



INSTITUTO
SUPERIOR
TÉCNICO

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO



**UTILIZAÇÃO DE MODELOS DE RECARGA E TÉCNICAS ISOTÓPICAS
NA AVALIAÇÃO DO IMPACTE DA AGRICULTURA NA QUALIDADE
DA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE ZONAS AGRÍCOLAS
Caso de estudo no Aquífero dos Gabros de Beja**

Eduardo António Reis Rosado Paralta
(Mestre)

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Ciências de Engenharia

Orientador Científico: Doutor Luís Filipe Tavares Ribeiro

Júri

Presidente: Reitor da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutora Maria José Antão Pais de Almeida Cerejeira
Vogais: Doutora Rosa Maria da Cunha Salgado Cabral Fernandes
Vogais: Doutora Amélia Maria Mello de Carvalho
Vogais: Doutor Luís Filipe Tavares Ribeiro
Vogais: Doutor José Manuel Vaz Velho Barbosa Marques
Vogais: Doutor Tibor Yvan Stigter

Setembro 2009

Dissertação apresentada ao Instituto Superior Técnico para obtenção do Grau de Doutor em Ciências de Engenharia. Especialidade de Hidrogeologia.

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através da Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/10361/2002 e do Projecto POCTI/AGG/47223/2002.

Instituição de Acolhimento:
INETInovação (ex-Instituto Geológico e Mineiro)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador científico, Professor Luís Filipe Tavares Ribeiro do IST/CVRM pelo constante apoio e crítica construtiva na elaboração desta dissertação.

Aos restantes elementos do júri, Professora Rosa Maria Fernandes, Professora Maria José Cerejeira, Professor José Manuel Marques e Professor Tibor Yvan Stigter, pelas sugestões e correcções à versão final do documento.

À Professora Amélia Mello de Carvalho e ao Professor Carlos Costa Almeida pelo incentivo e apoio na preparação do programa de doutoramento.

Ao INETInovação (ex- Instituto Geológico e Mineiro) e, em especial, ao ex-Director do Departamento de Hidrogeologia (DH), Dr. Amaral Brites, pelas condições de trabalho que me proporcionou desde a contratação em 1997 e ao Dr. Augusto Marques da Costa, actual director do DH do LNEG (ex-INETInovação).

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela bolsa de Doutoramento e financiamento do projecto POCTI/AGG/47223/2002 "Utilização de Isótopos de Azoto na Avaliação do Impacte da Agricultura na Qualidade da Água Subterrânea", sem os quais não teria sido possível realizar esta dissertação.

A todos os colegas do Departamento de Hidrogeologia, pela colaboração e incentivo demonstrado e, muito especialmente, ao Dr. Alain Francés pelo indispensável apoio ao nível dos Sistemas de Informação Geográfica e pela co-autoria em diversas comunicações.

Aos técnicos do Departamento, em especial o auxiliar técnico Arsénio Palhaço e Amílcar Bartolomeu pelo empenho e profissionalismo nos trabalhos de campo.

Uma referência especial é devida aos colegas da delegação de Beja do INETInovação (ex-IGM) pela permanente disponibilidade e esclarecimentos sobre a geologia regional, nomeadamente ao Dr. Vitor Oliveira, Dr. João Matos e Eng. Pedro Sousa.

À Escola Superior Agrária de Beja (ESAB), na pessoa da Professora Rosa Maria Fernandes e dos bolseiros que participaram nos trabalhos, nomeadamente o Tiago Ramos, o João Fernandes e Pedro Marques.

À Doutora Paula Carreira do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) pelo apoio e esclarecimentos sobre hidrologia isotópica.

Ao International Institute for Geo-information Science and Earth Observation (ITC) de Enschede (Holanda) pela excelente colaboração e troca de conhecimentos desde 2002, nomeadamente aos professores Maciek W. Lubczynski e Chris Mannaerts e ao Dr. Rafael Cortez.

Às colegas Sofia Batista e Emília Silva do Departamento de Protecção de Plantas e de Fitoecologia (DPPF) do Instituto Superior de Agronomia.

Ao EMAS de Beja, nomeadamente ao Eng. Alexandre Leal pelo apoio demonstrado, facilitando meios humanos e técnicos sempre que solicitados e à CCCR Alentejo (actual ARH), nomeadamente à Eng. Paula Sarmiento e ao Dr. André Matoso.

Ao Centro Operativo e de Tecnologias do Regadio (COTR) de Beja, nomeadamente ao Eng. Isaurindo Oliveira, Marta Varela e Jorge Maia pela cedência de dados agro-meteorológicos e apoio logístico durante os trabalhos de campo.

Aos amigos que sempre me apoiaram e sugeriram melhorias à versão final do documento. À Patrícia Santos, Eduardo Baptista, Maria João Moinante, Manuel Oliveira, José Paulo Monteiro, Luís Nunes, Sónia Amaro, João Nascimento, Ilda Calçada e tantos outros, o meu sincero obrigado.

Por último, é de elementar justiça referir a minha família, que sempre me apoiou, e o meu rapaz, Henrique, por me lembrar todos os dias que havia mais vida além do doutoramento.

UTILIZAÇÃO DE MODELOS DE RECARGA E TÉCNICAS ISOTÓPICAS NA AVALIAÇÃO DO IMPACTE DA AGRICULTURA NA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE ZONAS AGRÍCOLAS

Caso de estudo no Aquífero dos Gabros de Beja

RESUMO

A presente dissertação desenvolve uma abordagem inovadora e multidisciplinar no estudo da poluição agrícola, ao analisar conjuntamente os processos de recarga a partir do balanço hídrico sequencial diário, os índices de vulnerabilidade e o impacte da poluição difusa na água subterrânea, baseado na importância relativa das fontes de nitrato determinada por isótopos de Azoto e de Oxigénio.

O caso de estudo (50 km²) situa-se nas vizinhanças de Beja em pleno Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (350 km²), declarado zona vulnerável em 2004.

A partir das curvas piezométricas de 3 piezómetros e da caracterização hidráulica dos solos do aquífero, aplicou-se o modelo de balanço hídrico sequencial diário EARTH, para estimar um intervalo de recarga para o sistema não confinado do aquífero dos Gabros de Beja, obtendo-se valores médios entre 10% e 20% da precipitação anual e em certos casos superior, para o período de 2000 a 2007.

A análise conjunta dos isótopos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ do ião nitrato constitui um processo válido na identificação das fontes da poluição, dado que nas áreas agrícolas as duas principais causas de nitrato na água subterrânea são a fertilização e a pecuária, que apresentam diferente assinatura isotópica de $\delta^{15}\text{N}$. Os resultados obtidos evidenciam que a maior parte das amostras se enquadram na zona de sobreposição/mistura entre o azoto natural do solo e o azoto com origem nos fertilizantes e da pecuária. Foi também reconhecido a ocorrência de processos de desnitrificação em algumas origens de água.

Procedeu-se à despistagem de 25 pesticidas mais comuns em 8 amostras de água subterrânea nas vizinhanças de Beja, com resultados negativos à excepção da simazina em 1 amostra. No sentido prospectivo determinou-se o índice de lixiviação GUS e LI para os produtos fitofarmacêuticos aplicados nas culturas com maior extensão actual no aquífero e consideradas substâncias prioritárias no âmbito das Directivas europeias.

Pelo facto do aquífero estar incluído no Plano de Rega do Alentejo, no âmbito do Empreendimento de Fins Múltiplos de Alqueva, merecem especial atenção os aspectos relacionados com o mapeamento espacial da vulnerabilidade e do risco de poluição associado às novas práticas agrícolas.

A abordagem da vulnerabilidade aquífera considerou os índices empíricos DRASTIC, DRASTIC PESTICIDE, GOD, AVI e IS e critérios litológicos (EPPNA) para definir a vulnerabilidade, apresentando uma perspectiva comparada dos vários métodos e sugerindo variáveis determinantes, no contexto hidrogeológico e agro-climático específico dos Gabros de Beja.

Com base nos dados publicamente disponíveis, realizou-se uma análise crítica da representatividade da Rede de Monitorização de qualidade do aquífero relativamente aos nitratos, tendências e frequência da amostragem à luz da DQA, no sentido de contribuir para a sua optimização.

Palavras-chave: aquífero, nitratos, pesticidas, isótopos, recarga, vulnerabilidade.

EVALUATION OF AGRICULTURE IMPACT ON GROUNDWATER QUALITY IN RURAL AREAS USING RECHARGE MODELS AND ISOTOPIC TECHNIQS

Case study in Gabbro of Beja Aquifer System (Alentejo, Portugal)

ABSTRACT

The present dissertation intends to make a multidisciplinary approach of agriculture groundwater contamination issues in rural areas based on isotope hydrology, recharge modelling and vulnerability and risk assessment.

The case study area is located in the vicinities of Beja (50 km²) included in Gabbro of Beja Aquifer System (350 km²), considered vulnerable area since 2004.

Recharge assessment and modelling was performed on the base of water level fluctuations of 3 piezometers between 2000 and 2007. Soil hydraulic properties were determined and soil and vadose zone daily water balance modelling using lumped model EARTH were calibrated. Recharge is between 10% and 20% of annual rainfall and more.

Stable nitrogen isotopes can offer a direct way to identify the pollutant sources in groundwater systems. In the research area two major sources of nitrate were identified, fertilizer and manure, which present different isotopic $\delta^{15}\text{N}$ signatures. The analysis of nitrate $\delta^{18}\text{O}$ together with $\delta^{15}\text{N}$ improves the ability to trace nitrate sources and cycling. Isotope results are not conclusive about the possibility that major source of nitrate-N in groundwater comes from agriculture as expected.

About 25 pesticides and metabolites were analysed from 8 samples. Only simazine gives positive record in 1 sample. Pesticides groundwater potential were performed using GUS and LI leaching index according major cultures and priority list defined in European Directives.

The aspects of aquifer vulnerability and risk assessment regarding change in land use due to Alentejo Irrigation Plan of Alqueva Enterprise are a major concern and should be correctly evaluated and mapped.

In this work several complementary vulnerability methods were used and compared namely DRASTIC, DRASTIC PESTICIDE, GOD, AVI and IS and geological features (EPPNA) to assess vulnerability in Beja Gabbros agro-climatic and hydrogeological context.

Using on-line information on aquifer quality Monitoring Network regarding nitrates remarks and trend assessment were made in the perspective of WFD and network optimisation.

Key-words: aquifer, nitrate, pesticides, isotopes, recharge, vulnerability.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Âmbito.....	1
1.2. Objectivos	3
1.3. Estrutura	5
2. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO	9
2.1. Introdução	9
2.2. Directiva Nitratos (Zonas Vulneráveis).....	11
2.3. Directiva Pesticidas	14
2.4. Directiva Quadro da Água.....	17
2.5. Directiva das Águas Subterrâneas.....	26
2.6. Lei da Água	29
2.7. Qualidade da água	30
2.8. Economia da água.....	32
2.9. Legislação relacionada.....	34
3. CARACTERIZAÇÃO DO CASO DE ESTUDO.....	39
3.1. Introdução	39
3.1.1. Águas Subterrâneas em Portugal	41
3.1.2. Águas Subterrâneas no Alentejo	52
3.2. Aquífero dos Gabros de Beja.....	56
3.2.1. Introdução.....	56
3.2.2. Climatologia e balanço hídrico.....	58
3.2.3. Ocupação agrícola	61
3.2.4. Enquadramento geológico e geomorfológico	64
3.2.5. Caracterização hidráulica e hidrodinâmica	71
3.2.6. Caracterização hidroquímica	75
3.2.6.1. Monitorização da Contaminação por Nitratos (1997-2000)	77
3.2.6.2. Amostragem de Águas Subterrâneas (Abril de 1998)	80
3.2.6.3. Amostragem de Águas Subterrâneas (Dezembro de 2004).....	87
4. MODELAÇÃO DA RECARGA DO AQUÍFERO	93
4.1. Introdução	93
4.1.1. Métodos de avaliação da recarga	95
4.1.2. Propriedades hidráulicas dos terrenos.....	98
4.1.2.1. Movimento da água no solo e na zona vadosa	101
4.1.2.2. Movimento da água no aquífero	104

4.2.	Modelo EARTH.....	104
4.2.1.	Conceitos Teóricos.....	104
4.2.2.	Aplicação do Modelo EARTH.....	113
4.2.2.3.	Qualidade da calibração do modelo EARTH.....	125
4.3.	Comparação com outros métodos.....	127
4.3.1.	Traçadores químicos (balanço de cloretos).....	127
4.3.2.	Quantificação das extracções.....	129
5.	CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR NITRATOS: ABORDAGEM ISOTÓPICA	131
5.1.	O Azoto nos ecossistemas.....	131
5.1.1.	Ciclo do Azoto.....	137
5.1.2.	Contaminação por nitratos das águas subterrâneas.....	140
5.2.	Hidrologia Isotópica – Conceitos Teóricos.....	148
5.2.1.	Introdução.....	148
5.2.2.	Isótopos estáveis de Oxigénio e Hidrogénio.....	149
5.2.3.	Isótopo de Hidrogénio ³ H (Trítio).....	154
5.2.4.	Isótopos de Azoto.....	157
5.2.4.1.	Ciclo do Azoto.....	161
5.2.4.2.	Reservatórios de Azoto.....	168
5.2.4.3.	Fontes atmosféricas.....	169
5.2.4.4.	Fertilizantes.....	170
5.2.4.5.	Resíduos ou excrementos de animais.....	171
5.2.5.	Mecanismos de atenuação de nitrato em águas subterrâneas.....	171
5.3.	Aplicação.....	174
5.3.1.	Isótopos Estáveis de Oxigénio e Hidrogénio na Chuva (LMWL).....	174
5.3.2.	Isótopo de Hidrogénio ³ H (Trítio) na Chuva.....	177
5.3.3.	Isótopos Estáveis de Oxigénio e Hidrogénio no Aquífero.....	179
5.3.4.	Isótopo de Hidrogénio ³ H (Trítio) no Aquífero.....	181
5.3.5.	Isótopos de Azoto-15 e Oxigénio-18 do Nitrato no Aquífero.....	183
6.	CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR PESTICIDAS	189
6.1.	Consumos de pesticidas.....	192
6.2.	Comportamento ambiental dos pesticidas.....	193
6.3.	Modelos de lixiviação e propriedades dos pesticidas.....	195
6.4.	Factores ambientais.....	198
6.5.	Práticas agrícolas.....	201
6.6.	Estudos sobre pesticidas em Portugal.....	202
6.7.	Risco de utilização de pesticidas.....	204

7. AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DOS AQUÍFEROS À CONTAMINAÇÃO: ESTUDO COMPARATIVO	211
7.1. Conceitos Teóricos.....	211
7.1.1. Introdução.....	211
7.1.2. Método DRASTIC.....	213
7.1.3. Método DRASTIC PESTICIDE.....	216
7.1.4. Método GOD.....	217
7.1.5. Método AVI.....	219
7.1.6. Método EPPNA.....	220
7.1.7. Índice de Susceptibilidade.....	222
7.1.8. Análise Crítica.....	226
7.2. Aplicação.....	230
7.2.1. Método DRASTIC.....	230
7.2.2. Método DRASTIC PESTICIDE.....	231
7.2.3. Índice de Susceptibilidade.....	232
7.2.4. Índice AVI.....	233
7.2.5. Índice GOD.....	233
7.2.6. Índice EPPNA.....	233
8. REDES DE MONITORIZAÇÃO	235
8.1. Introdução.....	235
8.2. Análise das redes de monitorização do Aquífero dos Gabros de Beja.....	237
9. CONCLUSÕES.....	245
BIBLIOGRAFIA	249

ANEXOS

Anexo I – Hidrogeoquímica – Resultados do Programa PHREEQC

Anexo II – Caracterização granulométrica e hidráulica dos solos

Anexo III – Recarga aquífera – Resultados do Modelo EARTH

Anexo IV – Redes de Monitorização do SAGB – Gráficos

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 - Organigrama legislativo.....	10
Quadro 2.2 - Calendário de implementação dos programas de monitorização da DQA (WFD-GW, 2001).	21
Quadro 2.3 - Calendário de implementação da DQA (WFD-GW, 2001).	25
Quadro 2.4 - Parâmetros de qualidade da água subterrânea.....	27
Quadro 2.5 - Parâmetros de qualidade da água destinada ao consumo humano (DL n.º 306/2007, de 27 de Agosto).	31
Quadro 2.6 - Parâmetros de qualidade da água destinada ao consumo humano (DL n.º 236/98, de 1 de Agosto).	32
Quadro 3.1 - Distribuição da água na hidrosfera (Custódio & Llamas, 1996).	41
Quadro 3.2 - Consumo de água segundo a origem por Bacia Hidrográfica (INAG, 2001).	43
Quadro 3.3 - Áreas de regadio e consumo de água por tipo de origem por Bacia Hidrográfica (INAG, 2001).	43
Quadro 3.4 - Tipos litológicos dos Sistemas Aquíferos de Portugal Continental (INAG, 2001)	46
Quadro 3.5 - Principais características dos Sistemas Aquíferos do Alentejo (INAG, 2000, ERHSA, 2001).	54
Quadro 3.6 - Balanço hídrico sequencial mensal para a estação meteorológica de Beja (1958-1988).....	60
Quadro 3.7 - Composição química média de um gabro olivínico da região de Beja (Silva, 1991).	69
Quadro 3.8 - Principais estatísticas da produtividade (L/s) do SAGB (Duque, 2005).	71
Quadro 3.9 - Principais estatísticas da transmissividade (m^2/dia) do SAGB (Duque, 2005).	71
Quadro 3.10 - Principais estatísticas da produtividade (L/s) da área de estudo de Beja (Paralta, 2001).	73
Quadro 3.11 - Parâmetros físico-químicos (Abril de 1998).	81
Quadro 3.12 - Conteúdo em elementos metálicos (Abril de 1998).	82
Quadro 3.13 - Matriz de correlação de parâmetros físico-químicos (Abril de 1998).	82
Quadro 3.14 - Estatística sumária (Abril de 1998).	83
Quadro 3.15 - Índices hidrogeoquímicos (Abril 1998).	85
Quadro 3.16 - Parâmetros físico-químicos (Dezembro de 2004).	89
Quadro 3.17 - Matriz de correlação de parâmetros físico-químicos (Dezembro de 2004).	90
Quadro 3.18 - Índices hidrogeoquímicos (Dezembro 2004).	92
Quadro 4.1 - Valores de porosidade, n e de porosidade efectiva, n_e para algumas rochas (Lencastre & Franco, 2006).	100
Quadro 4.2 - Condutividade hidráulica saturada (K_s) e parâmetros de retenção de humidade do modelo de van Genuchten (α , β , θ) por classe textural de solo.	103
Quadro 4.3 - Tensão de humidade do solo (Bacia de Pisões, Beja).	117
Quadro 4.4 - Classificação textural do solo (Bacia de Pisões, Beja).	118
Quadro 4.5 - Localização das estações meteorológicas.	119
Quadro 4.6 - Características dos piezómetros.	119
Quadro 4.7 - Parâmetros de calibração do modelo EARTH em 3 piezómetros (Gabros de Beja).	121
Quadro 4.8 - Resultados do modelo EARTH (Beja, 2002-2007).	122
Quadro 4.9 - Resultados do modelo EARTH (Serpa, 2000-2007).	124

Quadro 4.10 - Análise estatística dos valores experimentais e dos resultados do modelo EARTH.	126
Quadro 4.11 - Estatística do teor em Cloreto no SA dos Gabros de Beja (mg/L).....	128
Quadro 4.12 - Estatística do teor em Cloreto na água da chuva do SA dos Gabros de Beja (mg/L).	129
Quadro 5.1 - Sequência dos processos redox num aquífero em sistema fechado (Mariotti, 1994).	139
Quadro 5.2 - Abundância dos isótopos de azoto em função da origem (IAEA 2000).	162
Quadro 5.3 - Estatística da composição isotópica da chuva em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Est. Meteorológica de Beja, 1988-1991).	175
Quadro 5.4 - Estatística da composição isotópica da chuva em Trítio ^3H (Est. Meteorológica de Beja, 1988-1991).....	178
Quadro 5.5 - Composição isotópica em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do aquífero.	180
Quadro 5.6 - Composição isotópica em ^3H do aquífero.	182
Quadro 5.7 - Composição isotópica em $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do NO_3 do aquífero.	185
Quadro 6.1 - Factores que afectam a lixiviação dos pesticidas.....	194
Quadro 6.2 - Afinidade das substâncias orgânicas para os compartimentos ambientais em função das propriedades físico-químicas e de partição ambiental, (Vighi & Di Guardo, 1995).	198
Quadro 6.3 - Valores de propriedades físico-químicas dos pesticidas mais utilizados na área de estudo.....	206
Quadro 6.4 - Valores de meia vida no solo e na água dos pesticidas mais utilizados na área de estudo.....	207
Quadro 6.5 - Índices LI e GUS para os pesticidas mais utilizados na área de estudo.	208
Quadro 7.1 - Escalas de parâmetros DRASTIC.....	216
Quadro 7.2 - Ponderadores do método DRASTIC PESTICIDE.	217
Quadro 7.3 - Índices GOD e classes de vulnerabilidade.	217
Quadro 7.4 - Classes de vulnerabilidade segundo a metodologia AVI.	219
Quadro 7.5 - Classes de vulnerabilidade segundo critérios litológicos (EPPNA, 1998).....	220
Quadro 7.6 - Pesos atribuídos a cada parâmetro do Índice de Susceptibilidade.	222
Quadro 7.7 - Valores paramétricos dos intervalos de profundidade do nível das águas subterrâneas.....	223
Quadro 7.8 - Intervalos de recarga e valores paramétricos correspondentes.....	223
Quadro 7.9 - Classes de natureza litológica e valores paramétricos correspondentes.	224
Quadro 7.10 - Intervalos de declives e valores paramétricos correspondentes.	224
Quadro 7.11 - Classes de uso do solo Corine e valores paramétricos correspondentes.....	225
Quadro 7.12 - Parâmetros do método DRASTIC para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.....	230
Quadro 7.13 - Análise comparativa da Vulnerabilidade do SA dos Gabros de Beja.....	234
Quadro 8.1 - Indicadores estatísticos da rede de monitorização de qualidade do SAGB relativamente aos nitratos (2000-2008).	240
Quadro 8.2 - Evolução temporal do teor em nitratos em 31 estações de monitorização de qualidade do SAGB (2000-2008).....	241

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Carta das Zonas Vulneráveis em Portugal Continental (Portaria nº 1100/2004, de 3 de Setembro e Portaria nº 833/2005, de 16 de Setembro de 2005).	13
Figura 3.1 - Representação simplificada e esquemática do ciclo hidrológico (Custódio & Llamas, 1996).	40
Figura 3.2 - Bacias Hidrográficas consideradas no Plano Nacional da Água (INAG, 2001).	42
Figura 3.3 - Unidades Hidrogeológicas de Portugal Continental e Sistemas Aquíferos (INAG, 2001).	48
Figura 3.4 - Disponibilidades Hídricas Subterrâneas de Portugal Continental (INAG, 2001).	49
Figura 3.5 - Repartição do tipo de fácies hidroquímica nos sistemas aquíferos (INAG, 2004).	50
Figura 3.6 - Qualidade da água para consumo humano (A) e regadio (B) em Portugal Continental (INAG, 2001).	51
Figura 3.7- Carta de sistemas aquíferos e zonas de potencial hidrogeológico do Alentejo (ERHSA, 2001).	55
Figura 3.8 - Enquadramento geográfico e esquema geológico do Complexo dos Gabros de Beja (s.l.) com indicação da área de estudo.	57
Figura 3.9 - Balanço hídrico de água no solo para a área de influência da estação meteorológica de Beja. Período 1958-1988. Capacidade de campo de 100 mm.	61
Figura 3.10- Ocupação do solo no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja. Corine Land Cover 1987.	62
Figura 3.11- Imagens da ocupação agrícola da área de estudo nos arredores de Beja.	64
Figura 3.12 - Divisões tectono–estratigráficas da Zona de Ossa Morena, em Portugal (Oliveira <i>et al.</i> , 1991).	66
Figura 3.13 - Esquema da alteração dos gabros da região de Beja (Silva, 1991).	70
Figura 3.14 - Mapa hipsométrico e principais direcções de escoamento subterrâneo do SAGB.	72
Figura 3.15 - Perfil de alteração de uma rocha gabro-diorítica da área oriental de Beja e respectivo comportamento hidráulico (adaptado de Paralta, 1997).	75
Figura 3.16 - Principais estatísticos e características das campanhas de monitorização realizadas na região de Beja durante 3 anos (Peralta, 2001).	78
Figura 3.17 - Mapas de risco.Iso-probabilidades das concentrações em nitrato excederem 50 mg/L NO ₃ (Adaptado de Paralta, 2001).	79
Figura 3.18 - Carta geológica esquemática e localização dos pontos de água com colheitas de Abril de 1998.	80
Figura 3.19 - Diagrama de Piper (Abril 1998).	84
Figura 3.20 - Carta geológica esquemática e localização dos pontos de água com colheitas de Dezembro de 2004.	88
Figura 3.21 - Diagrama de Piper (Dezembro de 2004).	90
Figura 4.1 - Diagrama triangular para classificação textural de solos (adaptado de Costa, 1979).	99
Figura 4.2 - Propriedades de retenção de água de diferentes tipos de solo, caracterizados pela sua textura (Lencastre & Franco, 2006).	101
Figura 4.3 - Fluxograma esquemático do modelo EARTH (Francés, 2008).	105
Figura 4.4 - Fluxograma simplificado do modelo EARTH (van der Lee & Gehrels, 1990).	114
Figura 4.5 - Layout de entrada do programa EARTH (ms-dos).	114
Figura 4.6 - Identificação dos vários horizontes e determinação das espessuras efectivas.	115

Figura 4.7 - Instalação e programação da Estação ADAS (b e c) em Beja (Setembro de 2003), com a colaboração de Rafael Cortez (ITC) e Alain Francés (ex-IGM). Calibração e programação de piezómetros equipados com loggers (c)	120
Figura 4.8 - Curvas de calibração e recarga estimada pelo modelo EARTH nos piezómetros SDH1 e JK7 de Beja (SAGB)	123
Figura 4.9 - Curvas de calibração e recarga estimada pelo modelo EARTH no piezómetro SDH1 de Serpa (SAGB)	125
Figura 5.1 - Consumo mundial de fertilizantes (in Fixen & West, 2002)	132
Figura 5.2 - Ciclo do azoto entre reservatórios ambientais. As setas vermelhas assinalam as transferências entre os reservatórios aquáticos (Galloway & Cowling, 2002b)	135
Figura 5.3 - Áreas em risco de exceder 5% da carga máxima de azoto (N) em função dos usos agrícolas (CEE, 1999)	136
Figura 5.4 - Ciclo biológico simplificado do Azoto: A - (1) assimilação orgânica; (2) transformações orgânicas; (3) amonificação; (4) nitrificação; (5) desnitrificação e (6) fixação; B - Processos responsáveis pela evolução dos compostos azotados no subsolo (Pratt & Jury, 1984)	137
Figura 5.5 - Esquema simplificado da contaminação difusa por actividades agrícolas em aquíferos livres ou freáticos (adaptado de IGME, 1985)	140
Figura 5.6 - Entradas e saídas de azoto no sistema solo-planta (Pratt & Jury, 1984)	142
Figura 5.7 - Carta das áreas com risco de contaminação agrícola em Portugal Continental (INAG, 2001)	143
Figura 5.8 - Mapa da carga poluente de azoto de origem difusa (A) e com origem em suiniculturas (B) em Portugal Continental (INAG, 2001)	144
Figura 5.9 - Relação entre as variações naturais de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar, do vapor atmosférico e da precipitação sobre a recta da SMOW (IAEA, 2000)	151
Figura 5.10 - Esquema dos campos de variação típicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ dos nitratos (Kendall, 1998)	165
Figura 5.11 - Gráficos de correlação entre a temperatura (A, B), a precipitação (C, D) e os isótopos de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Estação Meteorológica de Beja, 1988 - 1991)	176
Figura 5.12 - Local Meteoric Water Line (LMWL) para a Estação Meteorológica de Beja (1988-1991)	177
Figura 5.13 - Intervalo de variação do teor em Trítio ^3H na água da chuva (Est. Meteorológica de Beja, 1988-1991)	178
Figura 5.14 - Gráficos de correlação entre a temperatura (A) e a precipitação (B) e a abundância de Trítio ^3H (Estação Meteorológica de Beja, 1988-1991)	179
Figura 5.15 - Relação $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ para a água subterrânea e LMWL (Dezembro 2004)	181
Figura 5.16 - Intervalo de variação do $\delta^{15}\text{N}$ para as principais origens de nitrato nas águas subterrâneas (Wassenaar, 1995)	184
Figura 5.17 - Projecção das amostras no diagrama dos intervalos padrão de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato em função da origem (Adaptado de Kendal & McDonnell, 1998). Amostras de Maio de 2006.	186
Figura 5.18 - Tendências da concentração e da composição isotópica do nitrato. A - Dezembro 2004; B e C - Maio 2006.	187
Figura 6.1 - Origens da contaminação agrícola com pesticidas em campo agrícola (adaptado de Barceló & Hennion, 1997)	191
Figura 6.2 - Uso médio de pesticidas por unidade de área (kg s.a./ha), por cultura, em Portugal, no período de 1992-1996 (EC & Eurostat, 2000 in Batista, 2003)	193

