in the central/lower estuary can be interpreted as the result of salt marsh particles mixing and/or water circulation in the southern estuary rather than due to occurrence of biogeochemical processes. However, in general, the amount of SPM was low to moderate, rarely exceeding 120 mg l⁻¹ (Figura 5.2D; Tabela 5.2), and comparable to values recorded for the Scheldt and the Thames estuaries and much lower (~14 times) than concentrations measured in the highly turbid Gironde (Abril *et al.*, 2002).

Concerning oxygenation conditions, Tagus waters were always well oxygenated with in general saturation levels higher than 65% (Tabela 5.2), and an increase was noticed from winter to spring/summer (Figura 5.3B). During the productive period concentration of phytoplankton biomass (as Chl *a*) reached a maximum value of 73.4 mg m⁻³ and in the non-productive period (winter/autumn) hardly attained 3 mg m⁻³ (Figura 5.3C; Tabela 5.2). In general an increase of Chl *a* towards the fluvial section was observed.

Generally, river water carried higher contents of particulate material, phytoplankton biomass and nutrients (data not shown).

Variations of inorganic carbon system parameters

End-members variability

pH values in the marine section were rather constant (amplitude 0.21; Figura 5.4A) due to the seawater buffering capacity. By contrast, the river end-member pH varied largely (amplitude

1.10; Figura 5.4A), such variability being attributed to runoff coupled to changes in biological activity. TA and DIC values were always lower in the riverine section than in the marine area, varying between 977 µmol kg⁻¹ in winter and 2587 µmol kg⁻¹ in summer. In the most marine influenced area the parameters displayed more irregular values and varied, respectively, from 1469 µmol kg⁻¹ in winter to 2885 µmol kg⁻¹ in summer (Figura 5.4B, C; Tabela 5.2). Tagus riverine TA correlates negatively with average freshwater discharge ($r^2 = 0.482$, p < 0.05), as a classical behaviour of TA in rivers. Tagus riverine TA and DIC values were similar to the ones reported for the uppermost sections of other estuaries (e.g., Raymond et al., 2000; Brasse et al., 2002; Cai et al., 2004; Wang et al., 2005). pCO₂ values were higher in the riverine end-member, reaching values as high as 9160 µatm in winter (Figura 5.4D; Tabela 5.2), which is ~24 times higher than pCO_2 of atmospheric equilibrium (383.9 µatm). Other estuaries, as the upper Scheldt, revealed values of pCO₂ also as high as 9400 µatm (Frankignoulle et al., 1998) and 15500 µatm (Hellings et al., 2001). Cai and Wang (1998) estimated extremely high values of pCO_2 in low-salinity areas (1000 to > 6000 µatm) of Satilla and Altamaha Rivers. In the Saja-Besaya estuary, Ortega et al. (2005) reported pCO₂ values of 9728 µatm at salinities below 5. As suggested by some authors (Jones and Mulholland, 1998; Neal et al., 1998; Cole and Caraco, 2001; Richey et al., 2002), high pCO₂ values at riverine waters might be due to organic carbon mineralization in soils, river waters and sediments. Thus, the two end-members differences in inorganic carbon variability patterns indicate the complexity of input sources and processes acting along this estuary.

Seasonal and mixing patterns

It is noticed that along the Tagus estuary, pH vs. salinity showed scattered patterns and variations were not the same for all sampling periods: in autumn/winter, in general, was more acidic upstream (7.13-7.68) and increased with salinity to 7.83-8.03, while in spring/summer, most of the time, the upstream samples were more basic than downstream (Figura 5.5A). Such trends were attributed to more runoff in winter and more intense primary productivity upstream in spring/summer. Overall, pH values were higher in spring/summer and lower in autumn/winter (Figura 5.3D). TA and DIC increased from winter to spring/summer (Figura 5.3E, F), with values varying from 1401 to 3535 µmol kg⁻¹ during the productive period and from 977 to 2884 µmol kg⁻¹ during the non-productive period (Tabela 5.2). The variability was related, to a certain extent, to the river discharge, the highest values reached during the low flow period and the lowest values when intense river discharges occurred. TA and DIC plots against salinity (Figura 5.5B, C) show values increasing downstream, as has been recorded in other estuaries (e.g., Devol et al., 1987; Cai and Wang, 1998; Raymond et al., 2000; Brasse et al., 2002; Guo et al., 2008). Actually, when applying a linear regression to TA and DIC complete data set, r² values, respectively, of 0.725 and 0.624 for p < 0.05, were obtained. This nearly-conservative behaviour can be explained by the counterbalance between sources and consumption of TA and DIC along the salinity gradient. Nevertheless, when mixing curves were generated for individual sampling

periods, non-conservative relationships were definitely observed in March 2001 (Figura 5.5E), June 2002 (Figura 5.5F), February 2004 (Figura 5.5G) and May 2006 (Figura 5.5H).

Seasonally pCO_2 slightly decreased from winter to spring/summer and increased again in autumn (Figura 5.3G). Spatially, values of pCO_2 dropped rapidly (Figura 5.5D) at salinities below 10 in the upper estuarine zone (10-20 km away from the river mouth). Tagus estuary was dominated by supersaturated CO₂ conditions and pCO_2 attained values as high as 9160 µatm (Tabela 5.2) at salinities below 5, accompanied by low pH (7.13). Downstream, pCO_2 in general dropped to values of 620 µatm at the estuary mouth (Figura 5.5D). Spatial trends and range of values of pCO_2 for Tagus estuary are similar to those reported for other estuaries (e.g., Frankignoulle *et al.*, 1998; Brasse *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2008; Chen and Borges, 2009).

Biogeochemical processes

Mixing curves are a commonly used approach for interpreting the source/sink dynamics of estuarine constituents (e.g., Loder and Reichard, 1981; Kaul and Froelich, 1984; Raymond *et al.*, 2000). Assuming salinity is a satisfactory mixing indicator, if only mixing processes occur in an estuary the profiles of water properties as a function of salinity, should be linear. Identification of other processes was done through correlations between Tagus estuary parameters.

As mentioned above, an offset of DIC distributions from the theoretical mixing line was observed along the Tagus estuary for some sampling periods. Comparing the DIC profiles with theoretical mixing lines between the two end-members, DIC anomalies came out in general in the upper estuary at salinities below 10, except in June 2002 when a similar anomaly occurred at higher salinities in the middle estuary. Positive anomalies in DIC mixing curves (DIC concentrations fell above the theoretical mixing line) occurred in March 2001, June 2002 and May 2006, and a negative anomaly in February 2004. Thus, the observed non linearity of DIC distributions *versus* salinity in the referred periods indicates that other processes besides mixing are responsible for the inorganic carbon variability. A non-conservative behaviour of TA and DIC in upper estuaries has been referred by some authors, mostly at salinities below 5 (e.g., Abril *et al.*, 2003 and references therein). Thus, other processes were probably responsible for the inorganic carbon variability.

In March 2001 it would be expected that the elevated river discharge (1861 m³ s⁻¹; Tabela 5.2) would not allow time enough for the occurrence of most biogeochemical reactions. As a matter of fact, during very high discharge events non-conservative behaviour can appear just because of a rapid change in the freshwater end-member that take some time to propagate downstream (Regnier and Steefel, 1999). Nevertheless, it was hypothesized that the mechanism involving increase of pCO_2 and decrease of pH and DO (Figura 5.13A) could be aerobic respiration. But such mechanism would have lead to a DIC increase and practically would have no effect on TA. However, a simultaneous increase in both parameters (TA and DIC) was observed, which points to a distinct process responsible for TA production, possibly carbonate dissolution. In order to check this possibility, CaCO₃ saturation state was calculated for calcite and aragonite

(respectively Ω_c and Ω_a) using the thermodynamic solubility product of calcite and aragonite taken from Morse *et al.* (1980). Calculations have shown that for this high flow period the estuary was undersaturated with values of Ω_c and Ω_a varying from 0.01 to 1.02 indicating eventually CaCO₃ dissolution. Abril *et al.* (2003) and Bouillon *et al.* (2003), respectively in Loire and Godavari estuaries, attributed the generation of alkalinity to that process.

In June 2002, a DIC deviation from linearity was noticed in the central part of the estuary, at salinities approximately 20-30 (Figura 5.5F). Comparing the theoretical mixing line to *in situ* values, a production of TA and DIC of ca. 540 and 565 μ mol kg⁻¹ were respectively estimated. Such increases might have been due to mineralization of organic carbon as the northern part of Tagus estuary is under the anthropogenic influence of Trancão River (Figura 5.1), which carries elevated amounts of organic carbon (Nogueira, unpublished data). Additionally, the concomitant decrease of pH and DO and increase of *p*CO₂ at that range of salinities (Figura 5.13B), as well as the SPM increase and nitrate decrease at that part of the estuary (Figura 5.13C), supports the occurrence of organic carbon mineralization. On the other hand, the production of alkalinity and the observed PIC decrease downstream the estuary (Figura 5.13D) may reflect carbonate dissolution at high salinities, a process eventually favoured by the considerable amount of suspended matter attained (Figura 5.13C). In fact, in zones of maximum turbidity it has been reported in other estuaries, namely in Loire (Abril *et al.*, 2003) and in the highly turbid Gironde (Abril *et al.*, 1999) and Ems (de Jonge and Villerius, 1989), the occurrence of dissolution of alkalinity.

Figura 5.5G shows for February 2004 a strong decrease of DIC (640 µmol kg⁻¹) from 0 to 1 salinity, then DIC is relatively conservative ($r^2 = 0.765$, p < 0.05, n = 12) if a mixing line between salinity 1 and the marine end-member is drawn. pCO_2 attained extremely high values (9160 µatm) at salinities below 1, contrasting with values during the other sampling surveys (hardly attaining 4500 µatm; Tabela 5.2). Thus, efflux of CO₂ to the atmosphere might explain consumption of DIC in the low salinities region by February. Moreover, the Chl *a* values (up to 2.6 mg m⁻³; Tabela 5.2) reflecting winter conditions, supports the above conclusion since photosynthetic carbon fixation unlikely justify DIC consumption. At salinity 20 there was another decrease of DIC (175 µmol kg⁻¹), which also corresponded to a degass of CO₂ that induced a decrease of pCO_2 from 920 µatm to 670 µatm.

In May 2006, DIC increase at low salinities seems to be due to a combination of processes. Even if considerable primary productivity was underway, reflected in elevated Chl *a* values (up to 73.4 mg m⁻³; Tabela 5.2), low pCO_2 (487-650 µatm; Tabela 5.2) and relatively high pH (8.25; Tabela 5.2), consumption of DIC did not occur. Also, no clear evidence of particulate organic matter mineralization was revealed. Thus, a possible explanation for production of DIC might be mineralization of labile organic material (mainly glicids) produced by phytoplankton as exudation and/or lysis, which means that photosynthetic activity, indirectly, might contribute to DIC increase, counteracting the expected decrease under conditions of relatively high productivity. Besides that, another mechanism likely acting and leading to generation of

alkalinity could be dissolution of $CaCO_3$, as by this period slightly supersaturated conditions were observed in the estuary.

It should be taken into account that the patterns of TA and DIC could also be probably related to other processes. About one third of the Tagus estuary surface is composed by intertidal areas, which sediments are sites of organic matter degradation (Pereira *et al.*, 2007). Moreover, the salt marshes sediments storage carbon (Caçador *et al.*, 2004), and their pore waters rich in DIC (Oliveira, unpublished data) are transferred to the estuary waters by tidal pumping also producing DIC, as reported in mangrove creeks (Borges *et al.*, 2003; Bouillon *et al.*, 2007). In addition, processes like denitrification (Cabrita and Brotas, 2000) occur in Tagus. Such processes were responsible for TA increases in several estuaries (Abril *et al.*, 1999; Cai and Wang, 1998; Borges *et al.*, 2003; Thomas *et al.*, 2009).

The predominance of conditions of CO₂ supersaturation in the estuary for most of the sampling periods, suggests that the system is dominated by heterotrophy, which is backed by the O₂ data. The highest pCO_2 values were noticed at the salinity ranges 0-5 and 20-30 (Figura 5.5D). Upstream, in the low salinity zone, pCO_2 was most likely originated from riverine waters probably having no time to degass, while the pCO_2 increase observed at higher salinities might be attributed to lateral transport of CO₂ from salt marshes located at the southern margin of Tagus. As a matter of fact, some studies carried out in the Tagus marshes in 2001/2002 revealed CO₂ supersaturation with pCO_2 values varying from 877 to 3950 µatm (Oliveira, unpublished data). Besides, other studies Cai *et al.* (1999) and Cai and Wang (1998) suggest that in tidally flooded salt marshes of some estuaries of Georgia/U.S.A, the CO₂ supersaturation was controlled by the CO₂ input from organic carbon respiration. Also, Jiang *et al.* (2008) refer that CO₂ supersaturation of three Georgia estuaries were due to CO₂ inputs from the intertidal marshes and the river. Thus, mechanisms such as mixing of supersaturated freshwater with seawater, CO₂ efflux to the atmosphere, carbonate dissolution and marked heterotrophy in the upper estuary.