Figura 6.3 - Principais processos de transporte e de transformação de pesticidas no ambiente. Adaptado de Cerejeira (1993).	195
Figura 7.1 - Organigrama do método GOD (Foster, 1987).....	218
Figura 7.2 - Mapa de vulnerabilidade EPPNA (INAG, 2001).	221
Figura 7.3 - Mapa DRASTIC para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.....	231
Figura 7.4 - Mapa DRASTIC PESTICIDE para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.....	231
Figura 7.5 - Mapa IS para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.	232
Figura 8.1 - Esquema conceptual das redes de monitorização de águas subterrâneas.....	236
Figura 8.2 - Redes de monitorização do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.....	238
Figura 8.3 - Mapa de isovalores da mediana da rede de monitorização oficial do SAGB.....	242

Símbolos e Abreviaturas

ADAS	“Automatic Data Acquisition System”
atm	Unidade “atmosfera”
AVI	Índice de vulnerabilidade (Aquifer Vulnerability Index)
BCF	Factor de bioconcentração
C	Concentração de nitrato
c	Resistência de um aquífero ao fluxo vertical (método AVI)
Ca	Cálcio
CBPA	Código de Boas Práticas Agrícolas
CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CE	Comunidade Europeia
CEE	Comunidade Económica Europeia
C _i	Concentração do pesticida no compartimento ambiental i
C _i	Concentração de cloreto na água de infiltração profunda
CIB	Complexo Ígneo de Beja ou Maciço de Beja
Cl	Cloreto
CO	Carbono orgânico
COBA	Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches
COD	Carbono orgânico dissolvido
C _o	Fase de octanol
C _{oc}	Concentração de carbono orgânico no solo
CNIG	Corine Land Cover
COTR	Centro Operativo e de Tecnologias do Regadio
C _p	Concentração de cloreto na água de precipitação
C _s	Concentração do pesticida no solo
C _{ij}	Concentração do pesticida (no solo) no tempo j
CTP	Comissão de Toxicologia dos Pesticidas
CR	coeficiente de recessão
C _w	Concentração da substância em equilíbrio na água
CVRM	Centro de Valorização de Recursos Minerais (IST)
C(ψ)	Humidade específica
D	Espessura da zona onde as variações de humidade ocorrem
DEA	Desetilatraxina
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DGA	Direcção Geral do Ambiente (actual Instituto do Ambiente, IA)
DGPC	Direcção Geral de Protecção das Culturas
DIA	Desisopropitetraxina
DOC	Carbono orgânico dissolvido
DQA	Directiva-Quadro da Água
DPPF	Departamento de Protecção das Plantas e de Fitoecologia (ISA)
DR	Resistência à percolação
DRAOT	Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território
DRASTIC	Modelo de avaliação da vulnerabilidade da água subterrânea a contaminações, que considera os seguintes parâmetros: D - Profundidade da zona não saturada ("depth to the water table")

	R - Recarga do aquífero ("net recharge")
	A - Material do aquífero ("aquifer material")
	S - Tipo de solo ("soil type")
	T - Topografia ("topography")
	I - Impacte da zona não saturada ("impact of the unsaturated zone")
	C - Condutividade hidráulica ("hydraulic conductivity")
DT ₅₀	Meia vida do pesticida; período de tempo necessário à dissipação de 50% do pesticida
DT ₉₀	Período de tempo necessário à dissipação de 90% do pesticida
DT _{50 solo}	Meia vida do pesticida, no solo
DVB	Divinilbenzeno
DWEL	Nível equivalente na água de consumo humano ("drinking water equivalent level") definido pela U.S. EPA
e	índice de vazios
e.g.	exemplo genérico
E	Exponencial de base 10
EARTH	"Extended model for Aquifer Recharge and soil moisture Transport through the unsaturated Hardrock"
EEA	Agência Europeia do Ambiente
EFMA	Empreendimentos de Fins Múltiplos de Alqueva
E_j	Espessura da camada acima do aquífero superior
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
EPPNA	Equipa do Projecto do Plano Nacional da Água
ERHSA	Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo
ESAB	Escola Superior Agrária de Beja
ET	Evapotranspiração
ET _r	Evapotranspiração real
ET _p	Evapotranspiração potencial
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Food and Agriculture Organization
FC	Fracção volumétrica de água no solo
f	Constante de recessão não saturada
f_m	Fracção mineral do solo
f_{oc}	Fracção de carbono orgânico no solo
FOCUS	"Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their use"
GL	Valor guia ("guide level") do pesticida, na água para consumo humano, definido pela WHO
GOD	Modelo de avaliação da vulnerabilidade da água subterrânea a contaminações, que considera os seguintes parâmetros: G - Ocorrência de água subterrânea ("groundwater occurrence") O - Litologia das camadas superiores ("lithology of overlying layers") D - Profundidade do nível freático ("depth of groundwater")
GNIP	Rede de monitorização mundial de isótopos na precipitação.
GRES	"Groundwater Recharge Evaluation Study"
GUS	Índice de lixiviação "Groundwater Ubiquity Score"
h	Cota piezométrica

h'	Derivada de h em função do tempo
h_b	Pressão de água no solo
h_p	Pressão
H	Constante da Lei de Henry
^1H	Hidrogénio comum
^2H	Deuterium (D)
^3H	Trítio (T)
H_b	Intervenção humana (escoamento de água na zona saturada)
HCH	Hexaclorociclohexano
HCO_3	Bicarbonato
I	Água de infiltração profunda
I_e	Infiltração eficaz ou recarga
IAEA	International Atomic Energy Agency
i.e.	isto é
in op. cit.	"opere citatum" - citado acima
IGME	Instituto Geológico y Minero de España
INAG	Instituto da Água
INE	Instituto Nacional de Estatística
IS	Índice de Susceptibilidade; modelo de avaliação da vulnerabilidade da água subterrânea a contaminações, que considera os seguintes parâmetros: D - Profundidade da zona não saturada ("depth to the water table") R - Recarga do aquífero ("net recharge") A - Material do aquífero ("aquifer material") T - Topografia ("topography") OS - Ocupação do solo ("land use")
IST	Instituto Superior Técnico
ITB	Índice de Troca de Bases
ITC	International Institute for Geo-Information Science and Earth Observation
ITN	Instituto Tecnológico e Nuclear
$J_{L(0)}$	Fluxo de lixiviação inicial
J_w	Fluxo de água ou velocidade efectiva de recarga
K	Potássio
K	Condutividade hidráulica
$K(\psi)$	Condutividade hidráulica não saturada
K_s	Condutividade hidráulica saturada
K_{aw}	Coefficiente de partição ar-água
K_d	Coefficiente de partição solo-água
K_{ds}	Constante de velocidade de dissipação total
K_{ij}	Coefficiente de partição entre os compartimentos i e j
K_j	Condutividade hidráulica estima da em cada camada
K_{oc}	Coefficiente de partição carbono orgânico-água
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
K_P	Coefficiente de partição solo-água, adimensional
K_{pm}	Coefficiente de partição tracção mineral do solo-água
K_x	Condutividade hidráulica na direcção x
K_y	Condutividade hidráulica na direcção y

K_z	Condutividade hidráulica na direcção z
LD	Limite de detecção
LI	Índice de lixiviação "Leaching Index"
LMWL	"Local Meteoric Water Line"
LINERS	"Linear Reservoir routing"
LMR	Limite Máximo Recomendado
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MAC	Concentração máxima admissível
MADRP	Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas
MAXIL	"Maximum Interception Loss"
MCL	Nível de contaminação máximo ("maximum contaminant level") do pesticida, na água para consumo humano, definido pela U.S. EPA
MDT	Modelo Digital de Terreno
Mg	Magnésio
Mt	Milhões de toneladas
n	Porosidade
n_e	Porosidade efectiva ou cedência específica
n_r	Capacidade de campo ou retenção específica
n_0	Coefficiente de emurchecimento
n_u	Capacidade utilizável
N	Azoto
N_r	Azoto reactivo
N_2	Azoto gasoso
N_2O	Óxido de Azoto
Na	Sódio
NH_2	Azoto orgânico
NH_3	Amoníaco
NH_4^+	Amónio
NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
^{16}O	Oxigénio comum
^{17}O	Oxigénio pesado
^{18}O	Oxigénio pesado
OMS	Organização Mundial de Saúde
P	Fósforo
P_v	Pressão de vapor
P_m	Precipitação média anual (mm)
Pa	Unidade Pascal
PAC	Política Agrícola Comum
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PBH	Plano de Bacia Hidrográfica
PEC	Concentração ambiental prevista
PECs	Concentração ambiental prevista no solo
PEST	"Parameter Estimation"
PGBH	Plano de Gestão de Bacia Hidrográfica
Pe	Precipitação interceptada pela vegetação

PHREEQC	Programa de especiação hidrogeológico
p_F	Logaritmo da tensão capilar
PNA	Plano Nacional da Água
PNUEA	Programa Nacional para o uso Eficiente da Água
ppm	Parte por milhão
ppt	Parte por tonelada
P_s	Água retirada pelas plantas
Q	Caudal
Q_s	Escoamento superficial
r	Coefficiente de correlação
R	Constante dos gases perfeitos
R	Recarga do aquífero
R_A	Razão $^{15}N/^{14}N$
R^2	Coefficiente de determinação
RC	Coefficiente de recessão
REF	Regime Económico e Financeiro da Água
RF	Factor de retardação
RfD	Dose de referência ("reference dose") do pesticida, definida pela U.S. EPA
RH	Região Hidrográfica
R_p	Percolação
RZWQM	Modelo "Root Zone Water Quality Model"
S_w	Solubilidade na água
s.a.	Substância activa
s.l.	<i>Sensu latum</i>
SA	Sistema aquífero
SAGB	Sistema Aquífero dos Gabros de Beja
SAPI	Secção de protecção Integrada (do DPPR do ISA)
SAU	Superfície Agrícola Utilizada
SAR	Relação de Adsorção de Sódio (Sodium Adsorption Ratio)
SATFLOW	"Saturated Flow Model"
SAU	Superfície Agrícola Utilizada
SEV	Sondagem Electrica Vertical
SIG	Sistema de informação Geográfica
SNIRH	Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos
SOMOS	"Soil Moisture Storage"
SMOW	Santard Mean Ocean Water
SUST	Água acumulada
SPE	Extracção em fase sólida
SPME	Microextracção em fase sólida
STo	Coefficiente de armazenamento
Temp.	Temperatura absoluta
T	Transmissividade
T_a	Temperatura média anual
t	Tempo
t_c	Índice de lixiviação "convection time"
TD	Periodo ou tempo de desadsorção (no método SPME)

t_r	Índice de lixiviação "travel time"
TS	"Time step"
UE	União Europeia
U.S. EPA	Agência de Protecção Ambiental dos EUA
UT	Unidade de Trítio
v	Velocidade de Darcy
V	volume do compartimento ambiental
V_a	Volume de água no solo
V_c	Volume de vazios ocupáveis pela água que circula por gravidade
V_g	Volume dos grãos
V_p	Volume dos poros vazios
V_r	Volume de vazios do solo ocupados pela água retida pela gravidade
V_t	Volume total da amostra
VMA	Valor máximo admissível
VMR	Valor máximo recomendável
W	Teor de humidade no solo (volume)
WHO	Organização Mundial de Saúde
Z	Coefficiente de fugacidade
$\mu\text{g/L}$	micro-grama por litro
z	Altitude do ponto de medição
ZOM	Zona de Ossa Morena
ZSP	Zona Sul Portuguesa
ZV	Zonas Vulneráveis
Ψ	Tensão capilar
θ	Teor de humidade no solo
θ_{cc}	Humidade do solo na capacidade de campo
$\theta(\psi)$	Curva de retenção de humidade do solo
θ_r	Teor de humidade residual
θ_{wp}	Ponto de emurchecimento permanente
Φ	Porosidade
β	Coefficiente de proporcionalidade
α	Factor de fraccionamento isotópico
α_{p-s}	Fraccionamento cinético
ϵ_{p-s}	Factor de enriquecimento
Δ	Fraccionamento aparente
δ_0	Composição isotópica
δ_0	Composição isotópica inicial do substrato
δ_p	Composição isotópica do produto

1. INTRODUÇÃO

1.1. ÂMBITO

Os recursos hídricos subterrâneos (aquíferos) constituem uma importante fonte de abastecimento de água às populações da região do Alentejo.

Conhecer os recursos hídricos subterrâneos disponíveis nas regiões semi-áridas, em termos de quantidade e qualidade para os diferentes usos é, portanto, uma prioridade vital, uma vez que constituem um factor estruturante do desenvolvimento regional, quer ao nível da agricultura quer do abastecimento público.

Na região do Alentejo, 2/3 dos concelhos dependem exclusivamente das águas subterrâneas para abastecimento público, embora esta realidade esteja em mutação devido à disponibilidade de água que a Barragem do Alqueva e subsidiárias proporciona actualmente.

De acordo com o Plano Nacional da Água e os Planos de Bacia Hidrográfica dos rios Sado, Mira e Guadiana, cerca de 90% das extracções de água subterrânea destina-se à agricultura (aproximadamente 350 hm³/ano).

No contexto actual de alterações progressivas do uso do solo baseadas no novo paradigma das culturas de regadio no âmbito do Empreendimento de Fins Múltiplos de Alqueva (EFMA), julga-se oportuno conceptualizar as relações entre as águas subterrâneas e a agricultura, em especial devido a situações análogas que revelaram problemas de qualidade relacionados com a aplicação excessiva de fertilizantes azotados e produtos fitofarmacêuticos.

Em Portugal são conhecidas situações de contaminação agrícola dos recursos subterrâneos na Campina de Faro (Almeida & Silva, 1987; Stigter, 2005), aquífero dos Gabros de Beja (Gouveia *et al.*, 1994; Paralta, 2001, Duque, 2005), Póvoa do Varzim (Heitor, 1999), na região de Évora (Chambel, 1992), região do Vale do Tejo e Oeste (Cerejeira, 1993; Batista, 2003), litoral norte (Melo *et al.*, 2002) entre outros locais.

Os problemas ecológicos e de saúde pública decorrentes da presença de

contaminantes agrícolas nos ecossistemas aquáticos e nas massas de água para abastecimento público constituem uma preocupação crescente para as autoridades sanitárias e ecologistas em geral.

Por se tratar de um problema generalizado, em especial nos países desenvolvidos da Europa, América do Norte e bacia do Mediterrâneo, estas preocupações estão contempladas nas principais linhas de acção das Directivas comunitárias (Directiva Quadro da Água 2000/60/EC, directiva relativa à protecção das águas contra a poluição por nitratos Directiva 91/676/CEE, de 12 de Dezembro de 1991 e, ainda, da Directiva adaptada da DQA para as águas subterrâneas, Directiva Pesticidas, etc) e planos de acção específicos para cada país, como é o caso do Código de Boas Práticas Agrícolas (MADRP, 1997) e as portarias que delimitam as Zonas Vulneráveis em Portugal (Port. 1100/2004 de 3 de Setembro e Port. 833/2005 de 16 de Setembro).

As exigências agro-ambientais no âmbito do actual quadro comunitário da Política Agrícola Comum (PAC) e a necessidade de cumprimento da legislação nacional e das directivas ambientais no domínio da água, caso da Directiva Quadro da Água (2000/60/CE), colocam a problemática da gestão e conservação dos recursos hídricos no centro da actualidade.

A situação da poluição persistente em alguns aquíferos em Portugal foi reconhecida na Portaria n.º 1037/97, de 1 de Outubro e seguintes, que identificam actualmente oito Zonas Vulneráveis em Portugal continental e mais oito locais na Região Autónoma dos Açores.

Neste contexto legislativo e de expansão do regadio numa região semi-árida com potencialidades aquíferas para abastecimento público, em que a principal pressão sobre os recursos hídricos subterrâneos provém da agricultura, através de: (i) consumo de água subterrânea para rega; (ii) incremento da irrigação com água superficial; (iii) aplicação de agro-químicos e pesticidas no solo, propõe-se uma abordagem holística da problemática da caracterização da contaminação agrícola no sentido de contribuir para os modelos de apoio à decisão relacionados com a gestão do território e dos recursos hídricos.

Os modelos de recarga são fundamentais para a compreensão do balanço hídrico e percolação dos sais no solo até aos aquíferos, e constituem um parâmetro fundamental da

caracterização hidrogeológica das massas de água subterrânea.

Complementarmente, aplicou-se uma técnica inovadora de caracterização isotópica das águas subterrâneas cujo objectivo é clarificar a origem do azoto e a contribuição relativa das várias fontes, numa perspectiva científica, mas que pode também ser útil na perspectiva do poluidor-pagador.

1.2. OBJECTIVOS

A presente dissertação pretende fazer uma abordagem integrada do problema da contaminação agrícola dos aquíferos e apontar metodologias complementares de avaliação, diagnóstico e monitorização do “bom estado químico” das massas de água subterrâneas, conforme preconizado na Directiva Quadro da Água e na Directiva das Águas Subterrâneas.

A abordagem metodológica proposta baseia-se na caracterização rigorosa dos aspectos hidrogeológicos do aquífero (parâmetros hidráulicos, hidrodinâmica e hidroquímica) e agro-climáticos das áreas agrícolas (balanço hídrico, dotações de rega e fertilização).

Pretende-se definir um ou mais índices de vulnerabilidade e/ou risco de poluição das águas subterrâneas a partir de critérios empíricos e qualitativos.

A validação dos mapas de vulnerabilidade e risco de poluição dependerá da sua adequabilidade aos mapas obtidos dos valores experimentais medidos no campo e das cartas de risco ou de isoprobabilidades obtidas da análise geoestatística.

Com base na avaliação dos casos de estudo, aplicam-se modelos de recarga semi-empíricos com o objectivo de parametrização da resposta do aquífero aos fenómenos de recarga natural, que é o fenómeno hidrológico responsável pela percolação da contaminação difusa de origem agrícola, em maior ou menor grau, até à zona saturada.

Destaca-se também a contribuição da hidrologia isotópica na caracterização do aquífero, nomeadamente na identificação da origem do azoto do ião nitrato, que pode ter várias origens, nomeadamente através da nitrificação natural, contaminação por fertilizantes azotados, agropecuária e efluentes domésticos.

A caracterização do sistema aquífero e dos fenómenos de contaminação agrícola obtidos por esta abordagem permitirá dimensionar melhor as redes de monitorização piezométrica e de qualidade em zonas agrícolas e detectar tendências antropogenicamente induzidas na qualidade química das águas subterrâneas, conforme exigido pelas directivas comunitárias.

Com esta Tese pretende-se atingir os seguintes objectivos:

1. validar e analisar criticamente metodologias de avaliação da vulnerabilidade aquífera em zonas agrícolas;
2. demonstrar a aplicabilidade dos modelos de balanço hídrico sequencial diário na estimativa espaço-temporal da recarga e do volume de contaminantes que se infiltram nos aquíferos;
3. Demonstrar e analisar criticamente a contribuição da hidrologia isotópica, nomeadamente dos isótopos de azoto, como traçadores da origem do nitrato presente na água subterrânea de zonas agrícolas;
4. Prognosticar potenciais impactes da utilização de produtos fitofarmacêuticos na perspectiva da alteração das culturas de sequeiro para regadio, no contexto hidrogeológico, agro-climático e pedológico dos Barros de Beja.
5. Propor uma metodologia integrada para a abordagem da contaminação agrícola, no contexto das directivas comunitárias e da expansão do regadio em zonas semi-áridas em Portugal (i.e. Empreendimento de Fins Múltiplos de Alqueva).

As metodologias propostas foram aplicadas a um caso de estudo abrangido pelo Plano de Rega do Alentejo.

O caso de estudo situa-se nos arredores de Beja, em pleno Sistema Aquífero dos Gabros de Beja. Esta área foi objecto de caracterização hidrogeológica e geoestatística da contaminação agrícola, no âmbito de uma Tese de Mestrado (Paralta, 2001) e trabalhos posteriores.

Refira-se, que a prossecução dos objectivos propostos, foi possível pelo apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através de bolsa de doutoramento (2003 - 2007) e do financiamento do projecto de I&D - POCTI AGG/47223/2002 intitulado

“Utilização de isótopos de azoto na avaliação do impacte da agricultura na qualidade dos recursos hídricos subterrâneos”, que decorreu entre 2004 e 2008.

Do referido projecto, fizeram igualmente parte o Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) e a Escola Superior Agrária de Beja (ESAB).

1.3. ESTRUTURA

A estrutura da Tese está organizada em vários temas, de acordo com a fundamentação teórica das metodologias e respectiva aplicação ao caso de estudo.

No capítulo do **Enquadramento Legislativo** referem-se as principais leis e directivas comunitárias e nacionais com relevância para a gestão de aquíferos, nomeadamente nos aspectos relacionados com os problemas de qualidade em zonas agrícolas e a implementação e validação das redes de monitorização.

Abordam-se também os aspectos de calendário para cumprimentos das directivas comunitárias e a nova organização de gestão das regiões hidrográficas.

No capítulo **Caracterização do Caso de Estudo** aborda-se a importância das águas subterrâneas em Portugal e no Alentejo, em particular e apresenta-se a caracterização agro-climática e hidrogeológica do aquífero e da área de estudo ao nível dos principais descritores.

No capítulo da **Modelação da Recarga Aquífera** referem-se as principais metodologias e resultados obtidos na avaliação da recarga dos aquíferos, cuja determinação rigorosa é fundamental para o cálculo das reservas de águas disponíveis para os diferentes usos. Apresentam-se vários métodos clássicos e um modelo unidimensional semi-empírico EARTH (Van der Lee & Gehrels 1990), testado pela primeira vez em Portugal, com bons resultados ao nível dos casos de estudo (Paralta *et al.*, 2006; Paralta *et al.*, 2008b).

A recarga aquífera traduz o processo de entrada de água na zona saturada subsuperficial (aquífero), preferencialmente a partir da percolação vertical proveniente da zona vadosa, mas que também poderá ter origem no escoamento lateral a partir das fronteiras do sistema. A recarga é, portanto um fenómeno que não se pode medir

directamente, mas que pode ser inferido a partir das metodologias apresentadas.

A correcta avaliação da recarga aquífera é fundamental no cálculo das disponibilidades hídricas para abastecimento público e agricultura. A recarga tem também implicações no balanço hídrico dos sistemas aquíferos e das bacias hidrográficas, ao nível dos caudais ecológicos, em especial nos aquíferos freáticos pouco profundos, com comportamento sazonal efluente sobre as linhas de água e ribeiras.

Do ponto de vista agro-ambiental é importante definir a frequência e magnitude dos eventos de recarga em que o potencial de lixiviação de fertilizantes é maior, no sentido de contribuir para uma gestão mais racional dos agro-químicos e estimar o volume de perdas para as águas subterrâneas.

Neste sentido valerá a pena simular os índices de lixiviação de pesticidas para as novas culturas regadas que progressivamente tem vindo a substituir a tradicional cultura cerealífera de sequeiro, numa perspectiva de previsão de risco ambiental.

O capítulo da **Contaminação da Água Subterrânea por Nitratos - Abordagem Isotópica** aborda a problemática do excesso de **azoto nos ecossistemas** e na água numa perspectiva holística, focalizando nas situações nacionais mais conhecidas de poluição dos aquíferos por nitratos de origem agrícola. Apresenta-se uma abordagem da utilização de isótopos ambientais de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na caracterização do aquífero e uma abordagem inovadora da aplicação dos isótopos de azoto, $\delta^{15}\text{N}$ na identificação das origens da contaminação.

As duas principais origens de poluição por nitratos, fertilização e pecuária, possuem assinaturas isotópicas $\delta^{15}\text{N}$ distintas. A contribuição relativa das duas principais origens de poluição das águas subterrâneas e superficiais podem ser medidas por balanço de massa. A aplicação do isótopo $\delta^{18}\text{O}$ aumenta a precisão da identificação da origem do nitrato e do respectivo ciclo geoquímico do azoto.

A análise conjunta dos isótopos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ do ião nitrato constitui um processo válido na identificação das fontes da poluição. As relações de transferência de massa que se estabelecem entre as componentes dos vários ecossistemas são difíceis de quantificar mas podem ser identificadas através das assinaturas isotópicas.

O desenvolvimento deste estudo permitiu obter resultados interessantes e forneceu pistas para trabalhos futuros, no âmbito da gestão das Zonas Vulneráveis. Os resultados foram parcialmente discutidos em Paralta *et al.* (2007) e Paralta *et al.* (2008a) e são abordados nesta Tese, com maior profundidade.

No capítulo da **Contaminação das Águas Subterrâneas por Pesticidas** refere-se igualmente os aspectos mais relevantes da poluição por **pesticidas**, a partir da caracterização das propriedades físico-químicas e de partição ambiental das substâncias fitofarmacêuticas. No caso de estudo não existe um histórico de rotinas de monitorização de pesticidas nas águas subterrâneas.

No capítulo da **Vulnerabilidade Aquífera** refere-se a fundamentação teórica de várias metodologias que foram posteriormente aplicadas aos casos de estudo, com o objectivo de sintetizar num índice ou valor, a sensibilidade do meio aquífero a uma contaminação tópica superficial.

Várias metodologias têm sido propostas: métodos empíricos, determinísticos, mistos, probabilísticos e estocásticos, combinando diferentes parâmetros hidrogeológicos.

O potencial de risco de poluição depende da persistência e frequência do poluente aplicado (agroquímicos e pesticidas), em função da vulnerabilidade discretizada espacialmente com recurso a Sistemas de Informação Geográfica (SIG). A análise comparada dos resultados e a reflexão crítica sobre os métodos é discutida relativamente ao aquífero que suporta o caso de estudo.

Por fim, e em face dos resultados obtidos, e do conhecimento pericial da situação hidrogeológica, apresenta-se um capítulo dedicado às **Redes de Monitorização** do Aquífero do Gabros de Beja (350 km²) onde se aborda a problemática da representatividade das redes de monitorização instaladas e sugestões de optimização no sentido do cumprimento das directivas comunitárias no domínio da qualidade das massas de água subterrânea.

No capítulo dedicado às **Conclusões** apresenta-se a síntese dos resultados obtidos, estrangimentos detectados e apontam-se linhas de investigação para desenvolvimento de trabalhos futuros e projectos de investigação

2. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO

2.1. INTRODUÇÃO

Os mares e oceanos cobrem 70% da superfície do planeta, produzindo cerca de três quartos do oxigénio que respiramos. No entanto, só 1% da água é directamente utilizável pelos seres humanos. As actividades antrópicas são susceptíveis de poluir a água, independentemente da origem da poluição, esta retorna de uma ou outra forma à natureza, nomeadamente aos cursos de água, ao mar e aos lençóis freáticos, podendo, portanto, prejudicar a saúde humana e o ambiente.

O correcto planeamento e gestão dos recursos hídricos é um factor determinante para o desenvolvimento sustentável nacional, uma vez que os recursos hídricos intervêm em todas as fases da actividade económica e constituem um bem escasso e facilmente degradável.

Os instrumentos de gestão territorial devem incluir as medidas adequadas à protecção e valorização dos recursos hídricos, de modo a assegurarem a sua utilização sustentável, vinculando a Administração Pública e os particulares.

No sentido de garantir a sua utilização sustentável e protecção face às actividades antrópicas tem sido produzida diversa legislação, comunitária e nacional, que se descreve, nos aspectos mais relevantes para o enquadramento legislativo e normativo das águas subterrâneas, no contexto da aptidão para consumo humano e relativamente à problemática da poluição agrícola.

A lei de Bases do Ambiente, Lei nº 11/87, de 7 de Maio de 1987, consagra a bacia hidrográfica como a unidade de gestão de recursos hídricos.

A *Directiva-Quadro da Água* (DQA,) determina o quadro de acção e os objectivos a atingir para garantir o bom estado químico e ecológico das massas de água (superficiais e subterrâneas) até 2015 (Directiva 2000/60/CE, de 22 de Dezembro de 2000). A DQA integra os aspectos relacionados com a gestão da água, que anteriormente se encontravam dispersos em múltiplas Directivas, e que resultavam geralmente em abordagens isoladas e sem coordenação entre elas.

A DQA foi transposta para a legislação nacional na Lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro).

A Directiva 2006/118/CE, de 12 de Dezembro de 2006, adapta a DQA relativamente à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração.

Para efeitos legislativos consideram-se as seguintes definições:

- Águas subterrâneas: todas as águas que se encontram abaixo da superfície do solo na zona de saturação e em contacto directo com o solo ou com o subsolo;
- Bacia hidrográfica: a área terrestre a partir da qual todas as águas fluem, através de uma sequência de ribeiros, rios e eventualmente lagos para o mar, desembocando numa única foz, estuário ou delta;
- Região hidrográfica: a área de terra e de mar constituída por uma ou mais bacias hidrográficas vizinhas e pelas águas subterrâneas e costeiras que lhes estão associadas, definida nos termos do n.º 1 do artigo 3.º da DQA como a principal unidade para a gestão das bacias hidrográficas.

A estrutura legislativa relativa aos recursos hídricos pode ser esquematizada no organigrama geral representado no Quadro 2.1.

Quadro 2.1- Organigrama legislativo.



Seguidamente, abordam-se os aspectos mais relevantes da legislação de referência do domínio hídrico, com especial destaque para os aspectos relacionados com a agricultura e as águas subterrâneas.

2.2. DIRECTIVA NITRATOS (ZONAS VULNERÁVEIS)

A Directiva 91/676/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola estabelece que os Estados-membros têm que identificar *Zonas Vulneráveis* à poluição (a rever, pelo menos, de quatro em quatro anos).

Entende-se como zonas vulneráveis as que drenam para águas poluídas ou susceptíveis de serem poluídas e considera-se como critério de identificação das águas subterrâneas poluídas ou em risco de contaminação, as que apresentam concentração de nitratos superiores a 50 mg/L.

Neste caso, os Estados-membros devem elaborar códigos de boas práticas agrícolas, de aplicação voluntária pelos agricultores, para inverter as tendências nas áreas identificadas como vulneráveis.