CO₂ evasion

Tabela 5.6 shows CO₂ gas transfer velocities at the water-air interface proposed by different authors and calculated for Tagus estuary as well as wind speed and tidal current for each season. Daily wind velocity was random and variable, oscillating between 1.7 m s⁻¹ and 3.9 m s⁻¹. The maximum tidal current was lower in summer (58 cm s⁻¹) and reached 122 cm s⁻¹ in autumn, depending on the tidal regime, river discharge and bathymetry of the estuary. The parameterizations of gas transfer velocity (*k*) proposed by Borges *et al.* (2004a; k_{B04}) and Abril *et al.* (2009; k_{A09}) gave the highest values compared with the ones from other parameterizations. This is expected since both approaches are based on the floating dome technique and took into account the water current. CO₂ transfer velocity formulated by Raymond and Cole (2001; k_{RC01}) and by Carini *et al.* (1996; k_{C96}) corresponded, on the other hand, to the lowest values, while the O'Connor and Dobbins (1958; k_{OD58}) expression led to minimum *k* values, since it considers

water current alone. However, maximum values of k were obtained in spring associated with maximum wind speed conditions for all the parameterizations (Tabela 5.6). The water current was shown to largely affect the gas transfer velocity over the estuary (~48% on average) (Tabela 5.6). This effect, estimated by applying the ratio $k_{\text{OD58}}/(k_{\text{OD58}}+k_{\text{C96}})$, is rather high when comparing with effects estimated for other European estuaries, such as the Scheldt (with 25%; Borges et al., 2004b) and the Guadalquivir (with 30%; de la Paz et al., 2007). Taking into account Borges et al. (2004a) considerations that the water current and wind speed have an additive effect on k, the water current expression proposed by O'Connor and Dobbins (1958) was combined with the one from Carini et al. (1996) and with the one from Raymond and Cole (2001). The outcome of the respective additive effect resulted in $k'_{C96} = k_{C96} + k_{OD58}$ and $k'_{\text{RC01}} = k_{\text{RC01}} + k_{\text{OD58}}$. Also, the possibility of an eventual fetch effect on k has been investigated. Based on the significant correlation between the slopes of k-wind speed linear regressions and the surface area of various estuaries (Borges et al. 2004a) and, the similar correlation obtained when Tagus dataset was added to the regression, it was concluded that the fetch factor affects gas transfer velocity in Tagus estuary. As for turbidity, it is assumed that it might have a rather limited effect on k since the suspended matter levels present in the estuary were low to moderate $(< 165 \text{ mg l}^{-1}; \text{ Tabela 5.2}).$

When applying a sensitive analysis to the fluxes calculated for each of the various parameterizations, differences emerged, varying from 8 to 30%. Hence, in order to minimize any substantial errors in the estimated fluxes due to the use of a single generic relationship, CO₂ fluxes were averaged for the proposed parameterizations (k'_{C96} , k'_{RC01} , k_{B04} and k_{A09}). A seasonal pattern of CO₂ fluxes to the atmosphere was revealed in Tagus estuary and values increased from 80.4 ± 87.7 mmol C m⁻² d⁻¹ in spring to 133.9 ± 89.3 mmol C m⁻² d⁻¹ in autumn (Tabela 5.6). Concerning spatial variability, the amplitude of fluxes variability was ~250 mmol C m⁻² d⁻¹ (calculated as the average of the difference between the least and greatest values observed for each sampling period) for the 10 surveys. As already mentioned by Oliveira *et al.* (2011) the highest emissions were in general identified in the upper estuary at salinities below 10, also in the south margin saltmarsh area and in the north margin near the polluted Trancão River. Examples of CO₂ fluxes distribution along the estuary in different seasons (March 2001, July 2001 and May 2006) are shown in Figura 5.16.

Overall Tagus estuary functions as a source of CO₂ to the atmosphere, being estimated an average annual flux of 33.6 ± 29.7 mol C m⁻² yr⁻¹ (Oliveira *et al.*, 2011) and a total CO₂ emission of 0.11 Tg C yr⁻¹. The Tagus CO₂ fluxes are similar to the ones estimated for inner estuaries (32.1 mol C m⁻² yr⁻¹) and analogous to fluxes of other European estuaries like Sado/Portugal (31.1 mol C m⁻² yr⁻¹), Gironde/France (30.8 mol C m⁻² yr⁻¹) and Guadalquivir/Spain (31.3 mol C m⁻² yr⁻¹) (Chen and Borges, 2009).

Inorganic carbon balance

The following inorganic carbon fluxes were considered in this study: the riverine DIC input to the estuary, the estuarine DIC output to the adjacent coastal waters and the water-air CO_2 flux. The nearly-conservative DIC distribution along the Tagus estuary implies that the input and the output are in equilibrium, which means that the CO_2 flux to the atmosphere must be balanced by net CO_2 production processes in the water column or sediment. In fact, Frankignoulle *et al.* (1996), Cai *et al.* (1999, 2000) and Raymond *et al.* (2000) have referred the fast and dynamic coupling between CO_2 generation and evasion in estuaries.

Mixing curves of DIC for each sampling period, with the exception of September 1999 and May 2007, were well reproduced by polynomial equations (Tabela 5.8). Based on Kaul and Froelich (1984) approach, DIC fluxes and advective export of DIC added during estuarine transport (Internal DIC Flux; Tabela 5.8) were estimated. Magnitudes and temporal variation of inorganic carbon fluxes have been examined. It is observed that the freshwater end-member DIC concentrations (C₀; Tabela 5.8) did not vary much during all survey periods (1786.9 \pm 155.8 µmol kg⁻¹), except in March 2001, when an exceptional river flow occurred, and in June 2002. Such near stable values suggest that the inorganic carbon entering the estuary is, to a certain extent, independent of the season of the year and very likely have the same origin for a typical range of Tagus discharges. DIC riverine export to the estuary varied, however, from 16.6x10⁶ mol C d⁻¹ (summer 2001) to 179.2×10^6 mol C d⁻¹ (winter 2001) (Tabela 5.8) and a mean annual flux of 0.27 Tg C yr⁻¹ was estimated. During the estuarine transport, generated DIC ($C_{s} - C_{0}$) was higher in winter 2001 and lower (sometimes zero) in the other seasons. These internal fluxes ranged from 0 to 167.9x10⁶ mol C d⁻¹, being estimated a mean annual internal flux of 0.10 Tg C yr^{-1} (Tabela 5.8). Fluxes from the estuary to the adjacent coastal waters varied from 16.6×10^6 mol C d⁻¹ in summer 2001 to 347.1x10⁶ mol C d⁻¹ in winter 2001, corresponding to an annual flux of 0.37 Tg C yr⁻¹ (Tabela 5.8) and thus, 27% of DIC was generated within the estuary. It was found out the exported DIC to the atmosphere to be 0.11 Tg C yr⁻¹, which accounts for approx. 23% of the total DIC exported from Tagus estuary.

The relative contribution of riverine CO₂ to the overall CO₂ emission by Tagus estuary, estimated after Abril *et al.* (2000), was ~6% in spring and ~10% in autumn. In fact, these values are very close to those reported for the very productive Scheldt estuary (10%) (Abril *et al.*, 2000) and for 11 European estuaries (median value 10%) (Borges *et al.*, 2006). Still, the proportion can be highly variable from one estuary to the other, as for example for the Randers Fjord where riverine contribution reached a value of 50% (Borges *et al.*, 2006), for the Guadalquivir estuary with 30% (de la Paz *et al.*, 2007) and for the Rhine estuary with ~300% (Borges *et al.*, 2006). Hence, most of the emission of CO₂ from Tagus estuary (~ 90%) is attributed to its heterotrophic activity.

The metabolic status of Tagus estuary, defined as the difference between organic matter production and consumption, was assessed based on dissolved inorganic carbon (DIC) budgets (Gazeau *et al.*, 2005). A mass balance of DIC in the mixed layer was constructed using estimates

of freshwater DIC input (C_0), output of DIC to the adjacent waters (C_s) and water-air CO₂ flux. Net ecosystem production (NEP) was computed to balance the respective budget, and revealed a net heterotrophy of -0.10 ± 0.06 Tg C yr⁻¹. This value is lower than the ones in other estuaries like the York (Raymond et al., 2000), the Randers Fjord (Gazeau et al., 2005; Borges et al., 2006), the Scheldt (Borges et al., 2006), and the mean estuarine NEP estimated by Gattuso et al. (1998). This method has its own associated limitations and uncertainties. The implicit assumption using this DIC budgeting procedure is that, besides DIC inputs/outputs and water-air CO₂ fluxes, only organic matter production and mineralization are supposed to have an impact on DIC concentrations. This assumes absence of precipitation and dissolution of CaCO₃ in the estuary. However, CaCO₃ calcification and dissolution have been suggested as important processes in Tagus estuary thus, neglecting such processes may have introduced a bias in our calculations. Besides, water-air CO₂ fluxes values depend on the wind parameterization used. For example, Gazeau et al. (2005) found for the Randers Fjord NEP discrepancies of ~45% depending on the wind parameterization used. Still, according to these authors, most of the time the above approach converged into consistent metabolic estimates, both in sign and magnitude. Hence, in Tagus estuary the water-air CO₂ fluxes are driven (at least partly) by the system heterotrophy, except in March 2001 (Figure 5.18) probably due to the high river discharge.

CONCLUSIONS

Water properties of Tagus estuary showed a seasonal variability typical of a mid-latitude system, with salinity, oxygen and chlorophyll *a* values, in general, increasing from winter to spring/summer, reflecting the hydrodynamics and productivity features of the estuary. The inorganic carbon system parameters (pH, TA and DIC) also followed the same seasonal pattern, increasing from winter to spring/summer.

DIC and TA along the estuary behaved mainly conservatively, except at low salinities (salinity below 10) when internal production was most of the time significant. During the winter 2004, characterised by low river discharge conditions, DIC and TA exhibited consumption at the low salinities range. Thus, changes in the Tagus estuary carbonate parameters were revealed not to be just the result of simple mixing of freshwater and seawater but a consequence of rather more complex features, mainly impacted by riverine/terrestrial runoff and occurrence of specific biogeochemical processes as photosynthesis, aerobic respiration, organic matter mineralization (degradation) and CaCO₃ precipitation/dissolution. Probably, the pore waters rich in DIC are also transferred to the estuary waters by tidal pumping.

Tagus estuary was always CO_2 supersaturated inducing CO_2 effluxes to the atmosphere. In fact, the average flux of 33.6 ± 29.7 mol C m⁻² yr⁻¹ lead to an average CO_2 emission of 0.11 Tg C yr⁻¹.

The inorganic carbon budget estimations revealed that annually 0.27 Tg C enter into Tagus estuary, while 0.37 Tg C are exported to the adjacent coastal waters. Overall, 23% of the total DIC exported from Tagus estuary is emitted to the atmosphere, and about 8% of riverine DIC is

ventilated. Tagus estuary net heterotrophy, sustained mainly by terrestrial/riverine organic carbon inputs, phytoplankton, soil and waste waters, was estimated in -0.10 ± 0.06 Tg C yr⁻¹.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the European Commission, Programa POPesca MARE Project 22-05-01-FDR-0015. Support was also provided to A.P. Oliveira Ph.D studies by "Fundação para a Ciência e a Tecnologia, (FCT)", contract SFRH/BD/28507/06. We would like to extend our gratitude to IPIMAR - "Grupo de Nutrientes e Produção" team members for their sampling, technical and analytical assistance.

B.5 CO₂ dynamics in Tagus estuary plume (SW Portugal) in winter: a combined approach of field measurements and modelling simulation

Ana Paula Oliveira, Marcos Duarte Mateus, Graça Cabeçadas e Ramiro Neves Journal of Marine Systems (submetido)

ABSTRACT

Tagus estuary plume physical dynamics and the CO₂ system response were investigated during two contrasting hydrological winter periods. The estuarine plume boundary was defined by the salinity gradient and inferred by some modelling studies. A 3D marine model (MOHID Water Modelling System) was used to simulate the circulation regime of the study area, showing that, in the absence of upwelling, the major cause of the plume variability, in terms of size and shape, was the interaction between Tagus River discharge and wind. The freshwater intrusion on Tagus shelf exerted considerable influence on biochemical dynamics, allowing identification of two regions: a high nutrient region enriched in CO₂ inside the estuarine plume and another warmer region rich in phytoplankton in the outer plume. Tagus estuarine plume behaved as a source of CO₂ to the atmosphere, with fluxes varying from 2.4 ± 3.4 to 25.9 ± 4.3 mmol C m⁻² d⁻¹.

Keywords: estuarine plume, CO₂, air-water exchange, biogeochemical modelling, phytoplankton, Tagus estuary