O Decreto-Lei n.º 235/97, de 3 de Setembro de 1997, com as alterações introduzidas pelo Decreto-Lei nº 68/99, de 11 Março de 1999, transpõe esta Directiva para a ordem jurídica interna.

O Decreto-Lei n.º 235/97 estabeleceu um conjunto de medidas conducentes à diminuição da poluição das águas e dos solos com nitratos e à diminuição das perdas de água durante as regas. Neste processo intervêm principalmente os agricultores e as estruturas locais do Ministério da Agricultura.

Em consequência, foi elaborado e implementado nas zonas vulneráveis o “Código de Boas Práticas Agrícolas” para a protecção da água contra a poluição com nitratos de origem agrícola” (MADRP, 1997) onde se estabelece um conjunto de orientações gerais, com o objectivo de racionalizar a prática da fertilização e de todo um conjunto de operações e de técnicas culturais que, directa ou indirectamente, interferem na dinâmica do azoto nos ecossistemas agrários, de forma a minimizar as perdas sob a forma de nitratos para os recursos hídricos.

A Portaria n.º 1037/97, de 1 de Outubro, aprova três zonas vulneráveis:

- Zona vulnerável n.º 1, constituída pela área de protecção do aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde;
- Zona vulnerável n.º 2, constituída pela área de protecção do aquífero quaternário de Aveiro;
- Zona vulnerável n.º 3, constituída pela área de protecção do aquífero miocénico e jurássico da Campina de Faro.

Posteriormente, com base em vários estudos, houve necessidade de actualizar os aquíferos considerados vulneráveis, através da Portaria n.º 1100/2004, de 3 de Setembro, onde se reconhece a existência de seis zonas vulneráveis em Portugal continental e mais 8 locais na Região Autónoma dos Açores.

Os aquíferos ou áreas de interesse hidrogeológico do continente com a classificação de vulneráveis são:

- Zona vulnerável n.º 1, constituída pela área de protecção do aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde;
- Zona vulnerável n.º 2, constituída pela área de protecção do aquífero quaternário de Aveiro;
- Zona vulnerável n.º 3, constituída pela área de protecção do aquífero miocénico e jurássico da Campina de Faro;
- Zona vulnerável n.º 4, constituída pela área de protecção do aquífero livre de Mira;
- Zona vulnerável n.º 5, constituída pela área de protecção do aquífero livre das Aluviões do Tejo;
- Zona vulnerável n.º 6, constituída pela área de protecção do aquífero livre dos Gabros de Beja.

A Portaria n.º 833/2005, de 16 de Setembro de 2005 procede à revisão da zona vulnerável n.º 1, Esposende-Vila do Conde, no sentido de aumentar e cria duas novas zonas vulneráveis para os sistemas aquíferos de Elvas-Vila Boim (ZV n.º 7) e Luz-Tavira (ZV n.º 8), no Algarve. As portarias n.º 1433/2006, de 27 de Dezembro e n.º 1366/2007, de 18 de Outubro, rectificam a delimitação da zona vulnerável n.º 1, Esposende-Vila do Conde e

alargam os limites da zona vulnerável n.º5

Actualmente, em Portugal Continental estão identificados cerca de 17 aquíferos com níveis preocupantes de poluição por nitratos, dos quais oito foram designados Zonas Vulneráveis (ZV), conforme ilustrado na Figura 2.1.



Figura 2.1- Carta das Zonas Vulneráveis em Portugal Continental (Portaria nº 1100/2004, de 3 de Setembro e Portaria nº 833/2005, de 16 de Setembro de 2005).

O caso de estudo considerado neste trabalho (área de Beja) enquadra-se em zonas agrícolas, que progressivamente têm vindo a transformar-se da tradicional agricultura cerealífera de sequeiro para culturas de regadio, no âmbito do Empreendimentos de Fins Múltiplos de Alqueva (EFMA).

Acresce o facto de estar incluído na Zona Vulnerável n.º 6, que corresponde praticamente ao Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

No contexto da actual Política Agrícola Comum (PAC), as ajudas comunitárias para a agricultura ficam sujeitas à satisfação de normas mínimas de qualidade ambiental, das quais se destacam:

- gestão racional da água;
- fertilização racional;
- redução da aplicação e correcta adequação na utilização de produtos fitofarmacêuticos.

Em caso de desrespeito pelas exigências ambientais, os Estados-membros podem reduzir ou suspender os benefícios decorrentes dos regimes de apoio aos agricultores (Regulamento CE n.º 1259/1999, art.º 3º).

2.3. DIRECTIVA PESTICIDAS

Com o objectivo de diminuir os riscos para a saúde humana e para o ambiente, associados à utilização de pesticidas, têm ocorrido desde a década de 1960, acentuados progressos legislativos na União Europeia e em Portugal.

Abordam-se os aspectos mais relevantes da legislação especificamente orientada para os pesticidas, embora se assinala que a utilização de pesticidas é também regulada pela legislação no domínio da água (DQA e Directiva 2006/118/CE).

O Decreto-Lei n.º 47802, de 19 de Julho de 1967 relativo aos pesticidas de uso agrícola ou produtos fitofarmacêuticos exigia a prévia homologação para comercialização em Portugal.

No entanto, foi com a Directiva 91/414/CEE, de 15 de Julho de 1991 que se consideram os aspectos de avaliação do risco ambiental da utilização dos pesticidas,

relativamente à probabilidade de exposição da população humana ou dos compartimentos ambientais, como a água, o solo e o ar.

Esta Directiva foi transposta para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei n.º 284/94, de 11 de Novembro de 1994, e da Portaria n.º 563/95, de 12 de Junho de 1995.

A Directiva 91/414/CEE contempla uma lista de substâncias activas permitidas “se os seus resíduos resultantes de uma aplicação conforme com uma boa prática fitossanitária não tem efeitos prejudiciais (...) para as águas subterrâneas ou uma influência inaceitável para o ambiente”.

Para harmonizar a aplicação da Directiva 91/414/CEE à União Europeia foram elaborados vários anexos técnicos sobre o comportamento ambiental dos pesticidas, critérios de avaliação e decisão, o tipo de estudos a realizar e as condições a observar nos ensaios e metodologias.

Nesse sentido foram elaboradas as Directivas 95/36/CE, de 14 de Julho de 1995 e a Directiva 97/57/CE, de 22 de Setembro de 1997, transpostas no Decreto-Lei n.º 94/98, de 15 de Abril de 1994 e no Decreto-Lei n.º 341/98, de 4 de Novembro de 1998 relativos aos “Princípios Uniformes” que estabelecem critérios de avaliação e decisão da homologação dos pesticidas (Batista, 2003).

Relativamente ao impacte ambiental dos produtos fitofarmacêuticos, a Directiva 91/414/CEE preconiza a avaliação do destino e comportamento nos compartimentos solo, água subterrânea, água superficial e ar, bem como o impacte em espécies não visadas, como as aves e outros vertebrados terrestres, organismos aquáticos, microorganismos do solo, etc.

Os estudos relativos ao destino e comportamento dos pesticidas no solo, de acordo com a Directiva 95/36/CE, de 14 de Julho de 1995 (que altera a Directiva 91/414/CEE) envolvem as seguintes etapas:

- Identificação das Vias de Degradação;
- Determinação da Taxa de Degradação, no laboratório e no campo, para uma meia-vida de 50% e 90% (DT₅₀ e DT₉₀) das substâncias activas (s.a.) e dos metabolitos;
- Determinação do Coeficiente de Adsorção e Dessorção;

- Estudos da Mobilidade no Solo das substâncias activas e dos metabolitos;
- Determinação da Concentração Ambiental Prevista no solo (PECs).

Relativamente ao compartimento água, a Directiva 95/36/CE, de 14 de Julho de 1995, requer os seguintes estudos:

- Identificação das Vias e Taxas de Degradação;
- Determinação da Concentração Ambiental Prevista na água subterrânea (PECA_{sub}) e superficial (PECA_{sup})

A Directiva 97/57/CE, determina que deve ser assegurado um elevado grau de protecção das águas subterrâneas, no que diz respeito a todos os produtos fitofarmacêuticos, nas condições de utilização estabelecidas na autorização.

A autorização de utilização não deverá ser concedida se a concentração da substância activa ou dos metabolitos relevantes, neste compartimento, for susceptível de exceder, em resultado de uma utilização de produtos fitofarmacêuticos nas condições propostas, o menor dos seguintes valores limite:

- o valor 0,1 µg/L para os pesticidas individuais; ou
- a concentração máxima estabelecida pela Comissão no Anexo I ou, no caso de não ter sido estabelecida, uma décima do valor de ingestão diária aceitável estabelecida aquando da inclusão da substância activa no Anexo I,

excepto se for cientificamente demonstrado que, em condições de campo adequadas, não é excedida a concentração mais baixa.

As exigências impostas pela Directiva 91/414/CEE e a obrigatoriedade de todas as substâncias activas registadas na UE (cerca de 800 s.a.) terem de ser analisadas de acordo com a Directiva conduzir, a médio prazo, a um mercado quase exclusivamente dominado por substâncias activas que foram cuidadosamente avaliadas segundo os parâmetros de rigor exigidos e, desta forma, os seus impactes ambientais serão drasticamente reduzidos (Silva-Fernandes, 2002b).

2.4. DIRECTIVA QUADRO DA ÁGUA

A protecção das águas subterrâneas foi, efectivamente, um dos motivos principais que levou a Comissão Europeia a apresentar, em 1997, uma Proposta de Directiva-Quadro que estabelecia um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, simplificada designada por *Directiva-Quadro da Água* (DQA).

Esta Directiva integra os princípios e acções da política comunitária no domínio das águas subterrâneas e revoga a Directiva 80/68/CEE, de 17 de Dezembro, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição causada por certas substâncias perigosas no prazo de 13 anos, isto é, após estarem implementados os mecanismos adequados à protecção das águas subterrâneas estabelecidos na Directiva-Quadro (West *et al.*, 2000).

A aprovação da Directiva 2000/60/CE, constitui uma marca de mudança no que respeita à gestão integrada dos sistemas hídricos e dos sistemas associados, por forma a assegurar a provisão de água em quantidade e qualidade necessárias para satisfazer o consumo humano e as necessidades das outras actividades sócio-económicas, de forma sustentável, equilibrada e equitativa.

O enquadramento teórico da DQA aponta claramente para uma visão moderna de gestão da procura e de gestão integrada da água e do território.

Os objectivos ambientais relativos às águas superficiais são:

- Prevenir a deterioração do estado de todas as águas;
- Proteger, melhorar e restaurar todas as águas para alcançar um bom estado, e para os meios hídricos artificiais e fortemente modificados, para alcançar um bom potencial ecológico e um bom estado químico, no prazo de 15 anos;
- Reduzir progressivamente a poluição causada por substâncias prioritárias e cessar ou eliminar progressivamente as descargas, emissões e fugas de substâncias perigosas prioritárias.

Os objectivos ambientais relativos às águas subterrâneas são:

- Prevenir ou limitar a introdução de poluentes e a deterioração do estado de todas as águas subterrâneas;

- Proteger, melhorar e restaurar todas as águas subterrâneas, garantindo o equilíbrio entre a captação e a recarga das águas subterrâneas para alcançar um bom estado, no prazo de 15 anos;
- Inverter quaisquer tendências significativas persistentes de aumento da concentração de poluentes resultante do impacto da actividade humana, para reduzir progressivamente a poluição destas águas.

Os objectivos indicados deverão ser atingidos quinze anos após a data de entrada em vigor da Directiva (i.e. em 2015). Refere-se ainda que “dois anos após a entrada em vigor da directiva, a Comissão publicará uma proposta com medidas específicas de prevenção e controlo da poluição das águas subterrâneas”.

Em especial no que respeita às águas subterrâneas, a Directiva Quadro da Água é muito clara em definir:

- “aplicação das medidas necessárias para inverter tendências significativas e persistentes para o aumento da concentração dos poluentes que resultem do impacto das actividades humanas” (art.º 4.º, ponto 1, alínea b);
- “cada Estado-Membro garantirá que, em relação a cada região hidrográfica ou secção de uma região hidrográfica internacional, se realizará um estudo do impacto da actividade humana sobre o estado das águas de superfície e sobre as águas subterrâneas, que deverão estar concluídos, o mais tardar, quatro anos a contar da data de entrada em vigor da presente Directiva” (art.º 5.º, ponto 1);
- “os Estados-Membros devem assegurar controlos dos impactes difusos incluindo, sempre que necessário, as melhores práticas ambientais previstas na Directiva 91/676/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991” (DL n.º 235/97, de 3 de Setembro), “contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola” (art.º 10.º, ponto 2, alínea c);
- “os Estados-Membros fixarão as sanções a aplicar em caso de infracção ... devem ser eficazes, proporcionadas e dissuasivas” (art.º 23.º).

Para efeitos da DQA, entende-se por:

- Bom estado das águas subterrâneas - o estado em que se encontra uma massa de águas subterrâneas quando os seus estados quantitativo e químico são considerados, pelo menos, “bons”;
- Bom estado quantitativo das águas subterrâneas - quando o nível da água na massa de águas subterrâneas é tal que os recursos hídricos subterrâneos disponíveis não são ultrapassados pela taxa média anual de captação a longo prazo....;
- Bom estado químico das águas subterrâneas - quando a composição química da massa de águas subterrâneas é tal que as concentrações de poluentes não apresentam os efeitos de intrusões salinas ou outras, nomeadamente avaliadas pela condutividade, não ultrapassam as normas de qualidade aplicáveis nos termos de outros instrumentos jurídicos comunitários relevantes; não são de molde a impedir que sejam alcançados os objectivos ambientais especificados para as águas de superfície associadas, nem a reduzir significativamente a qualidade química ou ecológica dessas massas, nem a provocar danos significativos nos ecossistemas terrestres directamente dependentes da massa de águas subterrâneas.

Em Anexos à DQA surgem um conjunto de quadros e tabelas que sistematizam os procedimentos a efectuar e clarificam os termos aplicados no texto da Directiva.

Assim, no Anexo II indicam-se o conjunto de estudos que deverão presidir à caracterização das massas de água subterrânea, como sejam:

- caracterização das massas de água subterrâneas (aquíferos);
- avaliação da vulnerabilidade;
- avaliação da qualidade das águas subterrâneas;
- avaliação do impacto das actividades humanas;

O Anexo IV da DQA estabelece que o registo das zonas protegidas nos termos do artigo 6.º, que incluem por exemplo:

- Zonas designadas para a captação de água destinada ao consumo humano, que sirvam mais de 50 pessoas ou forneçam mais de 10m³ de água por dia, de acordo

com a Directiva 98/83/CE (água potável). De acordo com o artº 7º da Directiva, nestas massas de água deverá ser garantida a necessária protecção, a fim de evitar a deterioração da sua qualidade e reduzir o nível de tratamento de purificação necessário na produção de água potável. Para além disso, os Estados-membros poderão criar zonas de protecção nessas massas de água.

- Zonas sensíveis em termos de nutrientes, incluindo as zonas designadas como zonas vulneráveis, ao abrigo da Directiva 91/676/CEE (poluição das águas por nitratos de origem agrícola); e as zonas sensíveis, ao abrigo da Directiva 91/271/CEE (tratamento de águas residuais urbanas);

...

Para as zonas protegidas é necessário estabelecer monitorização complementar aos programas de monitorização de vigilância, operacional e investigação. O Estado-membro deverá conciliar as obrigações de monitorização estabelecidas nas Directivas responsáveis pela classificação de cada uma das zonas protegidas e as obrigações estabelecidas na DQA.

Com base no conjunto de objectivos ambientais, a DQA estabelece que nos casos em que mais do que um objectivo é estabelecido para um determinado meio hídrico, prevalece aquele que for mais exigente.

A Directiva-Quadro da Água determina que os Estados-membros garantirão a elaboração de programas de monitorização do estado das águas, por forma a permitir uma análise coerente e exaustiva do estado das águas em cada região hidrográfica.

O esquema cronológico dos programas de monitorização está representado no Quadro 2.2.

No Anexo V indica-se o tipo de parâmetros a monitorizar, frequência da monitorização e a organização das redes de monitorização do estado quantitativo e químico das águas subterrâneas.

Segundo a DQA, “a rede de monitorização será concebida de modo a proporcionar uma panorâmica coerente e completa do estado químico das águas subterrâneas em cada bacia hidrográfica, bem como detectar a presença de tendências a longo prazo, antropogenicamente induzidas, para o aumento da concentração de poluentes”.

Quadro 2.2- Calendário de implementação dos programas de monitorização da DQA (WFD-GW, 2001).

year	WFD criteria (key words)	relevant Article or Annex	GW-quality monitoring activity								
			SM	OM	OM	OM					
2000	WFD set into force										
2001											
2002	criteria for the assessment of good status, trend and trend reversal (Commission proposal)	Art. 17(2)a, b									
2003											
2004	description of GW-bodies, human impacts etc.	Art. 5(1), Annex II									
2005											
2006	establishment of monitoring programmes	Art. 8, Annex V	X								
2007	interim overview of the significant water management issues	Art. 14 (1) b		X							
2008	production of river basin management plans - draft (involvement of interested parties)	Art. 14(1)a, c		X							
2009	programme of measures; publication of river basin management plan	Art. 11 (7); Art. 13(6)		X							
2010				X							
2011				X							
2012	programme of measures operational	Art. 11 (7)	X	X							
2013					X						
2014					X						
2015	review and update of river basin management plan	Art. 13(7)			X						
2016					X						
2017					X						
2018			X		X						
2019						X					
2020						X					
2021	review and update of river basin management plan	Art. 13(7)				X					

SM surveillance monitoring
OM operational monitoring

X if CL95 > 75% of Limit Value => operational monitoring
X if CL95 <= 75% of Limit Value => surveillance monitoring

A monitorização de vigilância tem por objectivos confirmar a existência de risco de incumprimento dos objectivos ambientais, resultantes de alterações das condições naturais e/ou da actividade antropogénica. Serão monitorizados, em todas as águas subterrâneas seleccionadas, os seguintes parâmetros fundamentais: teor de oxigénio, condutividade, nitratos e amónia.

Para as massas de água identificadas como estando em risco significativo de não serem consideradas em bom estado, serão também monitorizados os parâmetros indicativos do impacte das pressões a que estão sujeitas, através de programas de monitorização operacional, pelo menos, uma vez por ano.

Nos programas de medidas a aplicar pelos Estados-membros às situações de incumprimento, devem ser incluídas, entre outras, as medidas previstas na Directiva

98/83/CE relativa às águas para consumo humano, Directiva 91/414/CEE relativa aos produtos fitofarmacêuticos e Directiva 91/43/CEE relativa aos nitratos.

No Anexo VIII estão listados os principais poluentes das águas, dos quais se destacam os Biocidas e produtos fitofarmacêuticos (Directiva 91/414/CEE) e as substâncias que contribuem para a eutrofização das massas de água, em especial nitratos e fosfatos.

Relativamente às zonas protegidas, os Estados-Membros deverão dar cumprimento a todas as normas e objectivos da Directiva no prazo de 15 anos a contar da data de entrada em vigor da DQA. De acordo com o art.º 6º da Directiva (registo de zonas protegidas), deverá ser assegurada a elaboração de um registo de todas as zonas abrangidas pelas suas regiões hidrográficas, que tenham sido designadas como zonas que exigem protecção especial ao abrigo da legislação comunitária, no que respeita à protecção das águas de superfície e subterrâneas ou à conservação dos habitats e das espécies directamente dependentes da água.

O art.º 16.º da DQA define uma estratégia para lidar com a poluição química das águas, identificando uma lista de substâncias prioritárias, preocupantes a nível comunitário. Esta listagem foi melhorada e ratificada na Decisão n.º 2455/2001/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de Novembro de 2001. A lista adoptada baseou-se no risco para o ecossistema aquático e para a saúde humana, por intermédio do meio aquático. Esta lista inclui 33 substâncias ou grupos de substâncias, nomeadamente 13 pesticidas - alacloro, atrazina, clorfenvinfos, clorpirifos, diurão, endossulfão, HCH, hexaclorobenzeno, isoproturão, lindano, pentaclorofenol, simazina e trifluralina. Ainda segundo esta Decisão, o hexaclorobenzeno e o HCH foram identificados como “substâncias perigosas prioritárias” e a atrazina, clorpirifos, diurão, endossulfão, isoproturão, pentaclorofenol, simazina e trifluralina estão sujeitos a um exame para identificação como eventual ‘substância prioritária’ (Batista, 2003).

A dificuldade em encontrar soluções satisfatórias para as massas de água subterrâneas, no que respeita quer à definição de normas de qualidade das águas subterrâneas quer ao estabelecimento de critérios para desencadear medidas para a reversão das tendências de aumento da concentração de poluentes, determinou que a Presidência propusesse uma estratégia para a resolução destes problemas através da adopção de uma Directiva-filha específica, com base no aprofundamento dos estudos sobre as águas subterrâneas. Esta é a justificação do art.º 17º da Directiva Quadro da Água

relativo a Estratégias de Prevenção e Controlo da Poluição das Águas Subterrâneas.

Posteriormente, foi aprovada, em 12 de Dezembro de 2006, a Directiva 2006/118/CE relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração.

As principais acções que os Estados-Membros deverão promover no âmbito da DQA são (Quadro 2.3):

- Identificação das bacias hidrográficas que se encontram no seu território e incluir cada uma delas numa Região Hidrográfica (RH). Designar até 2003 as autoridades competentes para aplicação das regras da DQA (art.º 3, art.º 24);
- Caracterização das Regiões Hidrográficas em termos de pressões, impactes e aspectos económicos das utilizações da água, incluindo um registo das zonas protegidas abrangidas pelas regiões hidrográficas, até 2004 (art.º 5, art.º 6, Anexo II, Anexo III);
- Intercalibração dos sistemas de classificação do estado ecológico até 2006 (art.º 2, Anexo V);
- Garantia de operacionalidade da monitorização do estado das águas de superfície e subterrâneas e das zonas protegidas até 2006 (art.º 8);
- Identificação dos programas de medidas com uma boa relação custo/eficácia até 2009 (art.º 11, Anexo III), com vista a alcançar os objectivos ambientais da Directiva Quadro da Água, tendo por base uma monitorização das bacias hidrográficas;
- Elaboração e publicação dos Planos de Gestão de Bacia Hidrográfica (PGBH) para cada Região Hidrográfica, incluindo a designação de massas de água fortemente modificadas, até 2009 (art.º 4, art.º 13, Anexo VII);
- Implementação de políticas de preços da água que melhorem a sustentabilidade da utilização dos recursos hídricos até 2010 (art.º 9);
- Garantia de operacionalidade dos programas de medidas até 2012 (art.º 11);
- Execução dos programas de medidas para alcançar os objectivos ambientais até 2015 (art.º 4).

Com a finalidade de cumprir os objectivos ambientais da DQA, os Estados-membros devem realizar, numa primeira fase, a caracterização da região hidrográfica e dos impactes da actividade humana no estado das águas de superfície e subterrâneas bem como a

análise económica dos usos das águas (art.º 5º). Os resultados desta análise permitirão elaborar e implementar os programas de medidas que se julguem adequados para o cumprimento dos objectivos estabelecidos (Quadro 2.3).

Para a caracterização das águas subterrâneas consideram-se as seguintes fases:

A - Caracterização inicial

- Avaliação das utilizações das massas de águas subterrâneas e do grau de risco de não cumprirem os objectivos definidos no art.º 4 da DQA;

B - Caracterização mais aprofundada

- Análise dos impactes das actividades humanas sobre as águas subterrâneas;
- Análise dos impactes das alterações nos níveis das águas subterrâneas (piezometria);
- Análise dos impactes da poluição sobre a qualidade das águas subterrâneas.

As massas de águas subterrâneas identificadas como estando em risco serão objecto de uma caracterização adicional, que inclui um estudo do impacte das actividades humanas, monitorização (monitorização operacional), para estabelecimento do seu estado químico, e identificação de tendências significativas e persistentes de aumento da concentração de poluentes.

Quadro 2.3- Calendário de implementação da DQA (WFD-GW, 2001).

Year	WFD criteria (key words)	relevant Article or Annex
2000	WFD set into force	
2001		
2002	criteria for the assessment of good status, trend and trend reversal (Commission proposal)	Art. 17(2)a, b
2003		
2004	description of GW- bodies, human impacts etc.	Art. 5(1), Annex II
2005		
2006	establishment of monitoring programmes	Art. 8, Annex V
2007	interim overview of significant water management issues	Art. 14 (1) b
2008	production of river basin management plans draft (involvement of interested parties)	Art. 14(1)a, c
2009	programme of measures; publication of river basin management plan	Art. 11(7); Art. 13(6)
2010		
2011		
2012	programme of measures operational	Art. 11(7)
2013		
2014		
2015	achievement of good status review and up date of river basin management plan	Art. 4(1) Art. 13(7)
2016		
2017		
2018		
2019		
2020		
2021	review and update of river basin management plan	Art. 13(7)

A análise do impacte das actividades humanas nas águas subterrâneas, aplica-se aos aquíferos que sejam consideradas em risco de não cumprir os objectivos estabelecidos, de acordo com o art.º 4.º. Nestes casos, deverá ser, quando pertinente, recolhida a seguinte informação:

- Localização das captações de água que forneçam, em média, mais de 10 m³/dia ou que abasteçam mais de 50 pessoas e composição química da água captada a partir da massa de água subterrânea;
- Localização dos locais de massa de águas subterrâneas nos quais é directamente descarregada água, respectivos caudais de descarga e composição química da água descarregada;

- Ordenamento do território na área ou áreas de drenagem a partir das quais a massa de água recebe a sua recarga, incluindo poluentes e alterações antropogénicas das características de recarga, nomeadamente, desvios das águas da chuva e das linhas de escoamento por meio de aterros, recarga artificial, diques ou drenagem.

Na sequência destes estudos, os Estados Membros deverão averiguar o impacto das alterações provocadas pelas pressões existentes ao nível qualitativo e quantitativo nas massas subterrâneas, por forma a identificar quais as massas de água para as quais deverão ser estabelecidos objectivos menos exigentes ao abrigo do art.º 4º da DQA.

2.5. DIRECTIVA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A Directiva 80/68/CEE, de 17 de Dezembro, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição causada por certas substâncias perigosas, tem-se mostrado insuficiente face à progressiva degradação das águas subterrâneas a nível comunitário, limitando-se a controlar as descargas provenientes de fontes industriais e urbanas.

A Comissão Europeia reconheceu a necessidade de aprofundar os conhecimentos existentes, e decidiu promover um projecto comunitário que visa o estabelecimento de: (i) um método de agregação de dados para a determinação do estado das águas subterrâneas, (ii) o desenvolvimento de um método estatístico de avaliação de tendências significativas e persistentes de aumento da concentração de poluentes, e (iii) a definição dos limiares para a reversão destas tendências.

É nesse sentido que surge a Directiva 2006/118/CE de 12 de Dezembro, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a sua deterioração, estabelecendo medidas específicas, já previstas na Directiva 2000/60/CE. Essas medidas incluem, designadamente:

- a) Critérios para a avaliação do bom estado químico das águas subterrâneas;
- b) Critérios para a identificação e inversão de tendências significativas e persistentes para o aumento das concentrações de poluentes e para a definição dos pontos de partida para a inversão dessas tendências.

A Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro

de 2006, é especialmente dedicada à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração, e surge na continuidade da DQA (2000/60/CE).

Esta Directiva estabelece critérios para avaliação do “bom estado químico” das águas subterrâneas e os mecanismos para identificação de eventuais tendências significativas e persistentes para o aumento da concentração de poluentes e ainda a definição do ponto de partida para inversão dessas tendências, tendo em conta a probabilidade de efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos associados ou nos ecossistemas terrestres dependentes.

A Directiva estabelece, igualmente, a necessidade de evitar ou limitar as descargas indirectas de poluentes nas águas subterrâneas (descarga de poluentes nas águas subterrâneas após a sua infiltração no solo ou subsolo).

Relativamente aos pesticidas (bem como aos seus metabolitos) e aos nitratos, foram definidas normas de qualidade para a água subterrânea (Anexo I da Directiva), como se indica no Quadro 2.4.

Quadro 2.4 – Parâmetros de qualidade da água subterrânea

Poluente	Parâmetro de Qualidade
Nitratos	50 mg/L
Substâncias activas nos pesticidas, incluindo metabolitos, produtos de degradação e produtos de reacção.	0,1 µg/L (individuais) 0,5 µg/L (total)

No que respeita a estes produtos, considerar-se-á que uma massa ou grupo de massas de água subterrânea apresentam um bom estado químico quando a concentração medida ou prevista não ultrapasse as referidas normas de qualidade.

No Anexo II da Directiva indicam-se os parâmetros que os Estados-Membros devem estabelecer valores-guia, a partir dos quais se considera que as águas subterrâneas estão em risco de não atingir um bom estado químico. As substâncias são as seguintes:

1. Substâncias ou iões ou indicadores que podem ocorrer naturalmente ou em função de actividades humanas:

- | | | |
|-----------|-----------|------------|
| - Arsénio | - Amónia | - Mercúrio |
| - Cádmió | - Cloreto | |
| - Chumbo | - Sulfato | |

2. Substâncias sintéticas de origem humana:

- | | |
|-------------------|---------------------|
| - Tricloroetileno | - Tetracloroetileno |
|-------------------|---------------------|

3. Parâmetros indicativos de salinização ou outras intrusões

- Condutividade

O Anexo III define os mecanismos e princípios que definem o bom estado químico da água e a abordagem metodológica e de mapeamento, de acordo com o anexo V da DQA.

O Anexo IV-A define os procedimentos para identificar e inverter tendências significativas e persistentes de aumento dos poluentes, de acordo com o anexo V da DQA, até 2009 em todas as massas de água identificadas.