INTRODUCTION

Estuarine plumes in coastal regions are significantly influenced by land-derived discharges emanating from estuaries and possibly dominant in controlling fluxes of terrestrial natural and pollutant chemicals into shelf seas (e.g., Morris *et al.*, 1995 and references therein; de la Paz *et al.*, 2010). Although the boundary of any specific estuarine plume is often difficult to define given the highly dynamic nature of such systems, an essential characteristic of estuarine plumes may be defined by a significant salinity gradient, albeit a considerably weaker gradient than that prevalent in the contiguous estuary (Morris *et al.*, 1995). Furthermore, highly stratified plumes lead to well defined density fronts along their boundaries, where turbidity is relatively low and chlorophyll *a* relatively high, even in winter (Gastona *et al.*, 2006 and references therein). The extent and morphology of estuarine plumes depend strongly on physical conditions such as river discharge, tidal conditions and wind stress. Some studies concerning nutrients, fluxes of organic constituents and phytoplankton have been undertaken in estuaries and/or their associated plumes (e.g., Morris *et al.*, 1995; Lohrenz *et al.*, 1999; Sanders *et al.*, 2001; Dagg *et al.*, 2004, 2008; Dai *et al.*, 2008), but studies on estuarine plume dynamics and the carbonate system response have

been limited. For the Mississippi River plume (USA) (Lohrenz and Cai, 2006), the Scheldt plume (Belgium) (Borges and Frankignoulle, 2002), and the Pearl River estuary (China) (Dai et al., 2008) was reported a significant drawdown of CO_2 partial pressure (pCO_2), biological uptake of dissolved inorganic carbon (DIC) and an associated enhancement of dissolved oxygen and pH within plumes, due to enhanced biological activity. For the Changjiang Estuary plume (China), the pCO_2 drawdown and DO enhancement in the warm seasons (from April to October) appeared to be controlled by primary productivity and water-air exchange, while mixing dominated the aqueous pCO_2 in the cold seasons (from November to March of the following year) (Zhai and Dai, 2009). Salisbury et al. (2009) also refer the mixing of river water with Gulf of Maine waters as responsible for the carbon variability in this system, although the biological processes were significant especially during the spring and summer seasons. The CO₂ uptake capacity of the estuarine plumes have been reported (e.g., Kumar et al., 1996; Bakker et al., 1999; Chen and Wang, 1999; Cai, 2003; Koertzinger, 2003; Zhai and Dai, 2009; de la Paz et al., 2010). However, some studies highlight the seasonality CO₂ source/sink behaviour of the estuarine plumes (e.g., Borges and Frankignoulle, 1999; Schiettecatte et al., 2006; Borges et al., 2008; Brasse et al., 2002).

This paper aims to define Tagus estuarine plume boundary through field data and modelling circulation studies. Another objective of the present paper was to investigate the pCO_2 dynamics in the Tagus estuarine plume from data obtained in two contrasting hydrologic winter periods. Underlying controlling mechanisms have been investigated based on the river discharge, and the role of temperature and biological activity. Water-air CO₂ exchanges are also estimated.

Study area

The present investigation was carried out off the Iberian Peninsula along the Portuguese coast, between $38.35^{\circ} - 38.80^{\circ}$ N and $9.10^{\circ} - 9.50^{\circ}$ W, covering the continental shelf offshore Tagus estuary (Figure B5.1). The continental shelf ≤ 10 km wide south of Lisbon presents topographic structures as prominent capes, promontories and submarine canyons. Its morphology is deeply marked by the intense discharge of Tagus River, usually showing a pronounced dry/wet season signal as well as large inter-annual variation. The mean annual average discharge of Tagus is 350 m³ s⁻¹ (Santos *et al.*, 2002), with monthly averages varying from 1 to 2200 m³ s⁻¹.

The coastal area off Tagus estuary, one of the largest estuaries in Europe (total surface area of 320 km²), is characterized by the presence of upwelling plumes originated by jet-like flow extending more than 20 km seaward (Moita *et al.*, 2003). Moreover, advection of warmer oligotrophic oceanic waters into the shelf is observed during autumn and winter when southerly winds begin to dominate and an intensification of waters flowing poleward occurs (Fiuza *et al.*, 1982; Haynes and Barton, 1990; Peliz *et al.*, 2005). Episodes of reverse winds can occur during both seasons. In the absence of coastal upwelling, the surface circulation is predominantly northward (e.g. Haynes and Barton, 1990; Dubert, 1998) as a result of the geostrophic equilibrium. Also, the plume of estuarine waters is highly influenced by the coastline geometry.

Intense freshwater discharge events under highly variable wind direction conditions in winter and strong upwelling episodes in spring-summer as well as fortnightly spring-neap tidal cycle, affect strongly the shape and size of Tagus plume (Valente and da Silva, 2008). While the plume is usually trapped close to the shore and transports estuarine water northward along the coast, under persistent northern wind conditions the plume is displaced offshore.

A significant amount of phytoplankton is exported from Tagus to the estuarine plume. According to Mateus and Neves (2008), Saraiva *et al.* (2007), Cabeçadas *et al.* (1999) and Gonçalves *et al.* (2002), nutrients are not depleted by primary producers due to light limitation inside the estuary and end up by being exported, eventually enhancing primary production in the coastal area. Tagus estuary is also a major source of nutrients (Cabeçadas *et al.*, 1999; Gonçalves *et al.*, 2002) and suspended matter to the adjacent coastal area (Jouanneau *et al.*, 1998; Valente and da Silva, 2008). The transport and transformation of such materials in the area is regulated by the interplay of dynamics and structure of the Tagus plume and hydrological characteristics of the coastal area (Oliveira *et al.*, 2009b).

MATERIAL AND METHODS

Sampling

Surface water sampling was carried out during ebb. A total of 16 stations were sampled in the study area (see Figure B5.1) during two winter periods (March 2001 and February 2004).

Parameters determination

Temperature (T) and salinity (S) parameters were determined in situ with a Seabird SBE19/CTD (Condutivity, Temperature, Depth) probe. Salinity was calibrated with an AutoSal salinometer using IAPSO standard seawater, with a variation coefficient of 0.003%. DO was analysed following the Winkler method (Carrit and Carpenter, 1966) using a whole-bottle manual titration, and the coefficient of variation associated with the method ranged from 0.08 to 0.25%. pH was measured immediately after sample collection at 25°C, using a Metrohm 704 pH-meter and a combination electrode (Metrohm) standardised against 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3propanediol seawater buffer (ionic strength of 0.7 M), at a precision of 0.005 pH units. TA samples were filtered through Whatman GF/F (0.7 μ m) filters, and titrated automatically with HCl (~0.25 M HCl in a solution of 0.45 M NaCl) past the endpoint of 4.5 (Dickson et al., 2007), with an accuracy of $\pm 2 \mu mol kg^{-1}$. The respectively accuracy was controlled against certified reference material supplied by A.G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, California). Nutrient (NO₃⁺+NO₂⁻, referred as NO₃; NH₄⁺, referred as NH₄; PO₄³⁻, referred as PO₄; Si(OH)₄, referred as Si(OH)₄) samples were filtered through MSI Acetate Plus (0.45 µm) filters and analysed on a Traacs Autoanalyser, with a variation coefficient of $\pm 1.0\%$. chlorophyll a (Chl a) was measured by filtering triplicate aliquots of 250 ml water through Whatman GF/F (0.7 µm) filters under a 0.2 atm vacuum, which were immediately frozen and later extracted in 90% acetone for analysis in a fluorometer Hitachi F-7000, calibrated with commercial solutions of Chl *a* (Sigma Chemical Co.). The coefficient of variation associated with the method was 1.8%. For suspended particulate matter (SPM) measurements six aliquots of 750-1000 ml water samples were filtered through pre-combusted (2h at 450°C) Wathman GF/F (0.7 μ m) filters and determined gravimetrically (drying at 70°C).

A Vaisala[®] meteorological station (Datalogger Campbell Scientific CR510) coupled with a MetOne 034A anemometer located at 11 m height was used to measure *in situ* wind speed and direction data at 1-minute intervals. Wind speed was referenced to a height of 10 m (u_{10}) using the algorithm given by Johnson (1999). We used one standard deviation of $\pm 2 \text{ ms}^{-1}$ as wind speed error.

Calculated parameters

The upwelling indices (negative values indicate upwelling) were based on the northward wind stress component, and calculated according to Bakun (1973). The wind data was obtained from the meteorological weather station of Cape Carvoeiro located ~70 km north of Lisbon and supplied by the Portuguese Meteorological Institute (IM, I.P.).

Apparent oxygen utilisation (AOU) was calculated according to the equation:

 $AOU = O_{2sat} - DO$

(1)

where O_{2sat} is the oxygen saturation in equilibrium with atmosphere.

pH values corrected to *in situ* temperature were calculated from total alkalinity (TA) and *in situ* pH and temperature following Hofmann *et al.* (2008) procedure. For these calculations the carbon dioxide constants of Millero *et al.* (2006) were applied.

The partial pressure of CO₂ in seawater (pCO₂) and the dissolved inorganic carbon (DIC) were calculated from the *in situ* temperature, TA and corrected pH, using the carbonic acid dissociation constants given by Millero *et al.* (2006) and the CO₂ solubility coefficient of Weiss (1974). Errors associated with pCO₂ and DIC calculations were estimated to be ±10 µatm and ±5 µmol kg⁻¹, respectively (accumulated errors on TA and pH).

The water-air CO_2 fluxes (CO_2 Flux) were computed according to the equation:

 $\operatorname{CO}_2\operatorname{Flux} = k \cdot K_0 \cdot \Delta p\operatorname{CO}_2$

(2)

where k is the gas transfer velocity, K_0 is the solubility coefficient of CO₂ and Δp CO₂ is the water-air gradient of pCO₂. Positive fluxes indicate CO₂ emission from water to air. The k value was based on the Wanninkhof (1992) parameterization. Atmospheric CO₂ data were obtained from the Terceira Island's reference station (Azores, Portugal, 38°46'N 27°23'W), a station that belongs to the network of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory/Carbon Cycle Greenhouse Gases Group (Conway *et al.*, 2008). Subsequently, the observed atmospheric CO₂ content in mole fraction (in dry air) was converted into wet air values using the algorithms given by Dickson *et al.* (2007). Atmospheric pCO₂ data obtained from our single day shipboard were only available for some sampling periods, while Terceira data represent a readily accessible continuous thropospheric dataset for the complete study period. Significant correlations were found between

Terceira data and shipboard data available ($r^2 = 0.910$, p < 0.05, n = 45). The discrepancies lie between 3 and 13 µatm, and the impact of using Terceira data on this study was considered negligible.

Model

Hydrodynamic modelling

The MOHID Water Modelling System was applied to this study to simulate the circulation regime of the study area. MOHID is a three-dimensional marine model that has been implemented in several studies of estuaries and shelf circulation (Coelho *et al.*, 1999, 2002; Martins *et al.*, 2001; Vaz *et al.*, 2005; Vaz *et al.*, 2007a, b). MOHID employs a 3D finite-volume approach for spatial discretization (Martins *et al.*, 2001) using an Arakawa-C grid (Arakawa and Lamb, 1981) to perform the computations. For the baroclinic force, the MOHID system uses a z-level approach with a partial step approach (Kliem and Pietrzak, 1999). Temporal discretization is performed by a semi-implicit (ADI) algorithm with two time levels per iteration. The hydrodynamic governing equations are the momentum and the continuity equations. The hydrodynamic model solves the primitive equations in Cartesian coordinates for incompressible flows.

The momentum and mass evolution equations are:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial (u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p_{atm}}{\partial x_i} - g \frac{\rho(\eta)}{\rho_0} \frac{\partial \eta}{\partial x_i}
- \frac{g}{\rho_0} \int_{x_3}^{\eta} \frac{\partial p'}{\partial x_i} dx_3 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\upsilon \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - 2\varepsilon_{ijk} \Omega_j u_k$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_1} \int_{-h}^{\eta} u_1 dx_3 - \frac{\partial}{\partial x_2} \int_{-h}^{\eta} u_2 dx_3$$
(4)

where u_i is the velocity vector component in the Cartesian x_i directions, η is the free surface elevation, v is the turbulent viscosity and p_{atm} is the atmospheric pressure. ρ' is the density anomaly, ρ_0 is the reference density, g is the acceleration of gravity, t is the time, h is the depth, Ω is the Earth's velocity of rotation and ε is the alternate tensor.

The horizontal and vertical advection of momentum, heat and mass is computed using a TVD-Superbee method (Vincente and Caltagirone, 1999). Vertical turbulent viscosity/diffusivity coefficients are computed using a k-epsilon model coupling the MOHID system to the General Ocean Turbulence Model (GOTM) from Burchard and Bolding (2001).

Model domain, initialization, boundary conditions and forcing

The numerical model was implemented using a two level nesting configuration. The first domain (D1) is a 2D barotropic tidal-driven model, using the FES2004 global solution (Lyard *et al.*, 2006). This domain covers most of the Atlantic coast of Iberia and Northwest Morocco, and has variable horizontal resolution $(0.02^{\circ}-0.04^{\circ})$.

The second (D2) level is a 3D baroclinic model with a 0.02° horizontal resolution and includes the Tagus Promontory area. This domain is directly coupled to D1 at the open boundaries. Lowfrequency open boundary conditions for salinity, temperature and U and V velocity components are interpolated via a downscaling of the MERCATOR operational solution for the Northeast Atlantic area. A z-level vertical discretization was adopted for D2 with 33 vertical layers. In this application we have set a time step of 60 s for D1 and 15 s for D2.

Hourly values for wind, air temperature, relative humidity, barometric pressure and downward longwave and shortwave radiation, were used to calculate air-sea heat and momentum fluxes using bulk formulae. The data for atmospheric forcing was retrieved from an atmospheric modelling system based on the MM5 model (Dudhia *et al.*, 2004). For land boundary conditions, the model uses freshwater discharge and a null mass and momentum flux is imposed. River outflow was prescribed using outflow values from the Portuguese Water Institute (INAG) gauges for Tagus River.