A parte B do Anexo IV define o início das medidas de inversão da tendência de poluição, que deverão ser activadas quando se atingir 75% do valor paramétrico do bom estado químico da água. A partir desse momento, mantém-se as medidas por um período de 6 anos, correspondente ao plano de gestão da bacia, de acordo com o art.º 13 da DQA.

O programa de monitorização deverá ser ajustado de modo a detectar eventuais tendências significativas e persistentes para o aumento das concentrações de poluentes.

O programa de medidas deverá, também, prever que as descargas indirectas nas águas subterrâneas apenas sejam autorizadas na condição de não serem em risco a obtenção do bom estado químico das águas subterrâneas.

A Directiva tem como objectivo proteger e melhorar a qualidade da água subterrânea, a nível Europeu, introduzindo exigências de monitorização e de estabelecimento de objectivos de qualidade, obrigando os Estados-Membros a avaliar a qualidade dos aquíferos e a identificar limiares e critérios para a identificação de tendências significativas e persistentes para o aumento das concentrações de poluentes e para a definição dos pontos de partida para a inversão dessas tendências.

2.6. LEI DA ÁGUA

Conforme o disposto na Directiva Quadro da Água, transposta pela Lei da Água (Lei N.º 58/2005, de 29 de Dezembro), deverão ser elaborados Planos de Gestão de Bacia Hidrográfica até ao final de 2009. Nestes planos deverão ser definidas as medidas necessárias para atingir o bom estado das massas de água em 2015.

Estes planos incluem, para além de uma ampla caracterização da região hidrográfica, programas de medidas que visam o cumprimento dos objectivos ambientais definidos. A Lei da Água estabelece as bases e define um novo quadro institucional para a gestão sustentável dos recursos hídricos, nomeadamente de forma a:

- Evitar a degradação, proteger e melhorar o estado dos ecossistemas aquáticos, terrestres e zonas húmidas;
- Promover uma utilização sustentável de água a longo prazo;
- Obter uma protecção reforçada e um melhoramento do ambiente aquático, através de medidas específicas para a redução gradual e a cessação ou eliminação de poluentes;
- Assegurar a redução gradual da poluição das águas subterrâneas e evitar o agravamento da sua poluição;
- Mitigar os efeitos das inundações e das secas;
- Assegurar o fornecimento em quantidade suficiente de água de origem superficial e subterrânea de boa qualidade.

Para as águas subterrâneas os objectivos ambientais são prosseguidos através da aplicação dos programas de medidas especificados nos Planos de Gestão de Bacia Hidrográfica.

De acordo com a DQA, deverá ser alcançado o bom estado das águas subterrâneas, assegurando a protecção, a melhoria e a recuperação de todas as massas de água subterrâneas, garantindo o equilíbrio entre captações e recargas dessas águas, e, ainda, inverter quaisquer tendências significativas para o aumento da concentração de poluentes que resulte do impacte da actividade humana.

2.7. QUALIDADE DA ÁGUA

O diploma referente à qualidade de Água para Consumo Humano, regulamentado pelo Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro, aprova normas relativas à qualidade da água destinada ao consumo humano transpondo para o direito interno a Directiva nº 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano.

O Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro, manteve os aspectos fundamentais do anterior diploma, o Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto. Este definia já o essencial das obrigações das entidades gestoras, nomeadamente a apresentação do programa de controlo da qualidade da água para consumo humano, a frequência de amostragem de acordo com a população servida, a comunicação dos incumprimentos de valores paramétricos e de outras situações que comportassem risco para a saúde humana.

O Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de Agosto, revê e actualiza o Decreto-Lei nº 243/2001 de 5 de Setembro devido à necessidade de proceder à definição de uma abordagem mais racionalizada para as zonas de abastecimento com volumes médios diários inferiores a 100 m³, implementar programas de controlo operacional e adaptar melhor a legislação nacional, relativa à qualidade da água para consumo humano, à Directiva nº 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro.

Relativamente ao anterior diploma legal, o Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro, o Decreto-Lei nº 306/2007 modificou a lista dos parâmetros a realizar, alterou alguns valores paramétricos, abordou de uma forma mais racionalizada o controlo dos pesticidas, estabeleceu que o controlo da qualidade da água passava a ser feito na torneira do consumidor e definiu a necessidade de regulamentação das situações em que a gestão e a exploração de um sistema de abastecimento público de água estão sob a responsabilidade de duas ou mais entidades gestoras.

Contudo, a alteração mais significativa foi a criação de uma autoridade competente, o Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR), responsável pela coordenação da implementação do diploma.

Os valores paramétricos de referência da água para consumo humano, no que concerne aos elementos relacionados directa ou indirectamente com as práticas agrícolas, estão representados no Quadro 2.5.

O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, definia os parâmetros básicos da qualidade da água para rega (Anexo XVI) e relativamente aos Valores Máximos Recomendados (VMR) e aos Valores Máximos Admissíveis (VMA), mantém-se em vigor.

Quadro 2.5- Parâmetros de qualidade da água destinada ao consumo humano (DL n.º 306/2007, de 27 de Agosto).

Parâmetros	Valor Paramétrico
Ph	6,5 – 9,0
Condutividade eléctrica (µS/cm)	2500
Cloretos (mg Cl/L)	250
Sulfatos (mg SO ₄ /L)	250
Nitratos (mg NO ₃ /L)	50 ⁽³⁾
Nitritos (mg NO ₂ /L)	0,5
Fosfatos (mg P ₂ O ₅ /L)	0,4 ⁽⁵⁾
Amónia (mg NH ₄ /L)	0,5
Sódio (mg Na/L)	200
Potássio (mg K/L)	12 ⁽⁵⁾
Cálcio (mg Ca/L)	- ⁽¹⁾
Magnésio (mg Mg/L)	- ⁽²⁾
Pesticida individual (µg/L)	0,1
Pesticida total (µg/L)	0,5 ⁽⁴⁾

¹ não é desejável que a concentração em cálcio seja superior 100 mg/L

² não é desejável que a concentração em magnésio seja superior a 50 mg/L

³ Compete às entidades gestoras, nomeadamente dos sistemas com estações de tratamento de água, assegurar à saída dessas estações a condição $[\text{nitratos}]/50 + [\text{nitritos}]/3 \leq 1$, em que os parênteses rectos representam as concentrações em mg/l para os nitratos (NO₃) e para os nitritos (NO₂), bem como do valor limite de 0,10 mg/l para os nitritos.

Entende-se por pesticidas: a) Insecticidas orgânicos; b) Herbicidas orgânicos; c) Fungicidas orgânicos; d) Nematocidas orgânicos; e) Acaricidas orgânicos; f) Algicidas orgânicos; g) Rodenticidas orgânicos; h) Controladores orgânicos de secreções viscosas. No caso da aldrina, da dieldrina, do heptacloro e do epóxido do cloro, o valor paramétrico é de 0,030 µg/l.

⁴ Pesticida total significa a soma de todos os pesticidas detectados.

⁵ Dec-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto

Relativamente aos elementos relacionados directa ou indirectamente com as práticas agrícolas, os valores de referência estão representados no Quadro 2.6.

**Quadro 2.6- Parâmetros de qualidade da água destinada ao consumo humano
(DL n.º 236/98, de 1 de Agosto).**

Parâmetros	VMR	VMA	Observações
Ph	6,5-8,4	4,5-9,5	
Condutividade eléctrica (µS/cm)	1000	-	Depende da resistência das culturas à salinidade, do clima, do método de rega e da textura do solo.
Cloretos (mg Cl/L)	70	-	Para a cultura do tabaco recomenda-se uma concentração inferior a 20 mg/L.
Sulfatos (mg SO ₄ /L)	575	-	-
Nitratos (mg NO ₃ /L)	50	-	Concentrações elevadas podem afectar a produção e qualidade das culturas sensíveis. O plano de fertilização deve contabilizar o azoto veiculado pela água de rega.
Nitritos (mg NO ₂ /L)	-	-	-
Fosfatos (mg P ₂ O ₅ /L)	-	-	-
Amónia (mg NH ₄ /L)	-	-	-
Sódio (mg Na/L)	-	-	-
Potássio (mg K/L)	-	-	-
Cálcio (mg Ca/L)	-	-	-
Magnésio (mg Mg/L)	-	-	-
Sólidos Dissolvidos totais (mg/L)	640	-	-
SAR (Relação de Adsorção de Sódio) ¹	8	-	Depende da salinidade da água, características do solo e do tipo de cultura a ser irrigada.

¹ SAR – Sodium Adsorption Ratio é traduzida por SAR = Na / [(Ca + Mg)/2]^{1/2}. Concentrações em meq/L.

2.8. ECONOMIA DA ÁGUA

A DQA integra a componente económica da água na gestão deste recurso e no processo de tomada de decisão sobre a política da água. A Directiva preconiza a aplicação de princípios económicos (por exemplo, o princípio do poluidor-pagador), abordagens económicas (por exemplo, análise da relação custo-eficácia) e instrumentos económicos (por exemplo, definição de preços da água).

Os conceitos e medidas de planeamento, licenciamento e aplicação do princípio de poluidor-pagador, são fundamentais numa administração moderna e, simultaneamente, reforçaram o papel do Estado no processo da gestão da água.

Os planos de gestão da região hidrográfica que serão elaborados, incluirão informações sobre as acções e medidas programadas para a implementação do princípio da amortização dos custos de serviços hídricos.

Nesse sentido, foi aprovado no dia 6 de Março, em Conselho de Ministros, o novo diploma que regulamenta o Regime Económico e Financeiro da Água (REF). A partir de Julho de 2008 passará a ser cobrada a nova Taxa de Recursos Hídricos, de acordo com os princípios do poluidor-pagador e do utilizador-pagador.

Há ainda novas regras para as tarifas dos serviços públicos de águas e para os contratos-programa relativos a actividades de gestão dos recursos hídricos.

Entre os princípios que norteiam actualmente a gestão dos recursos hídricos nacionais contam-se o do valor social da água, pelo qual se reconhece que ela constitui um bem de consumo ao qual todos devem ter acesso para satisfação das suas necessidades elementares, o princípio da dimensão ambiental da água, pelo qual se reconhece que esta constitui um activo ambiental que exige a protecção capaz de lhe garantir um aproveitamento sustentável, e o princípio do valor económico da água, pelo qual se reconhece que a água, constituindo um recurso escasso, deve ter uma utilização eficiente, confrontando-se o utilizador da água com os custos e benefícios que lhe são inerentes.

A taxa de recursos hídricos constitui um dos três instrumentos essenciais deste diploma e assenta na ideia fundamental de que o utilizador dos recursos hídricos deve contribuir na medida do custo que imputa à comunidade ou na medida do benefício que a comunidade lhe proporciona, normalmente traduzido pelas noções do utilizador-pagador e do poluidor-pagador.

A par da taxa de recursos hídricos, o presente diploma disciplina ainda outros dois instrumentos de gestão sustentável da água, que são as tarifas dos serviços públicos de águas e os contratos-programa relativos a actividades de gestão dos recursos hídricos.

A 11 de Junho de 2008, através do Decreto-lei 97/2008, o Governo estabeleceu o regime económico e financeiro dos Recursos Hídricos dando cumprimento ao que está estabelecido na Lei da Água. Nesse sentido, Decreto-lei 97/2008 estabelece uma nova taxa denominada Taxa de Recursos Hídricos, cuja aplicação visa fazer repercutir no consumidor os custos associados às actividades de planeamento, protecção e gestão dos recursos hídricos, potenciando um uso eficiente dos mesmos.

São os respectivos serviços municipalizados que deverão cobrar esta taxa aos consumidores de água, embora a verba se destine a 3 entidades: 50% para o Fundo de Protecção dos Recursos Hídricos, 40% para as Administrações de Região Hidrográfica (ARH) e 10% para o INAG (Instituto da Água).

2.9. LEGISLAÇÃO RELACIONADA

O planeamento dos recursos hídricos é regulamentado pelo **Decreto-Lei n.º 45/1994 de 22 de Fevereiro**, e tem por objectivos gerais a valorização, protecção e gestão equilibrada dos recursos hídricos nacionais, assegurando o equilíbrio entre o desenvolvimento regional e sectorial através da economia e racionalização dos seus usos. Os planos de recursos hídricos, que constituem o objecto do presente diploma abrangem o Plano Nacional da Água, os planos de bacia hidrográfica e planos que abrangem pequenos cursos de água.

O Plano Nacional da Água (PNA) foi aprovado pelo **Decreto-Lei n.º 112/02, de 17 de Abril**. Este plano surge como um elemento enquadrador, estratégico e programático do processo de planeamento de recursos hídricos tendo como objectivo contribuir para a reestruturação do sistema normativo e institucional dos recursos hídricos.

O PNA estabelece as grandes opções da política nacional da água e os princípios e as regras de orientação dessa política, a aplicar pelos Planos de Gestão de Bacia Hidrográfica e por outros instrumentos de planeamento das águas. Prevê um novo modelo para a administração dos recursos hídricos no país, já em consonância com o previsto na DQA, sendo a unidade base de gestão as bacias hidrográficas, agrupadas em dez regiões.

Os Planos de Bacia Hidrográfica definem orientações de valorização, protecção e gestão equilibrada da água, de âmbito territorial, para uma bacia hidrográfica ou agregação de pequenas bacias hidrográficas. Trata-se de planos sectoriais que assentam numa abordagem conjunta e interligada de aspectos técnicos, económicos e ambientais e institucionais, envolvendo os agentes económicos e população geral.

O **Decreto-Lei n.º 382/99, de 22 de Setembro**, relativo aos Perímetros de Protecção das captações de abastecimento público, é um instrumento preventivo para assegurar a protecção das águas subterrâneas para consumo público. Trata-se de áreas definidas na vizinhança de captações em que se estabelecem restrições de utilidade pública ao uso e

transformação do solo, em função das características das formações geológicas, que armazenam as águas subterrâneas exploradas pelas captações e dos caudais extraídos, como forma de salvaguardar a protecção da qualidade dessas águas subterrâneas.

Ficam abrangidas, para a zona de protecção imediata, todas as captações de água subterrânea destinadas ao abastecimento público de água para consumo humano, e para todas as zonas de protecção (zonas de protecção imediata, intermédia e alargada), as captações de água subterrânea destinadas ao abastecimento público de água para consumo humano de aglomerados populacionais com mais de 500 habitantes ou cujo caudal de exploração seja superior a 100 m³/dia.

O regime de concessão, exploração e gestão dos sistemas multimunicipais de captação, tratamento e abastecimento de água para consumo público, está regulamentado pelo **Decreto-Lei n.º 319/1994, de 24 de Dezembro**. Este diploma consagra o regime jurídico da concessão da exploração e gestão dos sistemas multimunicipais de captação, tratamento e abastecimento de água para consumo público, publicando em anexo as respectivas bases do contrato de concessão. Este diploma foi revogado pela **Portaria n.º 1216/2003, de 16 de Outubro**, que estabelece os critérios de repartição de responsabilidade pela gestão e exploração de um sistema de abastecimento público de água para consumo humano, sob responsabilidade de duas ou mais entidades gestoras. A legislação produzida surge da necessidade de adaptar ao sistema português as normas da Directiva 98/83/CE, relativa à qualidade de água para consumo humano.

O **Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água** (Resolução do Conselho de Ministros N.º 113/05, de 30 de Junho de 2005) foi elaborado face à necessidade de se proceder a um uso cada vez mais eficiente da água disponível, diminuindo as taxas de perdas de água observadas nos sistemas de gestão dos sistemas de abastecimento público de água. O Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água (PNUEA) impõe a redução de perdas por fugas nos sistemas públicos de abastecimento de água, que actualmente, na maioria das situações, ultrapassam os 30 %, passando para 15 %.

O **Decreto-Lei n.º 131/2005, de 16 de Agosto**, aprova um regime excepcional e transitório relativo à regulamentação da pesquisa e captação de águas subterrâneas, destinadas a abastecimento público. Este diploma define os critérios mínimos de verificação da qualidade da água tanto na origem como na distribuição para consumo humano. As

actividades de captação de água subterrâneas, assim como a instalação de captações de águas superficiais, para abastecimento público, carecem de licença que é concedida dentro dos termos de procedimento deste diploma.

O **Decreto-Lei nº 226-A/2007 de 31 de Maio**, revoga o Decreto-Lei n.º 46/94, de 22 de Fevereiro e surge na sequência da Lei nº 58/2005, de 29 de Dezembro (Lei da Água) que transpõe para o ordenamento jurídico nacional a Directiva nº 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro (Directiva Quadro da Água).

A DQA estabeleceu as bases para a gestão sustentável das águas e o quadro institucional para que o respectivo sector, assente no princípio da região hidrográfica como unidade principal de planeamento e gestão.

O Decreto-Lei n.º 226-A/2007 aprova um novo regime sobre as utilizações dos recursos hídricos e respectivos títulos. O novo regime não vem sujeitar a licenciamento novas utilizações que não devessem já ser tituladas ao abrigo do Decreto-Lei n.º 46/94, de 22 de Fevereiro, antes o actualiza e compatibiliza com a Lei da Água.

A **Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro** vem regulamentar um conjunto de matérias relativas ao regime da utilização dos recursos hídricos e respectiva titularização

Esta portaria surge na sequência da aprovação da Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro (Lei da Água), e do Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de Maio, que remetia a regulação de um conjunto de matérias para instrumento regulamentar a publicar posteriormente.

A Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro esclarece os procedimentos e regras relativos à utilização dos recursos hídricos (título de utilização), nomeadamente sobre as águas subterrâneas.

A **Portaria n.º 702/2009 de 6 de Julho** estabelece os termos da delimitação dos perímetros de protecção das captações destinadas ao abastecimento público de água para consumo humano, bem como os respectivos condicionamentos.

Esta portaria surge na sequência do Decreto -Lei n.º 226-A/2007, de 31 de Maio, com as alterações introduzidas pelos Decretos-Leis n.º 391-A/2007, de 21 de Dezembro, e 93/2008, de 4 de Junho, que estabelecem, em desenvolvimento da Lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro), o regime de utilização dos recursos hídricos.

A delimitação dos perímetros de protecção de captações superficiais e subterrâneas é realizada de acordo com o disposto no artigo 37.º da Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro de 2005.

O **Decreto-Lei n.º 172/2009 de 3 de Agosto** cria o Fundo de Protecção dos Recursos Hídricos. A Directiva n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, recomendava o emprego de instrumentos económicos e financeiros na protecção dos recursos hídricos.

O Fundo de Protecção dos Recursos Hídricos, previsto no artigo 19.º do Decreto -Lei n.º 97/2008, de 11 de Junho, a cuja criação procede o Decreto-Lei n.º 172/2009 visa promover a utilização racional e a protecção dos recursos hídricos através da afectação de recursos a projectos e investimentos necessários ao seu melhor uso e, muito em particular, através da afectação aos mesmos de uma parcela da receita gerada pela taxa de recursos hídricos

A transposição das Directivas comunitárias para a protecção integrada dos recursos hídricos subterrâneos e a adopção e aplicação efectiva do Código de Boas Práticas Agrícolas nos países da União Europeia tem sido amplamente debatido por todos os países, constituindo uma ferramenta indispensável para a utilização sustentável dos recursos hídricos e protecção do ambiente.

A este nível, os programas de acção dos parceiros europeus apresentam aspectos importantes e mais desenvolvidos que os nacionais no que respeita à identificação e monitorização das áreas vulneráveis e de risco efectivo.

A avaliação da extensão da contaminação agrícola e da eficácia das medidas de minimização e dos programas de monitorização são problemas actuais nos países da União Europeia.

Em Agosto de 2009, encontrava-se a debate o “Programa de acção para todas as zonas vulneráveis de Portugal continental”, patrocinado pelo Ministério da Agricultura (Aviso n.º11960/2009)

3. CARACTERIZAÇÃO DO CASO DE ESTUDO

A ÁGUA é fonte de vida, como é usual dizer-se. De facto, não devemos esquecer que 70% do corpo humano é constituído por H₂O e que a água (s. l.) suporta toda a vida na Terra, tal como a conhecemos.

Os ecossistemas animais e as plantas organizam-se em função da disponibilidade deste elemento e o desenvolvimento humano e tecnológico depende da abundância ou escassez do recurso água e da sua qualidade.

A água é também um elemento fundamental na saúde das populações humanas e da qualidade de vida em geral e intervém em todas as etapas da cadeia de produção alimentar que sustenta os 6 Biliões de seres humanos do Planeta.

Aborda-se a distribuição da água na Terra e a importância relativa dos recursos hídricos subterrâneos (aquíferos) no contexto global e, particularmente, em Portugal e no Alentejo, onde se localiza o caso de estudo.

3.1. INTRODUÇÃO

A compreensão da distribuição da água no globo terrestre deverá iniciar-se pela análise do ciclo hidrológico.

A atmosfera suporta água sob a forma de vapor que, em determinadas condições, dá origem à precipitação, sob a forma de chuva, granizo, neve, orvalho e geadas. Parte da precipitação evapora-se durante a queda, voltando à atmosfera. Outra parte é interceptada pelas folhas das plantas e outras estruturas no terreno, evaporando-se e voltando à atmosfera.

A parte mais significativa atinge a superfície terrestre, dando origem à evaporação e ao escoamento superficial na rede hidrográfica, atingindo o oceano. Outra parte, ainda humedece o solo e infiltra-se, alimentando as plantas e regressando à atmosfera pela transpiração ou alimentando os cursos de água ou directamente o oceano, donde será evaporada, fechando-se o ciclo.

A parte do excesso hídrico que se infiltra em profundidade (recarga), vai constituir as águas subterrâneas ou reservas aquíferas.

A água subterrânea é a água armazenada nos poros e interstícios rochosos na zona saturada a pressão igual ou superior à atmosférica. O limite superior da zona permanentemente saturada é o nível freático, que faz a transição para a zona não saturada ou zona vadosa (Fig. 3.1).

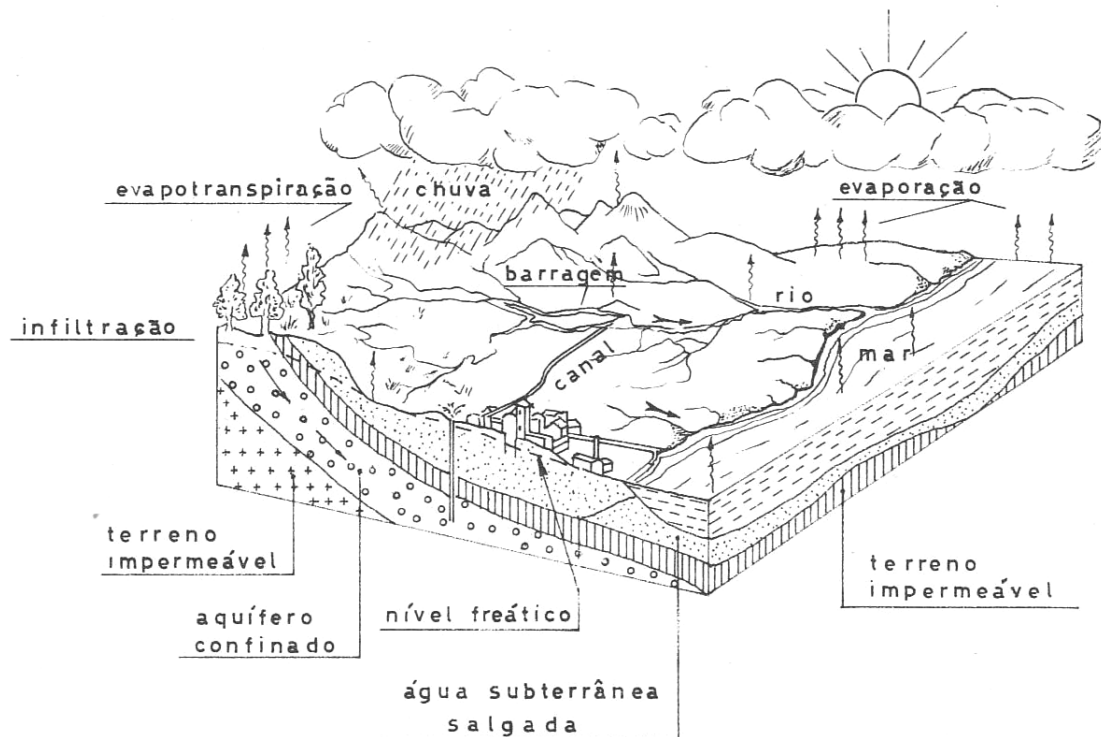


Figura 3.1- Representação simplificada e esquemática do ciclo hidrológico (Custódio & Llamas, 1996).

A hidrosfera funciona como elemento de ligação entre a biosfera, a atmosfera e a litosfera, integrando os fluxos de água, energia e de compostos geoquímicos. A energia que permite o funcionamento do ciclo hidrológico é a energia solar.

Estima-se que a quantidade total de água na hidrosfera andarรก próximo de $1,4 \times 10^9 \text{ km}^3$, sendo que aproximadamente 97,6% é água salgada dos oceanos e apenas cerca de 2,4% será água doce.

O Quadro 3.1 indica a distribuição da água na hidrosfera e o respectivo tempo médio de residência (Custódio & Llamas, 1996).

Quadro 3.1- Distribuição da água na hidrosfera (Custódio & Llamas, 1996).

Designação	Volume (km ³ × 10 ³)	Volume (%)	Tempo de residência médio
Oceano e mares	1 350 000	97,6	3 000 anos
Rios	1,7	0,0001	15 – 20 dias
Lagos de água doce	125	0,009	10 anos
Lagos de água salgada	105	0,008	150 anos
Humidade do solo (zona vadosa)	150	0,01	semanas a anos
Calotes de gelo e glaciares	26 000	1,9	milhares de anos
Água subterrânea	7 000	0,5	dezenas a milhares de anos
Atmosfera (vapor)	13	0,001	8 – 10 dias
Total	1 384 000	100	-

O tempo de residência é apenas um valor indicativo do tempo médio que uma molécula de água permanece em cada reservatório, sabendo-se que se trata de intervalos muito amplos.

A quase totalidade da água encontra-se nos oceanos ($\approx 98\%$), sendo que apenas 0,5% constituem água doce armazenada no subsolo (aquíferos). A maior reserva de água doce da hidrosfera situa-se nas calotes glaciares da Gronelândia e da Antártida.

A acrescentar ao ciclo hidrológico natural, deverá considerar-se a intervenção humana através de: (i) prática de rega, (ii) construção de barragens, (iii) rejeição de efluentes domésticos ou industriais, (iv) recarga artificial e (v) extracções de água para consumo.

A maioria da população mundial depende da água subterrânea para abastecimento público e na Europa constitui também a principal origem para consumo humano (Ribeiro, 2001).

3.1.1. Águas Subterrâneas em Portugal

Em Portugal, as águas subterrâneas assumem-se como a principal origem para diversos fins. Na sequência dos Planos de Bacia Hidrográfica (Fig. 3.2), foi possível contextualizar e avaliar a importância relativa das diversas origens nas bacias hidrográficas e por sector de actividade.

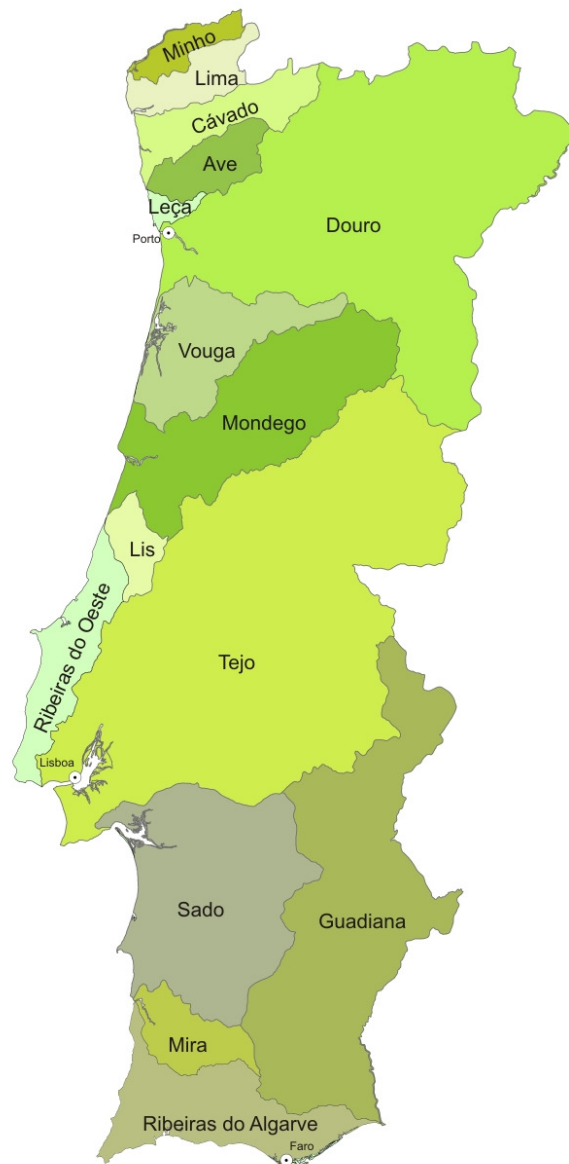


Figura 3.2- Bacias Hidrográficas consideradas no Plano Nacional da Água (INAG, 2001).

Os Quadros 3.2 e 3.3 resumem a informação compilada no Plano Nacional da Água (INAG, 2001).

De acordo com os valores obtidos no PNA, cerca de 54 % do consumo total de água em Portugal tem origem subterrânea (4747 hm³/ano).

Quadro 3.2- Consumo de água segundo a origem por Bacia Hidrográfica (INAG, 2001).

Bacia Hidrográfica	Consumo de água				Total (hm ³)
	Origem superficial		Origem subterrânea		
	(hm ³)	(%)	(hm ³)	(%)	
Minho	33	39	52	61	85
Lima	70	39	108	61	178
Cavado	88	35	165	65	253
Ave	84	28	218	72	302
Leça	42	59	29	41	71
Douro	477	32	991	68	1468
Vouga	112	27	304	73	416
Mondego	246	34	486	66	732
Lis	25	41	36	59	61
Rib. do Oeste	83	40	124	60	207
Tejo	899	38	1 462	62	2361
Sado	288	64	165	36	453
Mira	142	77	42	23	184
Guadiana	256	58	183	42	439
Rib. do Algarve	61	20	245	80	306

Quadro 3.3- Áreas de regadio e consumo de água por tipo de origem por Bacia Hidrográfica (INAG, 2001).

Bacia Hidrográfica	Área de regadio (ha)	Consumo de água				Total (hm ³)
		Origem superficial		Origem subterrânea		
		(hm ³)	(%)	(hm ³)	(%)	
Minho	16 175	30	38	50	62	80
Lima	32 070	60	38	100	62	160
Cavado	41 680	75	32	160	68	235
Ave	54 770	65	24	210	76	275
Leça	5 785	5	17	25	83	30
Douro	216 920	405	30	940	70	1 345
Vouga	58 440	75	21	280	79	355
Mondego	102 700	160	26	465	74	625
Lis	6 520	25	45	30	55	55
Rib. do Oeste	19 740	45	29	110	71	155
Tejo	276 105	715	36	1 280	64	1 995
Sado	56 345	280	66	145	34	425
Mira	12 030	110	85	20	15	130
Guadiana	50 980	245	58	175	42	420
Rib. do Algarve	37 175	45	17	225	83	270

Verifica-se que a água subterrânea é a origem mais importante para regadio, em todas as bacias, com excepção das Bacias Hidrográficas do Sado, Mira e Guadiana, devido à existência de perímetros de rega públicos e associativos importantes, com origens superficiais de água a partir de albufeiras. No caso das Bacia do Sado, onde se localiza o caso de estudo estão em actividade os empreendimentos hidro-agrícolas de Vale do Sado, Odivelas, Rôxo e Campilhas.

A caracterização e inventariação das massas de água subterrânea em Portugal Continental, conforme preconizado na DQA está desenvolvida em INAG (2000) e resumida no PNA (INAG, 2001) e em publicações dedicadas aos recursos hídricos (INAG, 2002; 2004).

De acordo com a bibliografia citada, apresenta-se uma descrição genérica dos Sistemas Aquíferos de Portugal Continental, de acordo com a sua distribuição nas principais unidades hidrogeológicas e a respectiva classificação quanto ao tipo de aquífero.

Refere-se, igualmente, a cartografia das zonas regadas e das áreas mais sensíveis à poluição agrícola (INAG, 2001). Os aspectos relacionados com a vulnerabilidade de aquíferos serão objecto de capítulo dedicado e não serão abordados nesta secção.

Do ponto de vista hidrogeológico, Portugal é um país muito diversificado, pois ocorrem sistemas geológicos dos mais variados tipos (poroso, fissurado, cársico e mistos) que condicionam o armazenamento e a transmissão da água subterrânea. Paralelamente, o nosso país possui uma enorme riqueza em recursos hidrominerais e/ou hidrotermais na dependência de aspectos geológicos e tectónico, mais ou menos complexos.

Portugal está dividido em 4 grandes unidades hidrogeológicas: o Maciço Antigo, a Orla Ocidental, a Orla Meridional e a Bacia do Tejo-Sado.

No Maciço Antigo predominam as rochas ígneas e metamórficas. Embora consideradas como impermeáveis, estas formações têm uma capacidade de armazenamento não desprezável, quer nas zonas de alteração superficial, quer no sistema de fracturas, que se traduz pela regularização do escoamento dos cursos de água que as atravessam, desempenhando um papel importante na definição dos caudais ecológicos de rios e ribeiros e no abastecimento de povoações dispersas.

No seio das formações ígneas e metamórficas da região do Alentejo podem surgir sistemas aquíferos associados a rochas calcárias, a gabros, a terraços e a cascalheiras

com interesse hidrogeológico relevante. O estudo de INAG (2000) delimitou e caracterizou os sistemas aquíferos de Portugal Continental e, posteriormente, no Projecto ERHSA (2001) identificaram-se mais algumas unidades.

Na Orla Ocidental existe uma grande variedade de formações que constituem o suporte de 28 sistemas aquíferos, constituídos por unidades detríticas de idade terciária e quaternária; arenitos e calcários cretácicos e calcários do jurássico. Esta diversidade hidrogeológica é responsável pela grande heterogeneidade das formações aquíferas e por uma ampla variedade hidroquímica.

Na Orla Meridional ou Algarvia predominam as formações detríticas e carbonatadas, de um modo geral muito produtivas, na qual foram delimitados 17 sistemas aquíferos. Contrariamente ao que se passa na Orla Ocidental, esta unidade hidrogeológica é caracterizada pela sua grande homogeneidade litológica: 16 dos 17 sistemas aquíferos possuem características cársicas ou parcialmente cársicas.

A Bacia do Tejo-Sado é constituída por formações detríticas de idade terciária e quaternária. Os sistemas aquíferos da bacia do Tejo-Sado (Margem Esquerda e Margem Direita) e sub-sistemas associados, todos eles de características porosas, constituem, pela sua extensão, espessura e produtividade, a mais importante unidade hidrogeológica do País e da Península Ibérica.

Resumindo, dos 62 sistemas aquíferos identificados (INAG, 2000), 21 são sistemas cársicos, 22 são porosos, 13 têm comportamento misto poroso-cársico, 5 são cársico-fissurados e 1 é poroso-fissurado.

Em termos de extensão geográfica, os aquíferos porosos são os que ocupam uma maior parcela (60%) da área coberta pela totalidade dos sistemas (cerca de 18 000 Km²), seguidos dos porosos-cársicos (22%) e dos cársicos (11%).

O Quadro 3.4 descreve os tipos litológicos de cada sistema aquífero (INAG, 2001) e na figura 3.3 apresenta-se a cartografia dos sistemas aquíferos do continente.

A estimativa da recarga dos vários sistemas aquíferos é complexa, mas os estudos realizados e a caracterização dos sistemas (INAG, 2000, ERHSA, 2001, INAG, 2001) revelam valores estimados que oscilam entre os 5% para os xistos, até valores superiores a 50% para as formações cársicas.

Quadro 3.4- Tipos litológicos dos Sistemas Aquíferos de Portugal Continental (INAG, 2001)

Cod.	Sistema Aquífero	Tipo	Cod.	Sistema Aquífero	Tipo
Orla Meridional			Orla Ocidental (cont.)		
M1	Covões	Cársico	O10	Leirosa – Monte Real	Poroso
M2	Almádena - Odeáxere	Cársico	O11	Sicó – Alvaiázere	Cársico
M3	Mexilhoeira Grande - Portimão	Poroso-Cársico	O12	Vieira de Leiria – Marinha Grande	Poroso
M4	Ferragudo – Albufeira	Poroso-Cársico	O13	Louriçal	Poroso
M5	Querença – Silves	Cársico	O14	Pousos – Caranguejeira	Poroso-Cársico
M6	Albufeira – Ribeira de Quarteira	Poroso-Cársico	O15	Ourém	Poroso
M7	Quarteira	Poroso-Cársico	O16	Pataias	Cársico
M8	São Brás de Alportel	Cársico	O17	Nazaré	Poroso
M9	Almansil – Medronhal	Cársico	O18	Maceira	Cársico
M10	São João da Venda – Quelfes	Poroso-Cársico	O19	Alpedriz	Poroso
M11	Chão de Cevada – Quinta João de Ourém	Cársico	O20	Maciço Calcário Estremenho	Cársico
M12	Campina de Faro	Poroso-Cársico	O21	Vale Tifónico das Caldas da Rainha	Poroso
M13	Peral – Moncarapacho	Cársico	O22	Lagoa de Óbidos	Poroso
M14	Malhão	Cársico	O23	Paços	Poroso
M15	Luz – Tavira	Poroso-Cársico	O24	Cesareda	Cársico
M16	São Bartolomeu	Cársico	O25	Torres Vedras	Poroso
M17	Monte Gordo	Poroso	O26	Ota – Alenquer	Cársico
Bacia do Tejo – Sado			O27	Vale de Lobos	Poroso
T1	Bacia do Tejo-Sado/Margem Direita	Poroso-Cársico	O28	Pisões – Atrozela	Cársico
T2	Aluviões do Tejo	Poroso	O29	Condeixa – Alfarelos	Poroso-Cársico
T3	Bacia do Tejo-Sado/Margem Esquerda	Poroso	O30	Viso – Queridas	Poroso
T4	Aluviões de Abrantes	Poroso	Maciço Antigo		
T5	Aluviões de Constançia	Poroso	A1	Veiga de Chaves	Poroso
Orla Ocidental			A2	Escusa	Cársico
O1	Subsistema Quaternário de Aveiro	Poroso	A3	Monforte	Cársico-fissurado
O2	Subsistema Cretácico de Aveiro	Poroso	A4	Estremoz – Cano	Cársico
O3	Liásico a Norte do Mondego	Cársico-Poroso	A5	Elvas – Vila Boim	Cársico
O4	Anca – Cantanhede	Cársico	A6	Viana do Alentejo – Alvito	Cársico-fissurado
O5	Tentúgal	Poroso	A7	Sines	Poroso-Cársico
O6	Aluviões do Mondego	Poroso	A8	Bacia de Alvalade	Poroso-Cársico
O7	Figueira da Foz – Gesteira	Poroso	A9	Gabros de Beja	Poroso-fissurado
O8	Verride	Cársico	A10	Moura - Ficalho	Cársico-fissurado
O9	Liásico Penela - Tomar	Cársico-fissurado			

A recarga é máxima nos sistemas livres ou freáticos sub-superficiais com alta permeabilidade (rochas carbonatadas e afloramentos arenosos plio-quaternários) e muito menor nos afloramentos xisto-grauváquicos ou de rochas cristalinas pouco alteradas. Nas camadas aquíferas confinadas (em profundidade) dos sistemas porosos, a recarga é diferida e dependente da drenância das camadas superiores e das entradas laterais nas fronteiras do sistema.

Dado que a recarga aquífera é bastante assimétrica em função das condições climáticas e da natureza hidrogeológica das formações aflorantes, o balanço hídrico anual das reservas de água subterrânea depende também do volume de extracções para os diferentes usos.

As maiores disponibilidades hídricas estão associadas a unidades da Orla Ocidental, da Bacia do Tejo-Sado e aos aquíferos cársico-fissurados da Orla Meridional. As formações cristalinas do Maciço Antigo são as que apresentam menor disponibilidade hídrica subterrânea (Fig. 3.4).

Em termos de qualidade, a composição físico-química da água subterrânea é influenciada fortemente por processos de interacção água-rocha e pela natureza do reservatório aquífero.

A mineralização da água subterrânea é adquirida pelo contacto da água com a rocha ou com o solo aquando do processo de infiltração. Em áreas agrícolas e/ou industriais, a água de percolação pode ainda adquirir elementos físico-químicos de origem antropogénica que alteram o equilíbrio iónico e, em certos casos, a sua qualidade para consumo humano, cujo caso mais comum é o excesso de nitratos, em zonas rurais agrícolas.

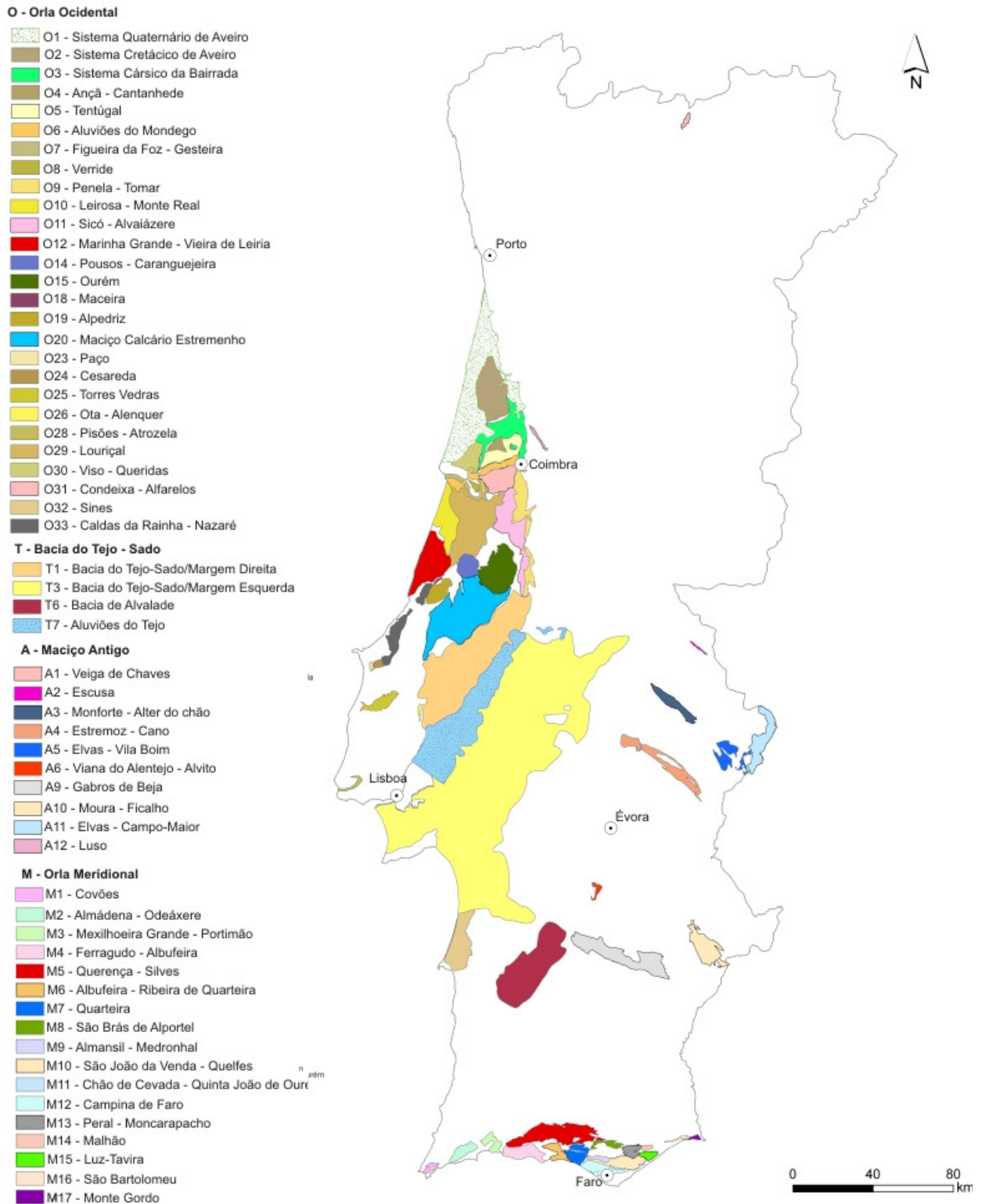


Figura 3.3- Unidades Hidrogeológicas de Portugal Continental e Sistemas Aquíferos (INAG, 2001).

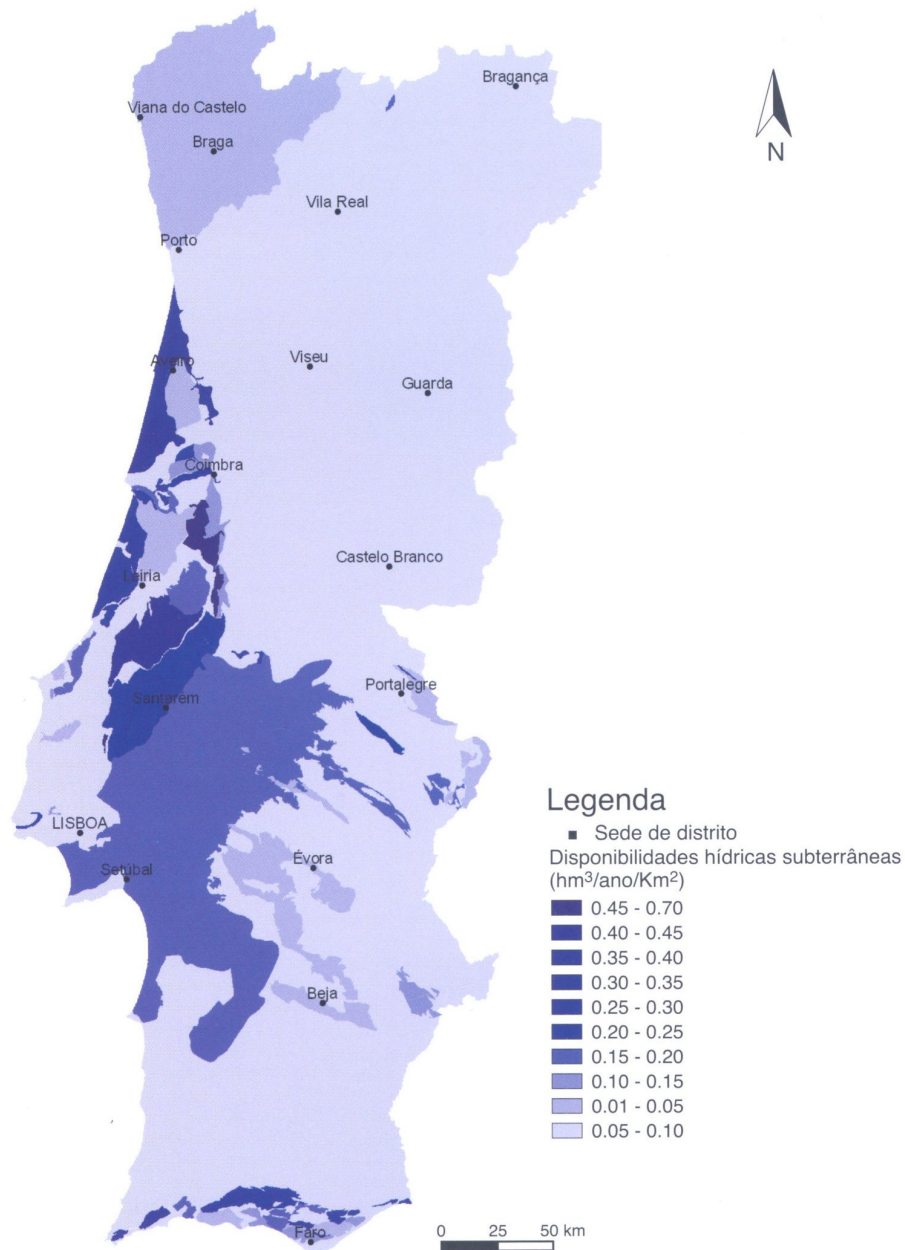


Figura 3.4- Disponibilidades Hídricas Subterrâneas de Portugal Continental (INAG, 2001).

No universo dos 62 aquíferos, 44% possui fácies bicarbonatada cálcica, 16% bicarbonatada calco-magnésiana e 12% cloretada sódica (Fig. 3.5). Conclui-se, portanto, que os elementos naturais dominantes e com maior potencial de dissolução são o Ca > Mg > Cl > Na.

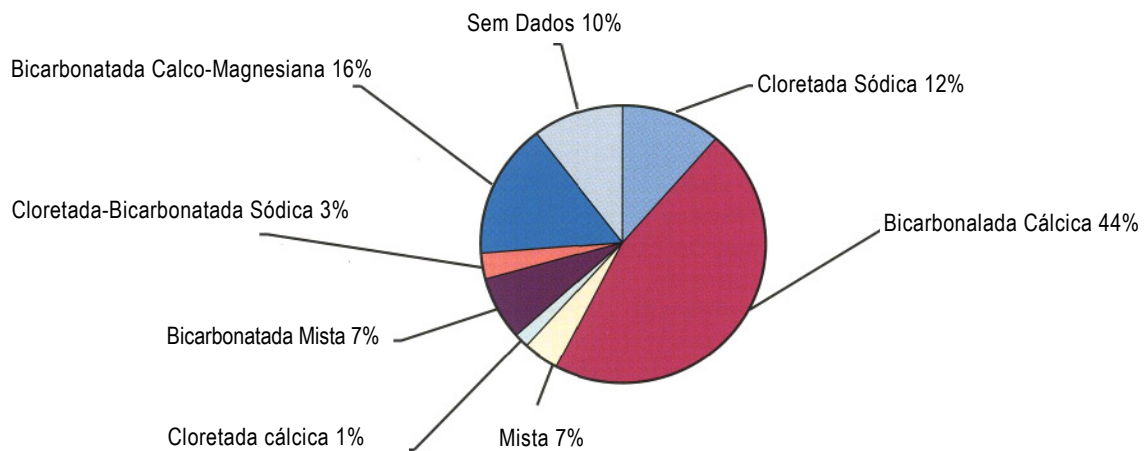


Figura 3.5- Repartição do tipo de fácies hidroquímica nos sistemas aquíferos (INAG, 2004).

Relativamente à qualidade físico-química das águas subterrâneas em Portugal, de acordo com o Decreto-lei 243/2001 de 5 de Setembro, revogado pelo Decreto-lei 306/2007 de 27 de Agosto, verifica-se que, na maioria dos sistemas, a água é apropriada para consumo humano, salvo situações pontuais de contaminação, que não são representativas.

No entanto, na Orla Meridional, verifica-se uma grande percentagem de situações de não conformidade relativamente à aptidão para consumo humano e rega, em função, principalmente, da elevada mineralização pela presença de cloretos e sódio e/ou excesso de nitratos (Figura 3.6).

Os outros sistemas aquíferos com elevada percentagem de não conformidade, relativamente aos valores paramétricos das legislação são: Aluviões do Tejo, Aluviões de Abrantes, Aluviões de Constância, sistema aquífero quaternário de Aveiro, Aluviões do Mondego e alguns aquíferos do Maciço Antigo (Elvas-Campo Maior, Estremoz-Cano e Gabros de Beja).

Em termos de produtividade, verifica-se uma grande dispersão de valores, conforme o tipo de aquíferos. Uma análise estatística dos 62 sistemas aquíferos revela que os sistemas porosos apresentam medianas (valores mais frequentes, superiores a 50% das ocorrências) cerca do dobro dos sistemas porosos-cársicos e cársicos, caracterizados por maior incerteza e heterogeneidade (INAG, 2004).

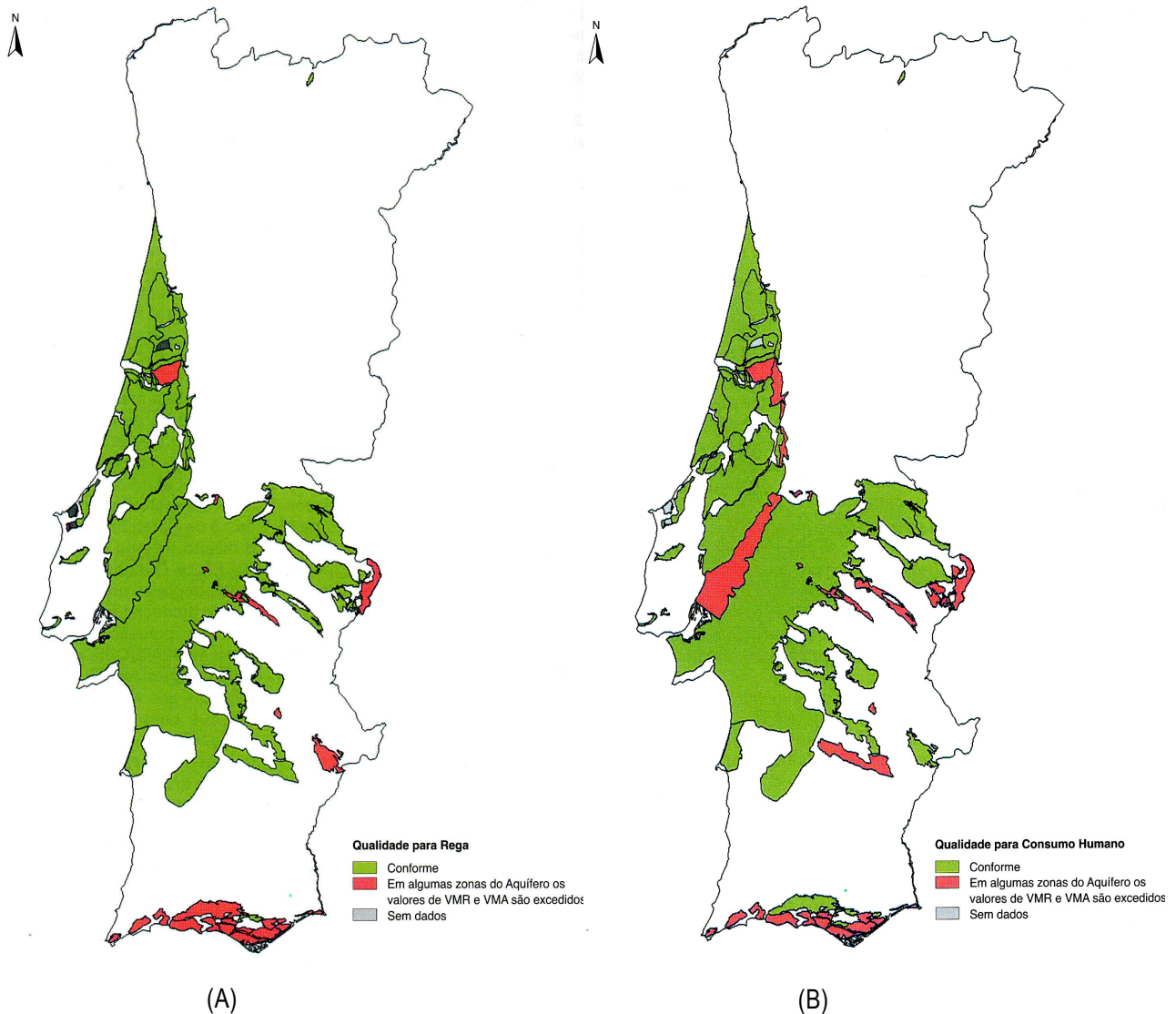


Figura 3.6- Qualidade da água para regadio (A) e consumo humano (B) em Portugal Continental (INAG, 2001).

Os caudais mais frequentes nos sistemas aquíferos porosos são da ordem de 13 L/s e, nos sistemas porosos-cársicos e cársico entre 6 e 7 L/s.

Os maiores caudais, em termos médios, situam-se nos aquíferos Mio-Pliocénicos do Tejo-Sado, Aluviões do Mondego e do Aluviões do Tejo e, os menores caudais, em sistemas cársico-fissurados (Maciço Calcário Estremenho, Sicó-Alvaiázere), Tentúgal, Liásico a Norte do Mondego, etc, devido à elevada percentagem de insucessos.

Nas unidades hidrogeológicas pouco produtivas, como é o caso das formações xisto-grauváquicas da ZOM (Zona de Ossa Morena) e ZSP (Zona Sul Portuguesa), os valores de mediana dos caudais situam-se em redor de 1L/s (ERHSA, 2001).

Relativamente ao parâmetro Transmissividade (T), que representa a facilidade de transmissão de água pelo aquífero, verifica-se que os sistemas cársicos e cársico-fissurados apresentam a maior dispersão de valores, até 30 000 m²/dia, correspondentes a grutas e galerias com circulação activa. Nos sistemas porosos, a transmissividade pode atingir os 6 000 m²/dia e, nos sistemas cristalinos fissurados de rochas básicas, situa-se normalmente entre 40 a 60 m²/dia, atingindo, excepcionalmente, 450 m²/dia (Duque, 2005).

3.1.2. Águas Subterrâneas no Alentejo

A disponibilidade de recursos hídricos subterrâneos na região do Alentejo depende das condições hidrogeológicas locais e, em muitas situações, permite assegurar na íntegra o abastecimento público e uma parte significativa de regadio.

Pela análise dos consumos dos 47 municípios alentejanos, com base nos dados dos Planos de Bacia Hidrográfica do Guadiana, Sado, Mira e Tejo, conclui-se que os recursos hídricos subterrâneos assumem um papel importante no contexto da região Alentejo.

De facto, cerca de 30% dos concelhos alentejanos dependem exclusivamente das águas subterrâneas e 35% dependem maioritariamente destas origens. Apenas Barrancos depende exclusivamente de reservas de superfície.

São captados anualmente cerca de 528 hm³ de água subterrânea, dos quais 50 hm³ se destinam ao abastecimento público.

As águas subterrâneas representam 77% dos recursos hídricos usados no abastecimento público. Nos restantes sectores de actividade representam cerca de 48% dos recursos hídricos usados na agricultura e 40% dos recursos hídricos usados na indústria.

Segundo os dados dos Planos de Bacia Hidrográfica, na região do Alentejo a actividade agrícola consumia 90% da água subterrânea captada.

Actualmente, a expansão do regadio é baseada em recursos de superfície da albufeira de Alqueva e subsidiárias, mas o incremento de novas culturas como o olival, continuam a utilizar origens de água subterrânea.

A variedade litológica (tipos de rochas), a espessura de alteração dos maciços ou dos depósitos de cobertura e as características hidráulicas das formações, resultam na ocorrência de vários aquíferos que são explorados através de furos de captação e que constituem importantes origens de água para consumo humano e regadio.

Em termos de funcionamento hidráulico, os aquíferos cristalinos do Alentejo são predominantemente do tipo livre ou freático e com comportamento misto, poroso na zona superior de alteração e fissurados em profundidade, na zona de fracturação (Quadro 3.5).