Modelled scenarios

We have modelled two distinct winter episodes. The first scenario simulates the river discharge and oceanic and atmospheric conditions for March 2001, and the second simulates these conditions for February 2004. We have adopted a method using a direct initialization with values from the MERCATOR solution. This methodology interpolates the initial velocity field, temperature, salinity and sea surface height from the MERCATOR solution for the D2 grid assuming geostrophic balance. A two-month period was prescribed as a spin up period.

Statistics

Contour plots were created using Surfer 8.0[®] (Golden Software, 2002) following the kriging interpolation technique considering a linear interpolation with a slope of one. Exploratory analysis and statistical procedures were implemented using the statistical software Statistica 6.0[®] (Statsoft Inc., 2001). Differences between sampling periods in the measured/calculated physical-chemical and biological parameters were assessed using an analysis of variance (ANOVA), and differences between means have been considered statistically significant for p < 0.05.

RESULTS AND DISCUSSION

Environmental settings

Comparing the three first months of the years 2001 and 2004, it was observed 2001 to be slightly warmer (mean air temperature, 13.0°C) than 2004 (mean air temperature, 11.5°C). The 2001 winter was characterised by exceptional rain events, being the precipitation ~3 times higher than in 2004. This was reflected on Tagus River discharges, with Tagus flow reaching a mean value of 1820 m³ s⁻¹ in March 2001 while hardly attained 262 m³ s⁻¹ in February 2004. As for the atmospheric CO₂ ($pCO_{2,air}$), 2001 values were slightly lower (mean value of 373 µatm) than in 2004 (mean value of 380.1 µatm). Both winter periods were characterised by absence of

upwelling revealed by the positive Bakun index mean values of 725 m³ s⁻¹ km⁻¹ and of 344 m³ s⁻¹ km⁻¹, respectively in March 2001 and in February 2004. Significant changes in wind direction and intensity were observed in March 2001 (Figura 7.2A) with wind direction rotating mainly from south (between days 20 and 25) to north (day 25 onward), frequently with high intensity (> 5 m s⁻¹). During the first two weeks of February 2004, Tagus coastal area was under the influence of persistent south winds (Figura 7.2B) only momentarily interrupted around day 7. The winter periods were considered statistically different (t-test, p < 0.05, n = 27) for all the physical (*T*, *S*) and biogeochemical parameters (Si(OH)₄, AOU, SPM, Chl *a*, pH, TA, *p*CO₂), except for DO, NO₃, NH₄ and PO₄ (Tabela 7.1). March 2001 waters exhibited higher values of all parameters, except for *S* and pH (Tabela 7.1), showing the influence of the riverine/estuarine inputs. Gonçalves *et al.* (2002) and Valente and da Silva (2009) have already mentioned Tagus estuarine source of nutrients and particulate matter to the adjacent shelf. Salinity differences between the two sampling periods resulted from the huge discharge in March 2001.

Tagus plume boundary

From field data

The boundary of Tagus plume can be assessed by the salinity gradient. Since salinity is strongly influenced by rainfall and thus by the Tagus River flow, different freshwater intrusions at the studied coastal area are observed through surface salinity distributions (Figura 7.3A, B). Considering the estuary plume roughly limited by salinity isopleth 34, the river discharge had, in March 2001, a strong dilution effect reflected in a much pronounced plume extending south to Albufeira Lagoon reaching the Espichel Cape limit (Figura 7.3A), ~30 km from the estuary mouth. Oliveira et al. (2006) had also referred the pronounced estuarine plume. In February 2004, Tagus plume was weaker extending ~14 km along the north-western coast (Figura 7.3B). The T-S (Figura 7.3C, D) and AOU-S (Figura 7.3E, F) diagrams reflect the impact of Tagus water input on the coastal area adjacent to the estuary in terms of salinity, temperature and oxygen. During 2001, Tagus Bay was practically all under the influence of Tagus discharge, being characterised by salinities below 34 and temperatures higher than 15.0°C and oxygen super-saturated (AOU < 0) (Figura 7.3C, E). The 2004 winter sampling was characterised by water temperatures below 15°C (Figura 7.3D). In terms of oxygen saturation it was possible to distinguish the sub-saturated plume (st. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 13 e 14) from the outer super-saturated plume (st. 2, 3, 4, 5, 6, 8, 13 e 14) (Figura 7.3F). Also in 2004 plume, st. 1 (with S < 30) was clearly isolated from the other group of stations localised near the northern coast (st. 2, 3, 4, 5, 6, 8, 13 and 14) displaying salinities between 30 and 34 (Figura 7.3D, F).

DIC *vs.* TA plot in March 2001 ($r^2 = 0.998$, p < 0.05, n = 13; Figura 7.4) suggests that mixing of estuarine with marine waters was the major process responsible for the environmental variability observed in this system, while in 2004 it was observed the separation of the two waters masses. Thus, reinforcing the information obtained from the T-S and AOU-S diagrams.

From the MOHID model

MOHID model results show a significant variation in Tagus plume dispersion pattern between March 20 and 30, as seen in Figura 7.5A and Figura 7.5B. During this period, the horizontal current structure of the plume changes the northwest direction from the river mouth to the south. From 26 to 31 March the wind is consistently from the Northern quadrant with a relatively high intensity (~5 m s⁻¹) (Figura 7.2A), inducing marked off-shore/southward advection of the estuary plume. Current velocity intensifies as a result of the river flow increase in this period. The link between Tagus river flow and the plume intensity has also been recently established by comparing remote sensing data and Tagus flow values (Valente and da Silva, 2008). Model results for the salinity show a clear picture of plume size and shape (Figura 7.5B), varying the limits significantly in response to the wind regime, with an evolution from its original position trapped along the northern side of the river mouth by the Coriolis effect, in March 23, to a southwest transport off the Tagus mouth.

By contrast, in February 2004, Tagus coastal area was under the influence of moderate river flow and persistent south winds (Figura 7.2B), conditions which lead to the formation of an estuary plume in the vicinity of the estuary mouth and extending westwards along the north side from the estuary as a result of geostrophic adjustment. Because there is no significant variation in forcing conditions, model results for February 2004 show little variation during the simulated period. The physical structure of the plume was consistently characterized by an offshore transport westward from the river mouth (Figura 7.6A), and presented a similar signature pattern in the horizontal salinity field observed in this period (Figura 7.6B).

The MOHID simulations results agree with patterns of Tagus plume circulation, suggesting that the model is able to reproduce the main physical characteristics of the plume such as shape, size and direction. In terms of salinity, the *in situ* and modelled results showed some discrepancies, probably due to the boundary conditions imposed in the model, namely the river discharges (values taken from the Portuguese National System of Hydric Resouces Information database), and the bidimensional scheme used in the simulation, which assumes the homogeneity of the water column. Nevertheless, in some of the deeper areas of the estuary, especially at the navegation channel, stratification occurs in winter, and therefore the model results at the estuary mouth and at the adjacent coastal area might be conditioned.