No caso dos sistemas porosos, como na Bacia de Alvalade ou da Margem Esquerda da Bacia do Tejo-Sado, verifica-se a existência de um aquífero superior livre (freático) dependente da espessura das areias superficiais e, em profundidade, uma sucessão de camadas aquíferas confinadas a semi-confinadas (sistemas multicamada), que produzem em certas situações artesianismo repuxante e não estarão em relação hidráulica directa com as águas de superfície, constituindo, por isso, sistemas menos vulneráveis à poluição.

Existem, também, situações hidrogeológicas que se enquadram em sistemas cársico-fissurados, pela predominância de rochas carbonatadas (com diferentes índices de metamorfismo) que se caracterizam por caudais muito aleatórios, mas que podem atingir valores elevados.

Na região do Alentejo estão identificados 17 sistemas aquíferos, dos quais os mais importantes pela sua extensão e produtividade são: Sistema Aquífero da Margem Esquerda da Bacia do Tejo-Sado (Pliocénico e Miocénico marinho), Bacia de Alvalade, Gabros de Beja, Évora-Montemor-Cuba (vários sectores), Estremoz-Cano e Moura-Ficalho. Acrescem ainda as unidades hidrogeológicas pouco produtivas da ZOM e da ZSP. (Fig. 3.7).

Quadro 3.5- Principais características dos Sistemas Aquíferos do Alentejo (INAG, 2000, ERHSA, 2001).

Sistemas Aquíferos	Área de Recarga (km ²)	Recarga (%)	Caudal ¹ (L/s)	Tipo
Bacia do Tejo-Sado / Margem Esquerda	4823	30	15 - 35	Poroso
Bacia de Alvalade	702	30	5	Poroso
Elvas - Vila Boim	113	25	1,7	Cársico-Fissurado
Escusa	8	50	9,6	Cársico
Estremoz - Cano	202	25	2,5	Cársico
Gabros de Beja	347	10 - 20	1,5	Poroso-Fissurado
Alter do Chão - Monforte	69	13	3,3 - 7 ⁽²⁾	Cársico-Fissurado
Moura - Ficalho	191	38	8,3	Cársico-Fissurado
Sines	250	-	5 - 15 ⁽³⁾	Poroso-Cársico
Viana do Alentejo - Alvito	18	16	-	Cársico-Fissurado
Charnoquitos de Campo Maior e Elvas	48	10	1,7	Poroso-Fissurado
Elvas - Campo Maior	176	-	4	Poroso-Fissurado
Pavia - Mora	267	10	1,4	Poroso-Fissurado
Évora - Montemor - Cuba	1378	5 - 15	2	Poroso-Fissurado
Rochas Ígneas e Metamórficas da ZOM	9625	5	1	Poroso-Fissurado
Rochas Metamórficas da ZSP	7899	5	1	Poroso-Fissurado
Amieira - Montalvão	358	5 - 20	-	Poroso-Fissurado
Granitos de Nisa, Portalegre e Santa Eulália	1457	5	-	Poroso-Fissurado
Serra de S. Mamede	248	10	-	Poroso-Fissurado

¹ mediana de caudais (percentil 50%)

² calcários (mediana = 3,3 L/s) e gabros (média = 7 L/s)

³ jurássico (mediana = 15 L/s), Miocénico (até 10 L/s), Plio-Plistocénico (média = 5 L/s),

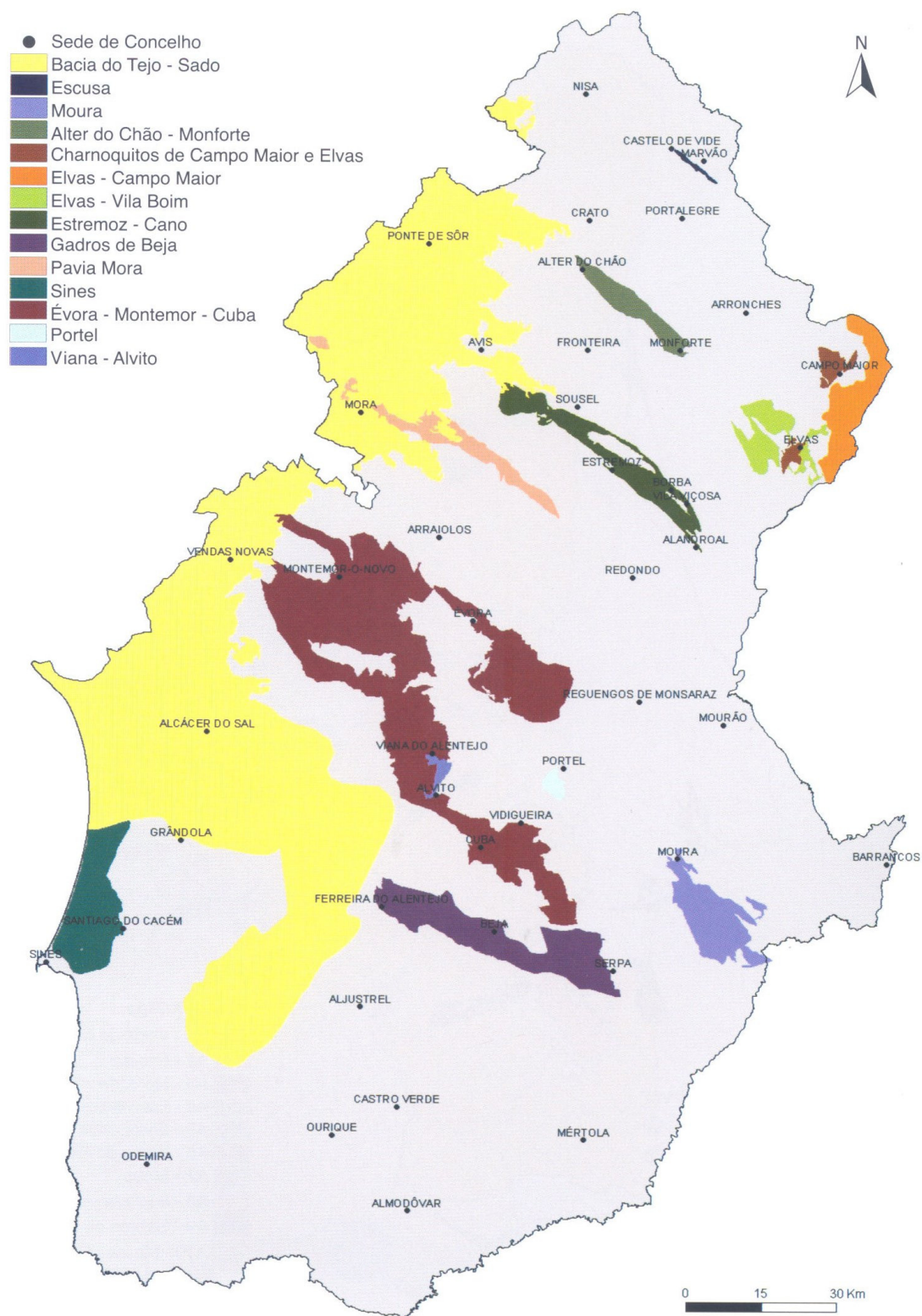


Figura 3.7- Carta de sistemas aquíferos e zonas de potencial hidrogeológico do Alentejo (ERHSA, 2001).

As unidades hidrogeológicas pouco produtivas das rochas ígneas e metamórficas da Zona de Ossa Morena (ZOM) e da Zona Sul Portuguesa (ZSP) também estão representadas, mas os caudais mais frequentes são pouco significativos, em redor de 1 L/s.

As melhores produtividades aquíferas, obtidas em furos de captação, ocorrem na Bacia do Tejo-Sado (caudais frequentes entre 15 e 35 L/s), no sistema aquífero dos Gabros de Beja (3 L/s) e na Bacia de Alvalade (5 L/s).

O caso de estudo abordado na dissertação enquadra-se no sector central do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

3.2. AQUÍFERO DOS GABROS DE BEJA

3.2.1. Introdução

O Sistema Aquífero dos Gabros de Beja corresponde aos terrenos da mancha gabro-diorítica entre Ferreira do Alentejo, Beja e Serpa (350 Km²). Tratam-se dos terrenos mais férteis do Alentejo e, por isso mesmo, sujeitos a grande intensidade agrícola, com o conseqüente incremento de aplicação de adubos e pesticidas.

Actualmente, com o desenvolvimento do regadio baseado no Empreendimento de Fins Múltiplos de Alqueva (EFMA), as tradicionais culturas de cereais de sequeiro estão a dar lugar a extensas áreas de olival regado (intensivo e super-intensivo), beterraba, milho, girassol, etc.

Está identificada, há várias décadas, uma situação de contaminação generalizada dos recursos hídricos subterrâneos por nitratos (NO₃⁻) de origem agrícola, degradando a qualidade da água para consumo humano. A degradação da qualidade da água subterrânea, resultante da contaminação difusa por nitratos, tem origem no excedente de azoto (N) aplicado na agricultura, sob a forma de azoto amoniacal (NH₄), Ureia (CH₄N₂O) e outros compostos azotados usados nos fertilizantes, que não são absorvidos durante o ciclo vegetativo, acabando por ser transportados para a zona saturada e disseminados por extensas áreas.

Outro factor potenciador do agravamento da qualidade do solo e da água é a utilização dos recursos próprios do aquífero para rega induzindo um efeito de “reciclagem

cíclica” dos sais presentes na água.

O aquífero dos Gabros de Beja suporta parcialmente o abastecimento público à cidade de Beja e às vilas de Ferreira do Alentejo e Serpa.

A caracterização hidrogeológica, hidrogeoquímica, isotópica e das propriedades hidráulicas dos solos apresentada neste capítulo refere-se a um sector com aproximadamente 50 km², a ocidente de Beja, onde se concentram as captações de abastecimento público à cidade de Beja (Fig. 3.8).

Os resultados e conclusões obtidos para este sector são extensíveis à totalidade do aquífero.

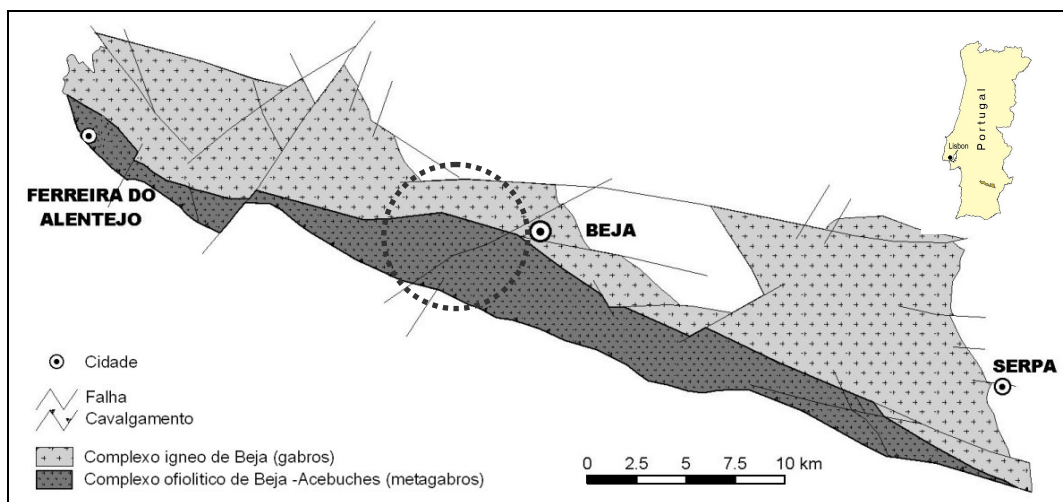


Figura 3.8- Enquadramento geográfico e esquema geológico do Complexo dos Gabros de Beja (s.l.) com indicação da área de estudo.

Os resultados obtidos com a avaliação da recarga aquífera pelo modelo EARTH e da vulnerabilidade por diferentes metodologias também é representativa para a totalidade do aquífero dos Gabros de Beja.

Em termos gerais, as características hidrogeológicas do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja estão referidos em Duque (1997; 2005) e em Paralta (2001), em Paralta & Ribeiro (2003), Paralta *et al.* (2005) e Paralta *et al.* (2008ab) para a região de Beja e em Paralta & Francés (2000) para a região de Serpa.

Apresentam-se seguidamente os principais resultados obtidos para o caso de estudo, em relação aos objectivos desta dissertação.

3.2.2. Climatologia e balanço hídrico

O clima da região alentejana é condicionado pela influência do relevo e pelas características das massas de ar húmido provenientes do Oceano Atlântico.

É evidente a influência dos acidentes de relevo do litoral alentejano, como a serra de Grândola e Cercal, que exercem um efeito de barreira, impondo uma diminuição das quantidades de precipitação para Este destes acidentes.

No Verão a região está sob a influência dos anticiclones sub-tropicais e depressões situadas no centro da Península. Os verões são muito quentes e secos e os invernos pouco chuvosos, muitas vezes com carácter torrencial.

A análise da distribuição espacial da precipitação média anual, revela uma diminuição da precipitação de Norte para Sul e de Oeste para Este. No alto Alentejo, na região de Portalegre e Castelo de Vide, a precipitação ronda os 800 mm/ano, enquanto no Baixo Alentejo, na região de Ferreira do Alentejo e Castro Verde e na margem esquerda do Guadiana, em Moura, é 40% inferior, na ordem dos 500 mm/ano (CNA, 1974).

À irregularidade da distribuição espacial, anteriormente evidenciada, junta-se também a acentuada irregularidade sazonal, concentrando-se entre os meses de Outubro a Março (semestre húmido) cerca de 80% da precipitação anual.

Relativamente à temperatura, verifica-se que em termos gerais a distribuição evolui em sentido contrário ao da precipitação, aumentando de Norte para Sul e de Oeste para Este.

A proximidade do Oceano Atlântico, conjuntamente com a orografia, são responsáveis por uma redução da temperatura anual média.

No Alto Alentejo, na região de Portalegre, a temperatura média anual ronda os 12,5 °C enquanto no interior alentejano, na região de Moura, é cerca de 5°C mais elevada, na ordem dos 17,5°C.

De acordo com a classificação climática de Koppen, tendo por base valores mensais e anuais de temperatura, precipitação e evapotranspiração potencial (metodologia de

Thornthwaite), obtém-se para a região do Alentejo as classes C1 e C2, correspondentes a clima sub-húmido-seco e sub-húmido-húmido, respectivamente (Casimiro Mendes & Bettencourt, 1980).

A irregularidade da distribuição da precipitação na região do Alentejo reflecte-se no volume de recursos hídricos disponíveis para a recarga de aquíferos, uma vez que no Baixo Alentejo e em algumas zonas do interior chove anualmente menos 300 L/m² que nas áreas setentrionais.

Especificamente para a região de Beja, verifica-se que a temperatura média anual ronda os 16°C e a precipitação média anual é de 584 mm/ano (Estação Meteorológica de Beja, série 1958-88).

Coordenadas da Estação Meteorológica de Beja:

- Latitude – 38° 01' 00'' N
- Longitude – 07° 52' 00'' W
- Altitude – 246 metros

A região caracteriza-se por um período quente e seco de 4 meses, entre Junho e Setembro, em que praticamente não chove, e por um período húmido de Outubro a Março, que concentra 75% da precipitação anual. O mês mais instável, pela irregularidade da precipitação, é o mês de Abril (Feio, 1983).

O balanço hidrológico sequencial mensal foi elaborado com recurso ao software CEGEVAP (Almeida, 1979). A evapotranspiração potencial (EVP) foi calculada pelo método de Thornthwaite (1948) e a evapotranspiração real (EVR) foi calculada segundo os métodos de Turc (1955) e Coutagne (1954).

Considerando uma capacidade de campo de 100 mm, obtiveram-se valores de evapotranspiração real (EVR) segundo os métodos de Thornthwaite (EVR = 439,3 mm/ano), Turc (EVR = 474,1 mm/ano) e Coutagne (EVR = 472,4 mm/ano), conforme representado no Quadro 3.6.

Com base no balanço sequencial mensal de Thornthwaite, considerando uma capacidade de campo de 100 mm, obtém-se um *déficit* hídrico acumulado para agricultura, entre Junho e Outubro, de 3940 m³/ha.

Os recursos hídricos totais disponíveis anualmente para recarga (P-EVR) são de 144,7 mm, ou seja, 25% da precipitação média anual. O valor obtido não representa a recarga eficaz, uma vez que alguns recursos (não quantificados) se perdem por escorrência nas linhas de água.

O balanço hídrico de água no solo com base nos dados de *output* apresentados no Quadro 3.6 está representado na Figura 3.9.

Quadro 3.6- Balanço hídrico sequencial mensal para a estação meteorológica de Beja (1958-1988).

MES	T	P	EVP	EVR	R
OUT	17.6	64.0	68.2	64.0	0.0
NOV	13.3	74.2	36.2	36.2	0.0
DEZ	10.0	84.0	22.7	22.7	0.0
JAN	9.6	81.6	22.0	22.0	58.9
FEV	10.3	78.9	21.8	21.8	57.1
MAR	11.8	60.2	37.5	37.5	22.7
ABR	13.8	56.3	50.2	50.2	6.1
MAI	16.6	36.8	78.8	78.8	0.0
JUN	20.8	22.2	111.4	80.2	0.0
JUL	23.6	2.4	143.7	2.4	0.0
AGO	23.8	3.1	136.6	3.1	0.0
SET	22.2	20.3	104.2	20.3	0.0
	16.1	584.0	833.4	439.3	144.7
Capacidade de campo= 100		reserva inicial= 0		reserva final= 0	
ESC. TOTAL = 144.7					
EVR (THORNT.) = 439.3		EVR (TURC) = 474.1		EVR (COUTAGNE) = 472.4	

Na avaliação da recarga aquífera a partir do modelo EARTH serão analisados os registos de precipitação em Beja e Serpa, entre 2000 e 2007, correlativos da evolução piezométrica, em três piezómetros (dois em Beja e um em Serpa) e calculada a EVP pelo método de Penman-Montheith da FAO (Allen *et al.*, 1998), conforme descrito no Capítulo 4.2.

No âmbito das alterações climáticas, a previsão é de um aumento de cerca de 6,0°C até ao ano 2100 para a região de Beja. Prevêm-se aumentos nos valores médios mensais da temperatura, em especial nos meses de Verão. Relativamente à precipitação, as previsões apontam no sentido de reduções na precipitação média anual da ordem de 10 a 30%, nas bacias do Sado e Guadiana.

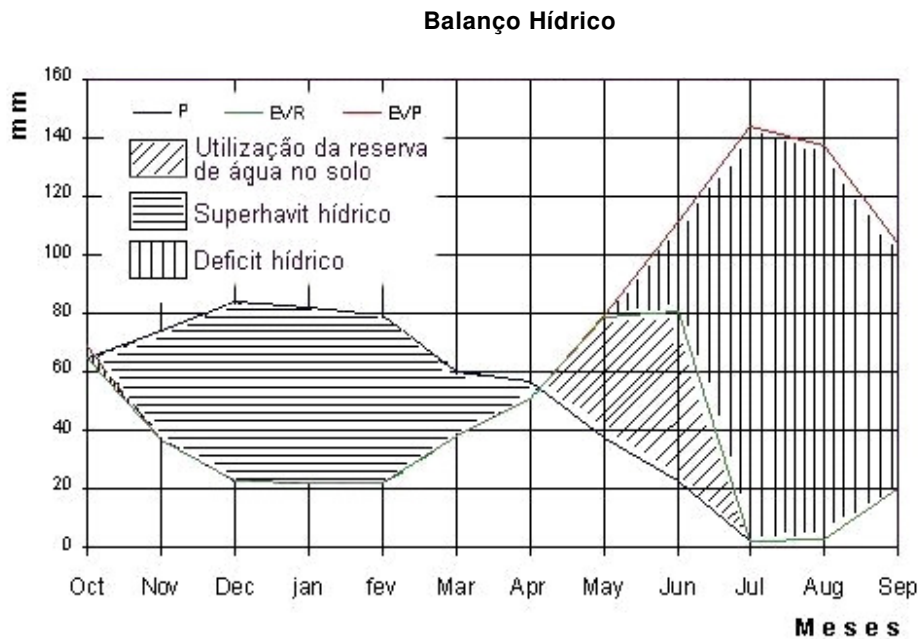


Figura 3.9- Balanço hídrico de água no solo para a área de influência da estação meteorológica de Beja. Período 1958-1988. Capacidade de campo de 100 mm.

As alterações climáticas terão grande impacto nos recursos hídricos nacionais, nomeadamente com a diminuição da recarga aquífera e dos escoamentos nas bacias do Sul do país, com eventual alteração da intrusão salina nos aquíferos litorais mais sobreexplorados (Santos *et al.*, 2002; Nascimento *et al.*, 2005; Veiga da Cunha *et al.*, 2006).

3.2.3. Ocupação agrícola

De acordo com INE (1998), dos cerca de 1 868 000 ha do Alentejo, 94% constituem Superfície Agrícola Utilizada (SAU), ocupada maioritariamente por pousio (36%), culturas temporárias como cereais e forragens (29%) e pastagens permanentes (26%).

No Alentejo, apenas 32% dos solos possuem aptidão agrícola, estando, no entanto, dedicados a esta actividade cerca de 60%, o que em parte justifica a baixa produtividade média das culturas cerealíferas praticadas, quando comparadas com as de outros países da Europa. A baixa produtividade foi tradicionalmente compensada com o aumento da carga de fertilizantes.

Relativamente ao sector do caso de estudo, nos arredores de Beja, o uso do solo tradicional caracterizava-se até, 2005, pela monocultura de sequeiro, nomeadamente trigo. A figura 3.10 ilustra a ocupação agrícola tradicional do solo no final da década de 1980.

Nas culturas de trigo de sequeiro, aplicavam-se entre 150 a 200 kg/ha (150 a 200 unidades de azoto) de adubo de fundo, entre Novembro e Dezembro, e mais 200 kg/ha de adubo de cobertura em Fevereiro/Março, se necessário.

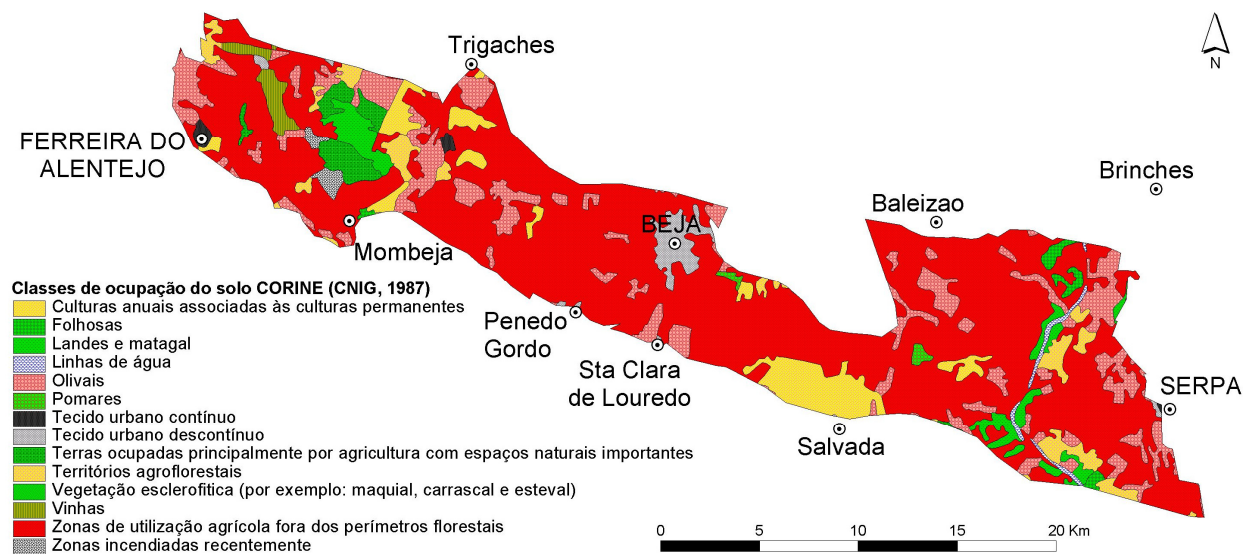


Figura 3.10- Ocupação do solo no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja. Corine Land Cover 1987.

Com a declaração de Zona Vulnerável nº6 (Portaria 1100/2004, de 3 Setembro) para o aquífero do Gabros de Beja, estabeleceu-se um programa de acção com os agricultores no sentido da redução dos fertilizantes azotados.

Actualmente, aplicam-se entre 100 a 150 unidades de azoto (100 a 150 Kg/ha/ano) na cultura do trigo. O sistema de rotação das culturas de sequeiro inclui, normalmente, o milho e o girassol ou pousio.

As culturas de rotação, como o girassol e o milho não são normalmente adubadas, embora sejam abundantemente regadas, respectivamente com 4000 e 5300 m³/ha/ano, segundo simulações de Leal (1995), para os solos de Beja, admitindo 60% de eficiência de rega.

As dotações médias em azoto para as vinhas, pomares e olival tradicional variam entre 60 e 90 kg/ha/ano aproximadamente.

A substituição de extensas áreas afectas a culturas de sequeiro por olival de regadio com fertirrigação gota-a-gota e a expansão de outras culturas de regadio (beterraba sacarina, milho, girassol etc), estão a modificar as práticas agrícolas e as tecnologias de rega (Fig. 3.11).

Na área de estudo de Beja mantém-se a predominância das culturas de sequeiro de trigo, com rotação para girassol, milho ou beterraba (regadio), embora existam já extensas zonas de olivais jovens de regadio.

As culturas regadas de milho consomem entre 150 a 200 kg/ha/ano, a beterraba sacarina 200 kg/ha/ano e o girassol regado entre 50 a 100 kg/ha/ano de azoto.

Para o olival jovem regado, as dotações médias de azoto (líquido) veiculado pela água de rega gota-a-gota são de, aproximadamente 200 unidades de azoto por hectare, para um volume de rega de 5000 m³/ha/ano no período de Abril/Maio a Setembro.

Actualmente, com a transformação da paisagem em extensas áreas de olival jovem super-intensivo e intensivo adubados por fertirrigação pontual gota-a-gota, alterou-se o padrão sazonal da fertilização, com resultados, por enquanto, desconhecidos.

Os dados mais recentes obtidos a partir de satélite indicam, para a totalidade do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (350 km²), 90 % afecto a culturas de sequeiro e baldios e 10% afecto a culturas de regadio. Os recentes olivais jovens de regadio intensivo e super-intensivo têm tido grande incremento, com tendência para aumentar.

A presença de nitratos na água subterrânea das zonas rurais está relacionada, principalmente, com processos de nitrificação natural, decomposição de matéria orgânica e poluição antrópica, nomeadamente, devido a aplicação generalizada de fertilizantes azotados na agricultura.

A relação entre a lixiviação de nitratos, práticas e tecnologias agrícolas, tipo de cultura e distribuição das chuvas não é evidente devido à irregularidade climática e rotação cultural, mas as oscilações inter-anuais do elemento nitrato são significativas (Paralta & Ribeiro, 2003).



Figura 3.11- Imagens da ocupação agrícola da área de estudo nos arredores de Beja.

3.2.4. Enquadramento geológico e geomorfológico

O sector de estudo, situado a ocidente de Beja, integra-se na unidade geotectónica de Ossa Morena, sendo constituída por duas unidades: Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches (COBA ou Complexo Máfico e Ultra Máfico de Beja-Acebuches) e Complexo dos Gabros de Beja (CIB) ou Complexo Básico Plutono-Vulcânico de Odivelas (Fonseca, 1995).

O limite norte é definido pela falha de Beja enquanto a sul o limite é definido pelo cavalcamento Ferreira-Ficalho, que constitui a transição para a Zona Sul Portuguesa.

A Zona de Ossa Morena (ZOM) corresponde a uma das zonas internas do soco varisco peninsular, cavalgando a Norte a Zona Centro-Ibérica (ZCI) através da zona de cisalhamento Tomar-Badajoz-Córdoba e a Sul o Terreno do Pulo do Lobo, através do cavalcamento de Ferreira-Ficalho.

Esta região caracteriza-se por uma acentuada heterogeneidade paleogeográfica,

metamórfica e tectónica, sendo possível estabelecer vários domínios e subdomínios com base nestas características (Oliveira *et al.*, 1991; Oliveira *et al.*, 1992; Araújo & Ribeiro, 1995).

O ciclo varisco é responsável pela génese das estruturas a grande escala, com orientação sensivelmente NW-SE e, regra geral, pelas estruturas penetrativas na ZOM, estando presentes uma, duas ou três fases de deformação variscas, consoante o andar estrutural e a idade das formações observadas, ou seja, consoante o domínio ou subdomínio da ZOM (Araújo, 1995).

A figura 3.12 indica os principais domínios consideradas na ZOM, abordando-se de seguida as características gerais do Maciço de Beja (CIB) e do Ofiolito de Beja-Acebuches (COBA).

O **Maciço de Beja** ou **Complexo Ígneo de Beja (CIB)**, constitui uma associação de conjuntos plutónicos variados (Gabros de Beja, Gabros e Dioritos de Cuba-Alvito, Pórfiros de Baleizão) e complexos vulcano-sedimentares (Complexo Básico Plutono-Vulcânico de Odivelas, Complexo da Toca da Moura). O seu limite Norte é impreciso, e a Sul o seu contacto coincide com o do Ofiolito de Beja-Acebuches, ou, na ausência deste, com o cavalgamento de Ferreira – Ficalho.

O Maciço de Beja aflora largamente na região alentejana, prolongando-se não só para NW de Beja até S. Cristovão, a S de Montemor-o-Novo, mas também (ainda que localmente interrompido) para SE, até à região espanhola de Castilblanco de los Arroyos (Andrade, 1983), e sublinha o contacto entre o Terreno Autóctone Ibérico e o Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches (COBA) no território português.

Os termos geológicos incluídos na designação de “Gabros de Beja” afloram numa larga mancha de forma alongada, com uma direcção NW-SE, e um comprimento de cerca de 50 Km. O limite N é definido pela falha de Beja, enquanto a S o limite é definido pelo contacto com o Complexo Ofiolítico de Beja Acebuches (COBA). Correspondem à parte plutónica do Subgrupo de Odivelas (Andrade, 1983).

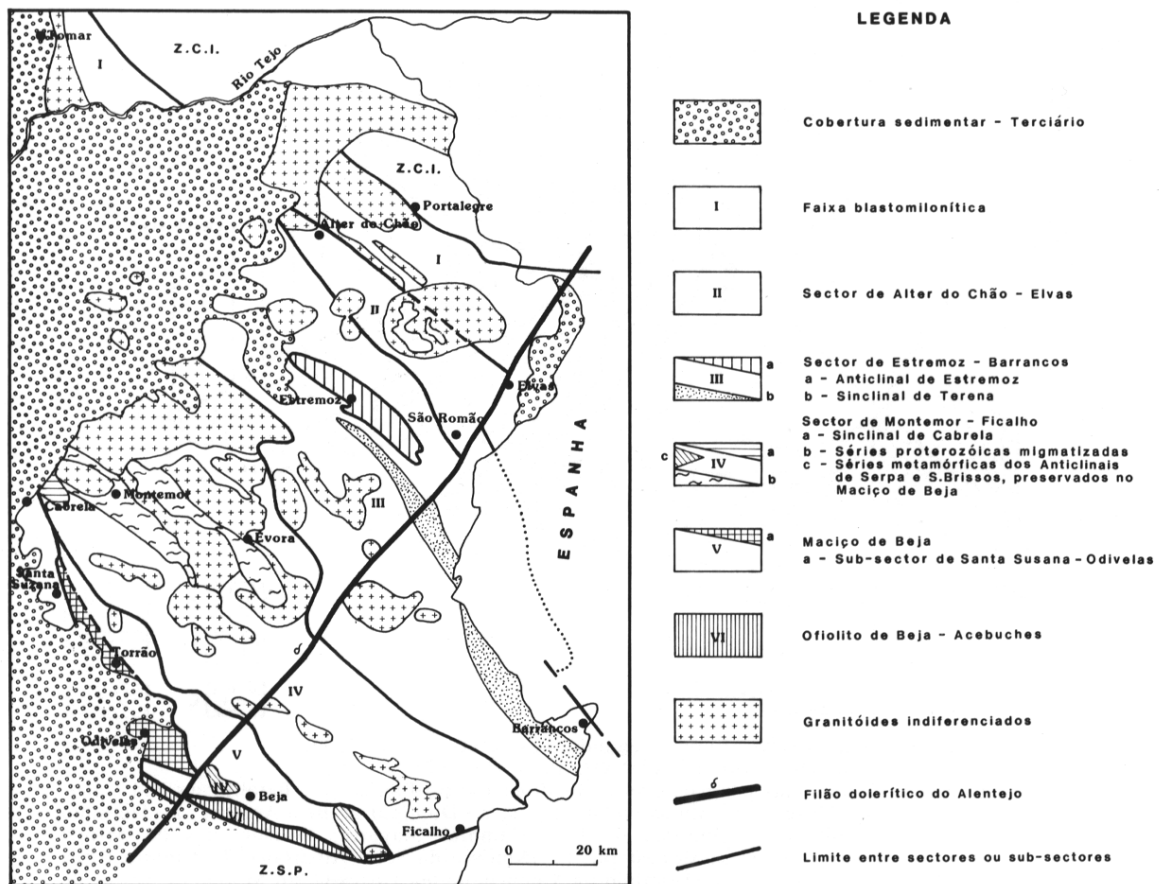


Figura 3.12- Divisões tectono-estratigráficas da Zona de Ossa Morena, em Portugal (Oliveira *et al.*, 1991).

Os Gabros de Beja exibem um quimismo toleítico, com enriquecimento em TiO_2 e em P_2O_5 nos termos mais fraccionados (Oliveira *et al.*, 1992). As datações isotópicas realizadas pelo método $40Ar/39Ar$ indicam uma idade compreendida entre os 337-340 M.A. (Fonseca *et al.*, 1990) a qual é interpretada como correspondendo a arrefecimento pós-magmático aos 500°C.

Os acidentes tardi-variscos são famílias conjugadas de falhas subverticais, onde predomina a componente de desligamento. Os dois sistemas de maior expressão, à escala mesoscópica, apresentam-se segundo as direcções NE-SW e NNE-SSE, respectivamente esquerdo e direito (Fonseca, 1995).

○ **Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches (COBA)** constitui uma faixa de 1500 m

de largura por 100 Km de comprimento entre Ferreira do Alentejo, a leste, e Serpa, a oeste, que marca o limite com a ZOM. Reconhece-se, da base para o topo, a seguinte sequência: metagabros (granularitos, gabros em flasers, e anfibolitos), com corpos serpentínicos dispersos, e complexos de dykes e metabasaltos com intercalações de cherts.

A natureza ofiolítica (no sentido de crosta oceânica) do Complexo de Beja-Acebuches foi demonstrada recentemente (Andrade, 1983; Munhá *et al.*, 1986). A zonalidade interna é bem marcada, com os diversos termos a inclinar fortemente para NE, traduzindo a inversão da sequência ofiolítica. O contacto meridional é tectónico no sector português mas, a sul de Aracena, os Anfibolitos de Acebuches passam de modo aparentemente gradual aos metassedimentos suprajacentes.

A idade do Complexo de Beja-Acebuches é uma questão que permanece por esclarecer, ainda que a maioria dos autores se incline para a hipótese Silúrico-Devónica.

No Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches identificaram-se três fases de deformação varisca (Quesada, 1992), as quais provocam o actual aspecto desmembrado desta sutura de importante significado geodinâmico, entre a Zona de Ossa Morena e Zona Sul Portuguesa (Fonseca & Ribeiro, 1992).

Em termos geomorfológicos, a área de estudo faz parte da peneplanície do Baixo Alentejo, que constitui a unidade geomorfológica fundamental do terço meridional de Portugal (Feio, 1983).

Na área de estudo a topografia oscila entre os 250 e 185 metros, a que corresponde um declive normalmente inferior a 5%. A topografia controla a velocidade de escoamento superficial dos poluentes e também o gradiente hidráulico e as direcções de fluxo subterrâneo, em especial nos aquíferos freáticos.

A drenagem superficial processa-se para W e SW no sector ocidental de Beja, e para E e SE no sector oriental, assumindo Beja o limite de separação entre duas bacias hidrográficas, Sado e Guadiana, respectivamente.

Relativamente à composição das rochas e dos solos decorrentes do padrão geológico descrito, e que serão responsáveis pelas características físico-químicas das águas subterrâneas, apresentam-se as principais propriedades químicas e, adiante no capítulo da recarga aquífera (Cap. 4.2), serão abordadas as respectivas propriedades hidráulicas com influência no movimento de água e solutos de percolação.

O solo representa uma fase relativamente superficial e instável de um vasto processo geológico. Pode ser definido como a camada superficial da terra, independente e dinâmica, resultante da acção cumulativa de factores tais como o clima, organismos (vegetais e animais), rocha mãe, relevo e tempo, designados conjuntamente por factores pedogénicos ou factores de formação do solo.

Na área de estudo, nas imediações de Beja, predominam os solos de Barros Pretos, Calcários e Não calcários, predominantemente neutros (Cardoso, 1965). Estes solos, apresentam um teor de argila igual ou superior a 30 % até à profundidade de 50 cm ou mais, apresentam superfícies polidas, que resultam do deslizamento de massas de solo contíguas, características de argilas expansíveis, e abertura de fendas em época seca. Derivam essencialmente de dioritos e gabros, por vezes associados a depósitos de calcários, margas, rochas cristalofílicas básicas e calcários friáveis e margosos. Apresentam elevada fertilidade e são susceptíveis à erosão.

Os solos são predominantemente neutros, com pH entre 6.6 e 7.3 e caracterizam-se por oferecerem boas condições para a produção agrícola. Estes solos favorecem os processos de humificação, nitrificação e mineralização da matéria orgânica, existindo neles forte actividade microbiana. Apresentam, em geral, uma boa estrutura, boas condições de arejamento, armazenamento de água e laboração e, em regra, teores de cálcio e magnésio suficientes para um crescimento normal das plantas (Freitas, 1984).

Os mecanismos de alteração de uma rocha gabróica localizada na região de Beja foram estudados por Silva (1990, 1991). Segundo o autor, a intensidade dos processos de meteorização que actuam sobre as rochas estão relacionados com diversos factores; extrínsecos como o clima, relevo, características iónicas das soluções circulantes e actividade biológica e, por outro lado, factores intrínsecos à rocha, tais como estrutura, textura e composição mineralógica.

A capacidade de troca catiónica, estimada com base na percentagem de argila e matéria orgânica, que influencia os processos de adsorção no solo, pode variar até 30 meq/100 g. A capacidade de água, na parte superior do solo, excede normalmente os 100 mm (Silva, 1990).

A composição mineralógica média dos gabros, baseada numa amostra representativa colhida na região de Beja, numa mancha de Barros Pretos Não Calcários, é a seguinte

(Silva, 1991): labradorite 60.0%, piroxenas 27.5%, olivinas 10.5%, anfíbulas 1.5% e óxidos 0.3%.

A composição química média deste gabro olivínico está indicada no Quadro 3.7.

Quadro 3.7- Composição química média de um gabro olivínico da região de Beja (Silva, 1991).

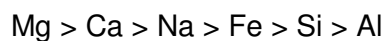
SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	FeO (%)	Na ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
49.0	19.2	12.1	9.6	4.7	2.9	1.3

Os resultados da análise química mostram que o gabro olivínico apresenta elevados teores de alumínio e de cátions básicos (Ca e Mg).

A desestabilização dos minerais primários, plagioclases, piroxenas, anfíbulas e olivina, conduz à génese de minerais argilosos dos grupos da caulinite e montmorilonite, tais como, a beidelite, vermiculite e caulinite.

Ao longo do perfil de alteração produzem-se perdas importantes de Mg e Ca, perdas moderadas de Fe e Na, relativa estabilidade de Si e pequeno ganho de Al e hidratação nos horizontes do solo (Figura 3.13).

A sequência de mobilidade dos elementos pode estabelecer-se como:



A fracção argilosa do solo será resultado de neoformações argilosas, a partir dos minerais primários meteorizados e de neoformações argilosas, de cristalização no solo a partir de soluções mais ou menos ricas em determinados elementos lixiviados.

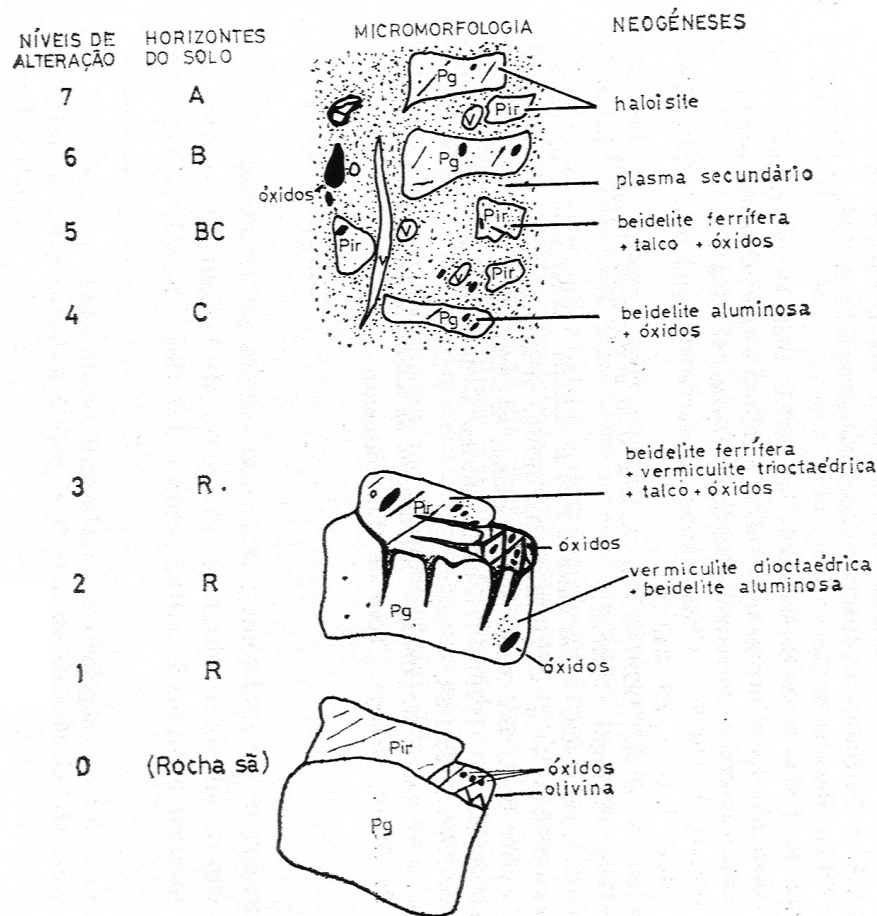


Figura 3.13– Esquema da alteração dos gabros da região de Beja (Silva, 1991).

Na área de estudo reconhecem-se, também, caliços (materiais peliculares carbonatados) e crostas calcárias sobre o soco paleozóico a que Pimentel & Brum da Silveira (1991) atribuem uma origem pedológica e epigenética e uma idade Plistocénico inferior (Paleogénico?). Seriam o resultado de uma crescente carbonatação das rochas gabróicas por redistribuição interna da calcite por alternâncias de precipitação/dissolução, indicadoras de oscilações do nível freático e evolução na zona vadosa não permanentemente imersa.

Os solos de Barros Pretos são normalmente pobres em matéria orgânica, com valores médios inferiores a 2% (Alpendre, 2001).

3.2.5. Caracterização hidráulica e hidrodinâmica

Em termos gerais, as formações do CIB e do COBA apresentam comportamento hidrogeológico semelhante, característico de um meio poroso, passando progressivamente a fissurado em profundidade (fracturação em meio cristalino).

Assim, estamos em presença de um aquífero livre instalado nas formações gabro-dioríticas alteradas e fissuradas, com profundidades que podem variar entre 20 e 50 m, respectivamente.

A produtividade média do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (SAGB) é da ordem dos 4 L/s, podendo atingir máximos na ordem dos 36 L/s, segundo Duque (2005).

A caracterização estatística de 871 dados de furos produtivos obtidos para este sistema constam do Quadro 3.8.

Quadro 3.8- Principais estatísticas da produtividade (L/s) do SAGB (Duque, 2005).

Mínimo	Q ₁	Média	Mediana	Q ₃	Máximo
0,02	0,8	4,0	2,5	6,5	36,0

A produtividade aquífera do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja é bastante regular, quando comparada com outros sistemas aquíferos cristalinos e fissurados do Alentejo, embora dentro do próprio sistema aquífero apresente variações assinaláveis. Por exemplo, na área de Beja a taxa de insucessos é reduzida (< 20%), enquanto na zona de Serpa é da ordem dos 50% para caudais superiores a 1 L/s (Paralta & Francés, 2000b).

As transmissividades mais frequentes estimadas com base em caudais específicos de 227 dados, são da ordem dos 41 m²/dia até um máximo de 432 m²/dia (Duque, 2005), conforme o Quadro 3.9.

Quadro 3.9- Principais estatísticas da transmissividade (m²/dia) do SAGB (Duque, 2005).

Mínimo	Q ₁	Média	Mediana	Q ₃	Máximo
1,7	19	69	41	86	432

A circulação e armazenamento da água faz-se, fundamentalmente, na camada de alteração, em geral pouco profunda, pelo que a piezometria acompanha aproximadamente a topografia, observando-se os valores mais elevados na região de Beja, a partir da qual o escoamento subterrâneo se faz para Oeste e Este (Fig. 3.14), constituindo o vale do Guadiana uma zona preferencial de descarga, que se faz através de pequenas nascentes que se mantêm activas mesmo no Verão.

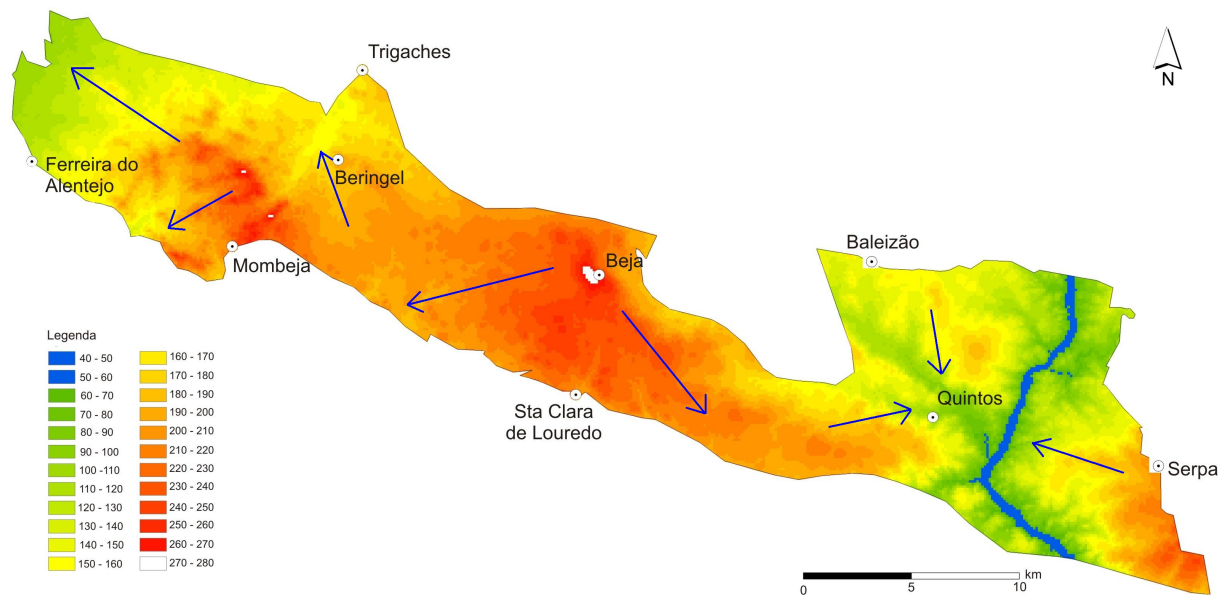


Figura 3.14– Mapa hipsométrico e principais direcções de escoamento subterrâneo do SAGB.

A reduzida profundidade a que surge a água nestas formações gabro-dioríticas alteradas facilita grandemente a sua exploração por poços ou valas pouco profundas (4 a 5 metros), embora na época estival os níveis de água no terreno desçam mais de 1 dezena de metros nos locais de cota mais elevada. Nas áreas mais baixas a oscilação do nível freático é reduzida (Paralta, 2001).

A reposição dos níveis freáticos é feita a partir da precipitação, sendo a zona alterada que faz a recarga das fracturas subjacentes. É de admitir, igualmente, infiltração em determinados locais estruturalmente favoráveis, nomeadamente em discontinuidades geológicas (falhas e fracturas). O gabro-diorito são tem-se revelado improdutivo (Paralta, 2001).

A pressão sobre os recursos hídricos subterrâneos é enorme neste aquífero, estimando-se uma densidade média de 4 a 5 furos de captação por km².

A avaliação das produtividades e dos parâmetros hidráulicos do aquífero na área de estudo de Beja (50 km²) beneficia da informação do inventário de 65 furos de captações, das quais 16 são de abastecimento público, enquanto as restantes são particulares para rega e abastecimento doméstico (Paralta, 2001).

A produtividade média é da ordem dos 5 L/s, podendo atingir máximos na ordem dos 28 L/s. A caracterização estatística de 43 dados obtidos para área de estudo constam do Quadro 3.10. O caudal específico associado é normalmente inferior a 1 L/s.m.

Quadro 3.10- Principais estatísticas da produtividade (L/s) da área de estudo de Beja (Paralta, 2001).

Mínimo	Média	Mediana	Máximo
0,1	6,5	5,0	28,0

A produtividade das captações municipais em anos hidrológicos normais é suficiente para suprir quase na totalidade as necessidades médias diárias da cidade de Beja (20 000 habitantes), que se situam entre 5000 e 6000 m³/dia.

Actualmente, o abastecimento público depende maioritariamente da albufeira do Rôxo (a funcionar desde 1985), reforçado pontualmente pelas captações camarárias. Durante a época estival, a redução do volume de água armazenado na albufeira e fenómenos de eutrofização frequentes, obrigam a recorrer às captações instaladas na área em estudo.

O balanço hídrico obtido a partir de informações de extracções municipais contabilizadas indica que, em termos médios, 1 Km² do aquífero gabro-diorítico pode fornecer cerca de 80 000 m³ de água subterrânea por ano (Paralta, 2001).

Os valores de transmissividade obtidos em sete ensaios de bombagem (4 ensaios na própria captação, 2 de recuperação e 1 ensaio com piezómetro), variam entre 34 e 385 m²/d (4 ensaios com T < 100 m²/d). O valor de coeficiente de armazenamento (S) obtido em ensaio na captação AC9 com piezómetro foi de 1,2 x 10⁻³ (Paralta, 2001).

Os valores de transmissividade de 12 captações de abastecimento a Beja, obtidos pela fórmula de Thiem (após correcção de Dupuit para aquíferos livres, *in* Martinez &

Iglesias, 1984), oscilam entre 30 e 290 m²/d, com mediana de 100 m²/d (Paralta, 2001).

Em muitas captações verifica-se um comportamento hidráulico intermédio entre aquífero do tipo livre e poroso e aquífero com circulação em meio fracturado cristalino (aquífero fissurado).

No sector em estudo, o escoamento subterrâneo acompanha a drenagem superficial, para W, inflectindo depois para SW. O gradiente hidráulico médio é da ordem de 1%.

Na área de estudo, a espessura média de alteração ronda os 30 metros. A reposição dos níveis freáticos é feita a partir da precipitação, sendo a zona alterada que faz a recarga das fracturas subjacentes, que serão objecto de pesquisa hidrogeológica. É de admitir, igualmente, infiltração em determinados locais estruturalmente favoráveis com falhas ou fracturas permeáveis próximas da superfície, embora esta hipótese careça de confirmação.

Tratando-se de um aquífero livre, a superfície freática acompanha aproximadamente o modelado topográfico e encontra-se normalmente a poucos metros de profundidade.

A reduzida profundidade a que surge a água nestas formações gabro-dioríticas alteradas facilita grandemente a sua exploração por poços ou valas/charcas pouco profundas (até 10 metros).

Com base em sondagens de pesquisa de água executadas na área por diversas empresas, que atingiram até 40 m de profundidade, e nos resultados de 15 sondagens elétricas verticais (SEV) realizadas pelo autor em 1999 (Paralta, 2001), é possível apresentar um perfil hidrogeológico típico da área, em que se evidencia claramente a irregularidade da alteração, que determina o comportamento hidráulico das captações (Fig. 3.15).

A sucessão litológica e o respectivo comportamento hidráulico podem ser sumariamente descritos, de cima para baixo:

- terra vegetal;
- argilas residuais de alteração dos gabro-dioritos, por vezes com algumas zonas de impregnação margosas ou mesmo calcárias, sobretudo na parte superior - pouco permeáveis;
- gabro-dioritos muito alterados e decompostos, geralmente com fracturas preenchidas por produtos argilosos - pouco permeáveis;

- gabro-dioritos pouco alterados mas fracturados, por vezes com fracturas apresentando produtos cloríticos ou serpentinosos - permeabilidade variável;
- gabro-diorito são - geralmente impermeáveis.

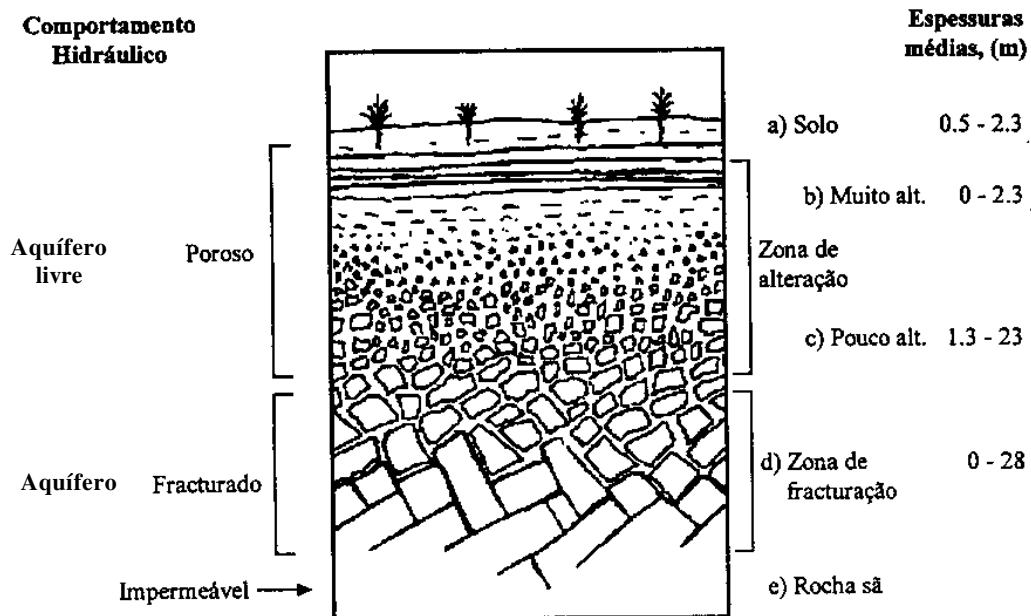


Figura 3.15- Perfil de alteração de uma rocha gabro-diorítica da área oriental de Beja e respectivo comportamento hidráulico (adaptado de Paralta, 1997).

As zonas mais favoráveis à pesquisa hidrogeológica correspondem a discontinuidades geológicas (falhas e fracturas) e ao horizonte de fracturação, embora a sua permeabilidade dependa da abertura e lavagem das fracturas.

3.2.6. Caracterização hidroquímica

A composição da água pode abordar-se por diversas perspectivas: físico-química, bacteriológica, isotópica, etc.

Os factores que condicionam a composição da água subterrânea, em condições naturais, são múltiplos. Destacam-se pela sua importância: natureza e distribuição espacial do material geológico do aquífero, superfície e duração do contacto, temperatura, pressão,

presença de gases dissolvidos, grau de saturação da água em relação às substâncias que constituem o material do aquífero, etc.

Para além dos factores mencionados crescem factores exógenos, antrópicos e climáticos que influenciam a evolução da fácies hidroquímica e a sua variabilidade sazonal.

Em termos históricos, refira-se que a qualidade da água dos aquíferos dos arredores de Beja nos longínquos anos de 1930 era já apontada como tendo excesso de nitratos e elevada dureza. Uma breve pesquisa pela documentação histórica da Biblioteca Municipal de Beja revela que já na década de 1930 a Direcção Geral de Saúde considerava pouco próprias as águas para abastecimento de Beja “... por se encontrarem carregadas de nitratos e só a poder de verdunização se tem conseguido evitar casos sérios de epidemias ...”, (Diário do Alentejo, 1936).

As 4 análises mais antigas disponíveis para a região em estudo remontam a 1973 e 1975 e indicam valores entre 8 e 63 mg/L de ião nitrato. Actualmente não ocorrem normalmente valores inferiores a 40 mg/L em captações em regime de exploração.

Quando o autor iniciou os trabalhos de Hidrogeologia em Beja, em 1997, o problema do excesso de nitratos era abordado de forma casuística e não existiam estudos sistemáticos sobre a evolução temporal do parâmetro que constituía, e ainda constitui, a principal desconformidade relativamente à qualidade da água para consumo humano, de acordo com a legislação em vigor na época (Dec-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto) e actualmente (Dec-Lei nº 306/2007, de 27 de Agosto).

Apenas no ano 2000, perante as evidências de contaminação generalizada e persistente, incompatível com a legislação nacional e Directivas Comunitárias (Directiva 91/676/CEE e Dec-Lei nº 236/98), a CCDR Alentejo/INAG inicia uma rede de monitorização geral, com 9 estações que, posteriormente, é alargada para cerca de 30 estações, com o objectivo de monitorizar especificamente a poluição difusa por nitratos de origem agrícola.

Este assunto será abordado com maior desenvolvimento no capítulo referente às Redes de Monitorização (Capítulo 8).

Em 2004, a área aproximadamente correspondente ao Sistema Aquífero dos Gabros de Beja é declarada Zona Vulnerável nº6 (Portaria nº 1100/2004, de 3 de Setembro) e objecto de um programa de acção entre o Ministério da Agricultura e os agricultores no

sentido da redução das cargas fertilizantes azotadas.

A qualidade da água subterrânea no sector em estudo foi objecto de caracterização físico-química e da aptidão para consumo humano e uso agrícola em Paralta *et al.* (2000c), Paralta (2001), Paralta & Ribeiro (2003) e Paralta *et al.* (2008a).

Apresentam-se os resultados e conclusões obtidos da monitorização periódica do teor em nitratos em dezenas de captações, entre 1997 e 2000, e das campanhas de amostragem físico-química de Abril de 1998 (23 amostras) e de Dezembro de 2004 (16 amostras).

3.2.6.1. Monitorização da Contaminação por Nitratos (1997-2000)

Entre Julho de 1997 e Julho de 2000 realizaram-se 24 campanhas de amostragem de águas totalizando 1096 medições da concentração em nitratos em furos, poços e nascentes.

As medições foram efectuadas com aparelho portátil RQFlex2 Merck® com intervalo de detecção entre 5 e 225 mg NO₃/L e precisão de ±5%.

Verificou-se uma grande dispersão de valores em torno das classes modais, em que as mais frequentes são a 50-60 e 70-80 mg NO₃/L. A mediana relativa a 3 anos de monitorização situava-se entre 53 e 86 mg NO₃/L e os valores máximos entre 126 e 225 mg NO₃/L (limite máximo de detecção).