Estuarine plume biogeochemistry

Tagus plume developed in 2001 and 2004 winters was clearly evidenced on chemical and biological parameters surface distributions (Figura 7.7). In general, was noticed a southward transport of the studied parameters in 2001, and a northwest transport, according to the geostrophic equilibrium, in 2004. Contour plots show a marked estuarine plume enriched in nutrients, particles and pCO_2 in 2001 (Figura 7.7A, B, E).

In both sampling periods, high concentrations of suspended material (SPM) were associated with low concentrations of particulate organic carbon (data not shown), indicating that the content of

the estuarine detrital material transported to the plume was organically impoverished. Similar observations have been made in other estuarine plumes (e.g., Dagg and Breed, 2003; Dagg *et al.*, 2004, 2008). Outside the plume, SPM declined, partly due to sinking, and nutrients also decreased rapidly by mixing with nutrient low offshore waters. The biological uptake, evidenced by the increase of Chl *a* (Figura 7.7C, H) and DO (Figura 7.7D, I), could have as well contribute to the nutrients decrease.

The different water masses present in the study area characterized by their environmental properties also reveal particular CO₂ features, being observed higher pCO_2 values in March 2001 (Tabela 7.1). In March 2001, pCO_2 distribution showed the highest value (1450 µatm) near Albufeira Lagoon (st. 18) in the vicinity of Lisbon submarine canyon head, while the lowest (990 µatm) outside the plume (st. 19) (Figura 7.7E). This distribution pattern followed the southward plume circulation, as already mentioned by Oliveira *et al.* (2006). In February 2004 the plume moves northwards being the highest value of pCO_2 (654 µatm) found at the estuary mouth (st. 1) (Figura 7.7J). Both winter periods were characterised by CO₂ oversaturation, reaching ~400% in 2001 and ~170% in 2004. In Europe, CO₂ oversaturation in estuarine plume was also reported for the Scheldt in winter (Borges and Frankignoulle, 1999; Schiettecatte *et al.*, 2006) and the Elbe in spring (Brasse *et al.*, 2002).

 pCO_2 values decreased from inshore to offshore (Figura 7.7E, J), i.e. decreased with salinity. A significant correlation was found between pCO_2 and salinity in February 2004 ($r^2 = 0.890$, p < 0.05, n = 14; Figura 7.8A). This distribution pattern indicates that the riverine/estuarine discharges influence the CO₂ pattern, as already mentioned in other systems (e.g., Borges and Frankignoulle, 1999; Zhai and Dai, 2009; de la Paz *et al.*, 2010). Besides, the pCO_2 rapidly change inside the plume suggests that Tagus buoyant plume structure and dynamics regulates the pCO_2 property in the studied area (Figura 7.7E, J). Several other studies (Abril and Borges, 2004 and references therein) have revealed the variability of estuarine plumes with respect to CO₂, illustrating a seasonal variability in a given system and variability from one system to another.

In February 2004, the pCO_2 decrease and simultaneous DO ($r^2 = 0.561$, p < 0.05, n = 14) and Chl *a* increases along the salinity gradient (Figura 7.8B, C), suggests biological processes acting inside the plume. This is supported by the drawdown of DIC associated with a pH increase ($r^2 = 0.671$, p < 0.05, n = 14) (Figura 7.8D, E). In March 2001 the pCO_2 variability was due to physical processes, such as the thermodynamic effect of temperature (Oliveira *et al.*, 2006) and the riverine/estuarine discharge. Applying the Takahashi *et al.* (1993) procedure to the February 2004 data, pCO_2 variability was not affected by temperature.

In both winter occasions two major regions were spatially individualized in the area: a high nutrient and CO_2 enriched region inside the plume, and a warmer region displaying higher phytoplankton biomass in the outer plume.

Water-air CO₂ fluxes

The water-air CO₂ fluxes showed similar patterns in the two distinct winters, with lowest emissions to the atmosphere outside the plume (Tabela 7.4) and highest coinciding with high wind speeds (data not shown). It is worthwhile to notice the reduction in CO₂ fluxes from inside to outside the plume of about 90% and 20%, respectively in 2001 and 2004. Overall, adjacent waters to the Tagus estuary acted as sources of CO₂ to the atmosphere, emitting 25.9 ± 4.3 mmol C m⁻² d⁻¹ in March 2001 and 2.4 ± 3.4 mmol C m⁻² d⁻¹ in February 2004 (Tabela 7.4). Thus, March 2001 CO₂ emissions to the atmosphere were ~90% higher than in February 2004, being the differences to a large extent attributed to variable river influence, as suggested by other authors (Gypens *et al.*, 2004; Borges *et al.*, 2008; Salisbury *et al.*, 2009). The CO₂ emissions estimated in this work are within the range of those reported by Chen and Borges (2009) for several world near-shore ecosystems.

CONCLUSIONS

The modelled scenarios provide important clues on the role of some factors and processes regulating Tagus estuary plume dynamics. Model results show that in the absence of upwelling in the studied coastal area, the major cause of plume variability, in terms of size and shape, is the interaction between Tagus River discharge and wind. Under relatively intense northern wind conditions and high river discharge, a displacement of the coastally trapped plume extends south westwards and, eventually, along the southern coast. In periods of moderate river flow and low wind intensity, the estuarine plume is trapped along the coast in the north margin. In both cases the estuarine plume can be traced on the shelf by gradients of salinity, but also by gradients of less conservative tracers such as, water temperature, chlorophyll *a*, inorganic nutrients, total alkalinity and CO₂. Thus, Tagus estuary adjacent shelf exhibits an estuarine plume enriched in nutrients and CO₂ and an outer plume enriched in phytoplankton. Tagus estuarine plume behaved as a source of CO₂ to the atmosphere, ranging from 2.4 ± 3.4 to 25.9 ± 4.3 mmol C m⁻² d⁻¹. This work emphasizes the importance of estuarine plumes on the CO₂ dynamics in coastal areas, an aspect that should not be neglected. Additionally it reinforces the useful application of numeric models in reproducing the physical characteristics of plumes dynamics.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge the captain and the crew of RV "Mestre Costeiro" and RV "Capricórnio" for their excellent support and cooperation. We are grateful to our colleagues A. Correia, A. Pereira, C. Gonçalves, C. Araújo, I. Franco, L.P. Oliveira, M.R. Pinto and P. Cabeçadas for their sampling, technical and analytical assistance. Thanks are due to M. Nogueira for CTD data acquisition. This study was funded by the European Commission, Programa POpesca MARE project 22-05-01-FDR-0015 and the "Fundação para a Ciência e a Tecnologia" (FCT) – Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior with which A.P. Oliveira has a Ph.D. grant.



Figure B5.1 – Map of the study area showing the sampling stations.