Observa-se claramente a ocorrência de valores extremos anómalos que representam casos pontuais de contaminação sem significado regional. O coeficiente de variação situava-se entre 37 e 63%.

A evolução sazonal dos teores em nitrato na água subterrânea durante o período em que decorreu a monitorização não evidencia tendências claras, embora se possam observar valores médios mais elevados entre Março e Junho de 1998 e entre Março e Julho de 2000, ou seja, no final do Inverno, que corresponde ao final da época de recarga (Fig. 3.16).

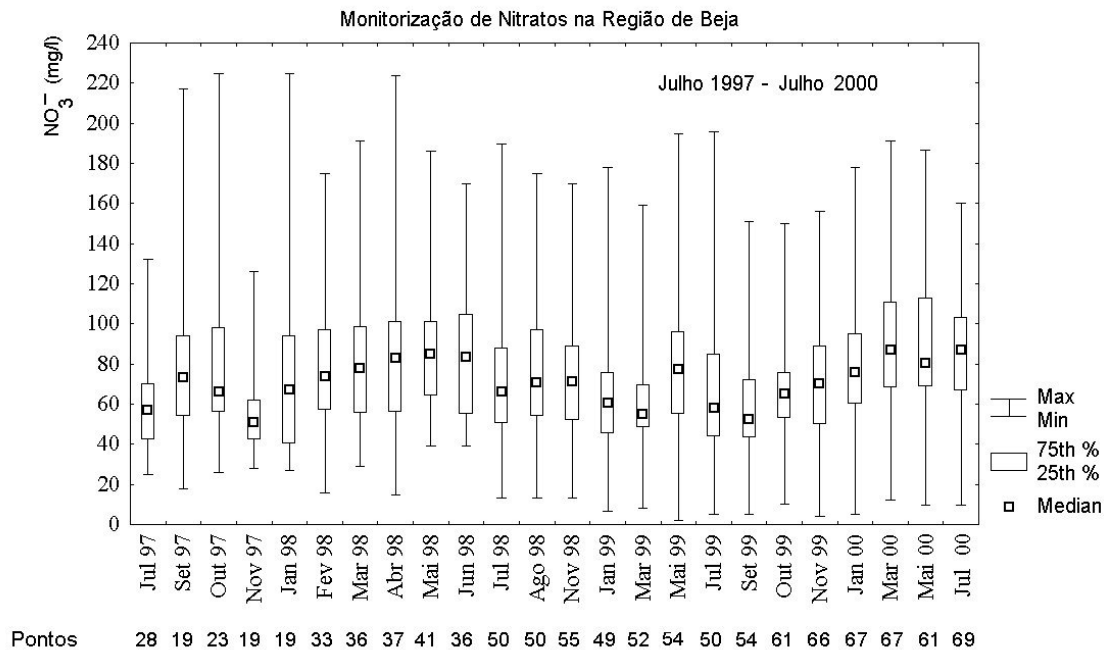


Figura 3.16- Principais estatísticos e características das campanhas de monitorização realizadas na região de Beja durante 3 anos (Paralta, 2001).

O conteúdo em nitratos na água subterrânea da região de Beja está intimamente ligado às práticas agrícolas, ao ano hidrológico e aos tipos de cultura praticados, sendo possível constatar grandes variações sazonais deste elemento.

Verificou-se uma tendência generalizada de subida do teor em nitratos entre Novembro de 1997 e Abril de 1998, Março e Maio de 1999 e entre Setembro de 1999 e Março de 2000.

A tendência generalizada de descida da concentração em nitratos relativamente às medições anteriores, foi observada entre Novembro de 1998 e Março de 1999 e entre Maio e Setembro de 1999.

Os resultados obtidos foram apresentados sob a forma de mapas de risco ou de iso-probabilidades de ultrapassar o valor paramétrico de 50 mg/L NO_3^- , após análise variográfica e krigagem da indicatriz.

A figura 3.17 ilustra os mapas de risco sazonais para a área de estudo no ano hidrológico de 1998/1999 (Paralta, 2001; Paralta & Ribeiro, 2003).

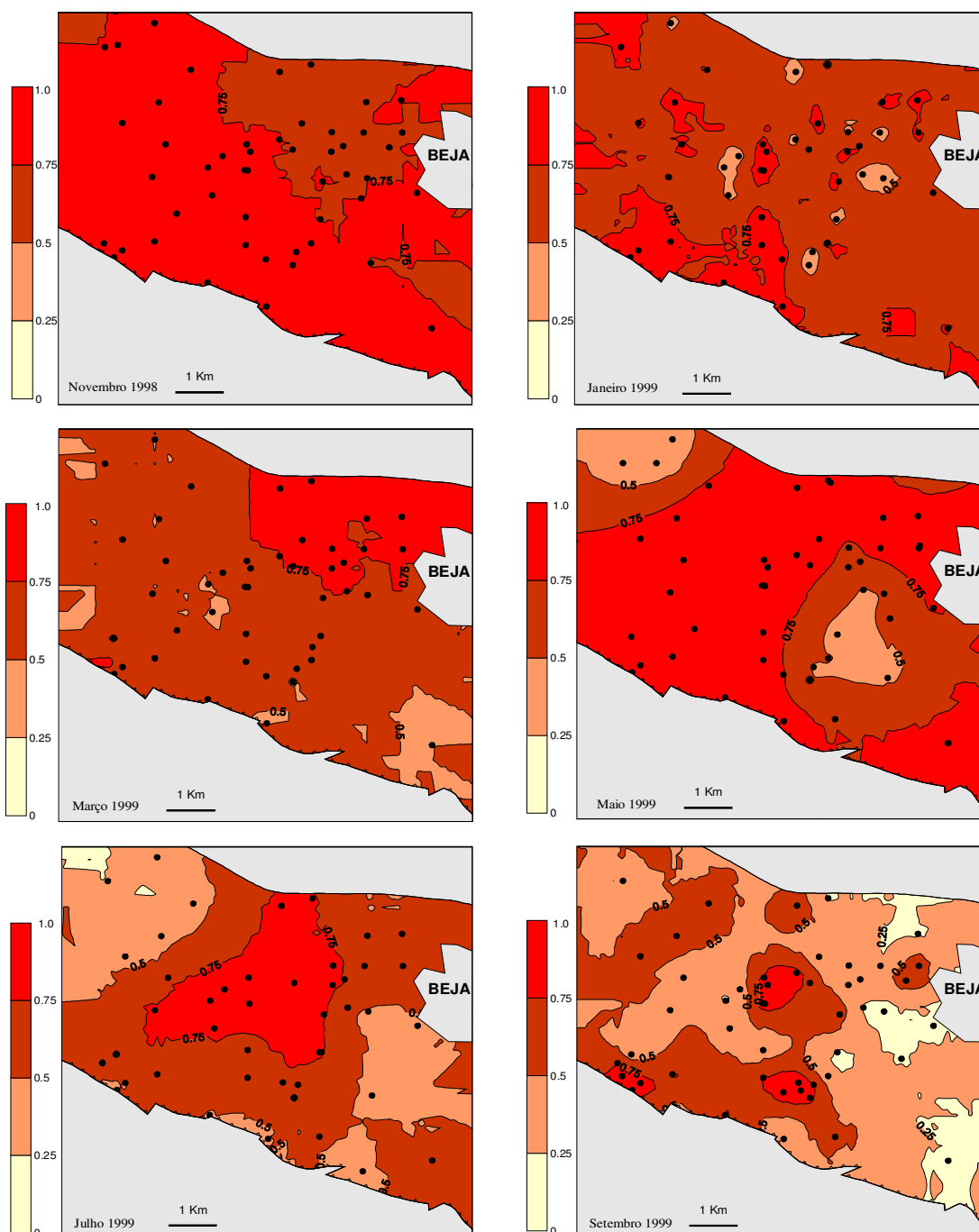


Figura 3.17- Mapas de risco.Iso-probabilidades das concentrações em nitrato excederem 50 mg/L NO₃ (Adaptado de Paralta, 2001).

3.2.6.2. Amostragem de Águas Subterrâneas (Abril de 1998)

Durante o mês de Abril de 1998 realizou-se um estudo mais pormenorizado sobre uma selecção de 23 amostras de água subterrânea (Fig. 3.18), que foram objecto de análise físico-química no laboratório da ex-DRAOT Alentejo, em Santo André, e que incluem elementos do grupo dos metais pesados. Os procedimentos analíticos basearam-se nos métodos de titulação, cromatografia iónica e clorimetria.

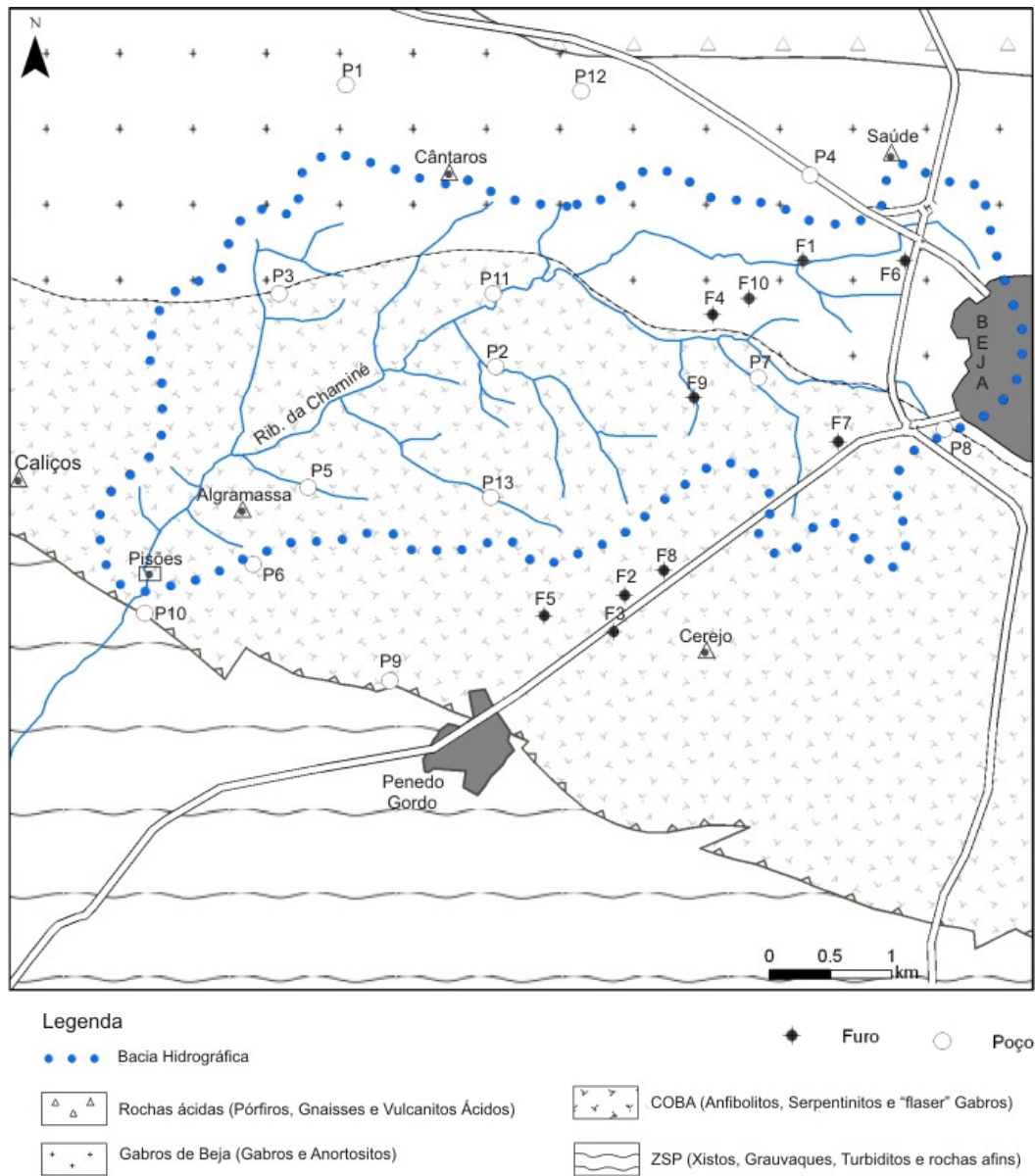


Figura 3.18- Carta geológica esquemática e localização dos pontos de água com colheitas de Abril de 1998.

As amostras são provenientes de 10 furos e 13 poços com profundidades que variam entre os 5 e 37 metros, sendo sete amostras do CIB, maioritariamente gabróico e 16 amostras do COBA, essencialmente diorítico. Os resultados das análises apresentam-se nos quadros 3.11 e 3.12 e a matriz de correlação e resultados estatísticos sumários nos quadros 3.13 e 3.14.

Do conjunto das amostras relativas a Abril de 1998 dosearam-se teores em metais em 11 colheitas, não tendo sido detectadas concentrações perigosas de elementos metálicos. O Níquel e o Crómio encontravam-se abaixo dos limites de detecção, respectivamente 1,55 µg/L e 0,55 µg/L (Quadro 3.12).

Quadro 3.11- Parâmetros físico-químicos (Abril de 1998).

Ref.	pH	CE (uS/cm)	DT (mg/l)	ST (mg/l)	Cl (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)
F1	7,5	685	440,0	350,3	78,0	247,0	98,3	73,0	36,5	95,3	52,0	0,15	40,8
F2	7,5	494	301,0	235,2	23,0	234,0	40,9	56,0	34,8	71,8	35,5	0,04	33,3
F3	7,5	579	276,0	347,5	26,0	211,0	44,4	47,0	35,3	61,5	33,3	0,18	37,8
F4	7,5	914	465,0	649,0	88,0	226,0	123,2	87,0	32,9	120,5	49,0	0,03	40,3
F5	7,4	862	422,0	701,0	44,0	246,0	146,5	76,0	40,1	111,8	44,5	0,05	45,8
F6	7,6	868	505,0	398,0	153,0	289,0	98,2	76,0	48,3	116,5	57,0	1,61	69,3
F7	7,7	620	278,0	427,0	19,0	200,0	48,3	50,0	34,8	74,0	29,0	0,01	22,3
F8	7,6	625	301,0	410,0	27,0	217,0	48,8	55,0	33,4	73,5	36,0	0,01	26,8
F9	7,8	573	245,0	371,2	15,0	212,0	38,9	27,0	38,8	58,0	29,5	0,14	25,3
F10	7,8	737	331,0	525,0	43,0	199,0	72,1	49,0	33,5	73,8	40,8	0,05	27,8
P1	7,4	663	298,0	482,0	21,0	214,0	48,2	64,0	30,3	71,0	32,8	0,12	44,5
P2	7,5	680	303,0	507,0	21,0	230,0	69,2	51,0	31,3	80,8	33,3	0,02	36,5
P3	7,7	1020	423,0	747,0	107,0	178,0	154,5	65,0	32,0	120,5	39,5	0,10	49,3
P4	8,5	546	340,0	246,2	45,0	207,0	85,1	55,0	22,7	76,0	43,0	0,92	34,3
P5	7,6	741	346,0	559,0	33,0	217,0	91,5	76,0	37,8	94,8	34,5	0,11	41,8
P6	7,7	581	388,0	310,3	40,0	309,0	85,9	70,0	41,9	83,5	43,3	0,12	71,5
P7	7,6	603	271,0	393,0	22,0	207,0	41,8	97,0	30,4	62,8	34,5	0,12	29,3
P8	7,3	1058	515,0	718,0	136,0	286,0	58,7	65,0	39,7	130,8	53,0	0,52	36,0
P9	7,5	692	317,0	527,0	20,0	215,0	95,6	43,0	31,3	81,3	32,5	0,10	34,3
P10	7,5	675	437,0	408,4	53,0	274,0	158,3	74,0	30,0	136,5	33,3	16,25	61,0
P11	7,6	938	397,0	804,0	46,0	271,0	101,3	81,0	32,1	93,8	46,0	0,01	53,3
P12	7,5	593	410,0	282,8	56,0	257,0	65,7	81,0	31,5	91,5	47,5	0,07	42,0
P13	7,7	648	300,0	483,0	13,0	276,0	63,1	41,0	33,1	71,5	34,8	0,08	50,5

Bicarbonato e Dureza em mg/l de CaCO₃

A maioria das origens de água apresenta teores em nitratos acima de 50 mg/L, embora alguns dos valores acima de 100 mg/L sejam devidos a factores locais e domésticos como hortas e proximidade de efluentes.

Quadro 3.12- Conteúdo em elementos metálicos (Abril de 1998).

Ref.	Níquel (µg/l)	Crómio (µg/l)	Ferro (µg/l)	Mangânes (µg/l)	Chumbo (µg/l)	Alumínio (µg/l)
F1	< 1,55	< 0,55	30	< 2,15	< 1,29	< 0,84
F3	< 1,55	< 0,55	50	2,30	< 1,29	2,56
F10	< 1,55	< 0,55	130	24,83	2,41	7,79
P3	< 1,55	< 0,55	50	< 2,15	< 1,29	5,16
P6	< 1,55	< 0,55	60	3,69	2,13	1,18
P7	< 1,55	< 0,55	30	3,96	< 1,29	1,35
P8	< 1,55	< 0,55	60	2,97	< 1,29	2,38
P9	< 1,55	< 0,55	60	< 2,15	2,65	2,37
P10	< 1,55	< 0,55	80	4,08	1,60	4,72
P11	< 1,55	< 0,55	70	< 2,15	< 1,29	< 0,84
P13	< 1,55	< 0,55	80	8,06	< 1,29	7,37

Quadro 3.13- Matriz de correlação de parâmetros físico-químicos (Abril de 1998).

pH	1												
CE	-0,32	1											
DT	-0,26	0,72	1										
ST	-0,34	0,88	0,38	1									
Cl	-0,15	0,73	0,89	0,32	1								
HCO ₃	-0,28	0,16	0,56	-0,02	0,35	1							
NO ₃	-0,05	0,56	0,65	0,48	0,43	0,16	1						
SO ₄	-0,28	0,36	0,57	0,21	0,41	0,28	0,40	1					
SiO ₂	-0,39	0,28	0,37	0,08	0,44	0,49	0,02	0,06	1				
Ca	-0,32	0,75	0,91	0,51	0,77	0,41	0,78	0,51	0,24	1			
Mg	-0,09	0,55	0,86	0,20	0,82	0,53	0,34	0,53	0,39	0,58	1		
K	-0,07	-0,03	0,25	-0,11	0,09	0,27	0,46	0,15	-0,15	0,47	-0,12	1	
Na	-0,13	0,28	0,58	0,10	0,42	0,72	0,55	0,40	0,38	0,51	0,43	0,36	1
	pH	CE	DT	ST	Cl	HCO ₃	NO ₃	SO ₄	SiO ₂	Ca	Mg	K	Na

A maioria das amostras apresenta águas mediantemente mineralizadas, duras e de reacção ligeiramente alcalina. Os elementos que mais contribuem para a mineralização da água são o bicarbonato, o cloreto, o cálcio, o magnésio e o nitrato.

Quadro 3.14- Estatística sumária (Abril de 1998).

		Min	Med	Máx	n
pH		7,30	7,60	8,50	23
CE	(uS/cm)	494,00	675,00	1058,00	23
DT	(mg/l)	245,00	340,00	515,00	23
ST	(mg/l)	235,20	427,00	804,00	23
Cl	(mg/l)	13,00	40,00	153,00	23
HCO₃	(mg/l)	178,00	226,00	309,00	23
NO₃	(mg/l)	38,90	72,10	158,30	23
SO₄	(mg/l)	27,00	65,00	97,00	23
SiO₂	(mg/l)	22,72	33,38	48,31	23
Ca	(mg/l)	58,00	81,25	136,50	23
Mg	(mg/l)	29,00	36,00	57,00	23
K	(mg/l)	0,01	0,10	16,25	23
Na	(mg/l)	22,25	40,25	71,50	23
Ni	(µg/l)	< 1,55	< 1,55	< 1,55	11
Cr	(µg/l)	< 0,55	< 0,55	< 0,55	11
Fe	(µg/l)	30,00	60,00	130,00	11
Mn	(µg/l)	< 2,15	2,97	24,83	11
Pb	(µg/l)	< 1,29	< 1,29	2,65	11
Al	(µg/l)	< 0,84	2,38	7,79	11

A fácies hidroquímica é o resultado do compromisso entre as diferentes fases presentes na solução, em especial das relações iónicas que se estabelecem entre a fase sólida (mineral) e a água. As fácies hidroquímicas predominantes são bicarbonatada cálcica e bicarbonatada calco-magnésiana, como se pode observar da projecção das 23 amostras de Abril de 1998 em diagrama de Piper (Fig. 3.19).

Os processos hidrogeoquímicos de que depende a composição da água subterrânea relacionam-se com a alteração química dos silicatos presentes nas rochas básicas, de que resulta a formação de minerais argilosos. As plagioclases cálcicas e os minerais ferromagnésianos, do grupo das piroxenas e das anfíbulas, fornecem Ca²⁺ e Mg²⁺ à solução.

Como se referiu anteriormente, o principal processo hidrogeoquímico responsável pela fácies hidroquímica da água da região de Beja é a dissolução incongruente das plagioclases cálcicas.

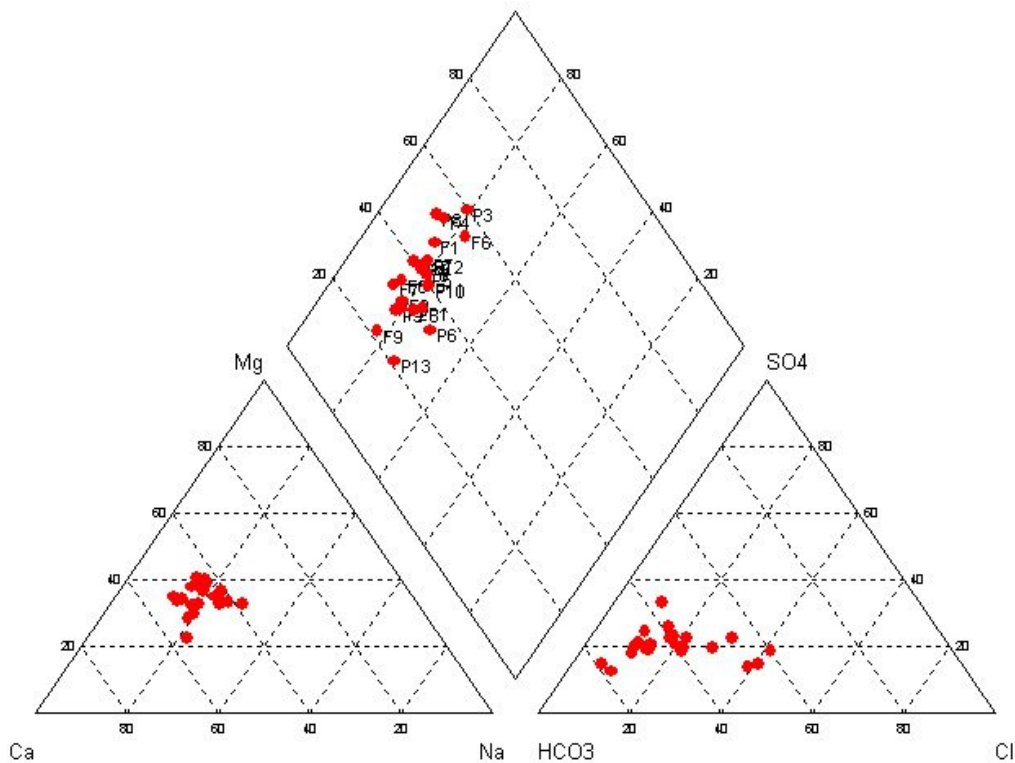


Figura 3.19- Diagrama de Piper (Abril 1998).

Os outros processos que influenciam a composição da água são o uso excessivo de compostos azotados (no mínimo 100 kg/ha/ano de Azoto para culturas cerealíferas) e a rega com água subterrânea, acompanhada por evapotranspiração acentuada (“reciclagem cíclica”).

Como foi já abordado por Almeida & Silva (1987) e Stigter *et al.*(1998), relativamente à Campina de Faro, o uso combinado de fertilizantes azotados e regadio em situações de clima semi-árido podem contribuir para a degradação da qualidade da água subterrânea.

Um exemplo de modelação hidrogeoquímica dos fenómenos que influenciam a composição das águas subterrâneas da região de Beja, a partir do software PHREEQC (Parkhurst, 1995), foi apresentado em Paralta *et al.* (2000c).

Concluiu-se, que o principal factor natural que concorre para as características hidroquímicas das águas da região de Beja é a dissolução de minerais do grupo das plagioclases cálcicas responsáveis pela fácies bicarbonatada cálcica. A rega com água

subterrânea acompanhada por evapotranspiração (“reciclagem cíclica”) pode induzir um efeito de reconcentração de sais na água de retorno ao aquífero. A evapotranspiração de águas sobresaturadas em cálcio provoca precipitação de calcite e fenômenos de troca catiónica (Paralta *et al.*,2000c).

O estado de equilíbrio hidroquímico, representado pelo Índice de Saturação (IS) dos minerais do sistema carbonatado (calcite, dolomite, gesso), a Taxa de Adsorção de Sódio (SAR), e os índices Na/Cl, Ca/Mg e Ca/HCO₃ obtidos a partir do programa PHREEQC estão representados no Quadro 3.15.

Quadro 3.15- Índices hidrogeoquímicos (Abril 1998).

Ref.	Grupo Conduct.	Fácies	SAR	Log IS Calcite	Log IS Dolomite	Log IS Gesso	rNa/rCl	rCa/rMg	rCa/rHCO ₃
F1	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.85	0.19	0.37	-1.71	0.81	1.11	1.18
F2	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.82	0.08	0.10	-1.87	2.23	1.22	0.93
F3	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.98	-0.02	-0.06	-2.00	2.24	1.12	0.89
F4	C3	HCO ₃ Ca Mg	0.80	0.25	0.34	-1.56	0.71	1.49	1.63
F5	C3	HCO ₃ Ca Mg	0.95	0.15	0.15	-1.63	1.60	1.52	1.38
F6	C3	HCO ₃ Cl Ca Mg	1.34	0.43	0.79	-1.65	0.70	1.24	1.23
F7	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.57	0.25	0.33	-1.89	1.81	1.54	1.13
F8	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.65	0.11	0.08	-1.86	1.53	1.24	1.03
F9	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.68	0.32	0.61	-2.24	2.60	1.19	0.83
F10	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.66	0.33	0.65	-1.93	1.00	1.10	1.13
P1	C2	HCO ₃ Ca Mg	1.12	-0.10	-0.32	-1.81	3.27	1.31	1.01
P2	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.88	0.10	0.01	-1.86	2.68	1.47	1.07
P3	C3	HCO ₃ Ca Mg	1.01	0.33	0.39	-1.66	0.71	1.85	2.06
P4	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.80	1.02	2.00	-1.88	1.17	1.07	1.12
P5	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.95	0.23	0.23	-1.65	1.95	1.66	1.33
P6	C2	HCO ₃ Ca Mg	1.62	0.42	0.76	-1.76	2.76	1.17	0.82
P7	C2	HCO ₃ SO ₄ Ca Mg	0.76	0.04	0.03	-1.69	2.05	1.10	0.92
P8	C3	HCO ₃ Cl Ca Mg	0.68	0.14	0.09	-1.65	0.41	1.49	1.39
P9	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.83	0.07	-0.04	-1.93	2.64	1.51	1.15
P10	C2	HCO ₃ Ca Mg Na	1.24	0.36	0.31	-1.56	1.78	2.49	1.52
P11	C3	HCO ₃ Ca Mg	1.15	0.30	0.51	-1.66	1.79	1.23	1.05
P12	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.91	0.17	0.26	-1.66	1.16	1.17	1.09
P13	C2	HCO ₃ Ca Mg Na	1.25	0.33	0.56	-2.01	5.99	1.25	0.79

O Índice de Saturação, IS, exprime o estado de equilíbrio da água relativamente a um mineral. Se a água está em equilíbrio em relação aos constituintes do mineral então $IS \cong 1$ ou seja $-0.1 < \log IS < 0.1$. Se $\log IS < 0.1$ a água está subsaturada e portanto com tendência para fenómenos de dissolução. Em águas sobresaturadas em determinados constituintes o $IS > 1$ ($\log IS > 0.1$) e logo predomina a tendência para atingir o equilíbrio por precipitação do mineral cujas espécies se encontram em excesso.

Os fenómenos de solubilização e precipitação dependem em grande parte de factores físicos como a temperatura, pH, e pressão atmosférica (pressão parcial de CO_2) bem como da acção isolada ou conjunta de fenómenos modificadores do equilíbrio químico como alteração da concentração da solução e do efeito do ião comum.

O ratio hidroquímicos (em meq/l), de certos elementos químicos podem fornecer indicações importantes sobre a natureza da rocha aquífera, localização das zonas de recarga, direcção de fluxo subterrâneo, tempo de contacto de água com o terreno, existência de fenómenos modificadores e características específicas da água. Estas razões podem funcionar como verdadeiros indicadores químicos, desde que as concentrações não sejam muito elevadas (Castany, 1975).

Das sete amostras dos gabros, seis apresentam fácies bicarbonatada calco-magnésiana e estão sobresaturadas em calcite e dolomite.

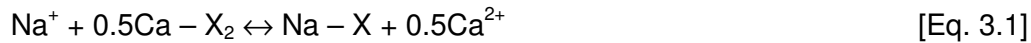
Das 16 amostras provenientes do COBA, 11 estão sobresaturadas em calcite (69%) e nove em dolomite (56%). A maioria das amostras apresenta fácies bicarbonatada calco-magnésiana (75%).

No conjunto da amostragem, verificou-se não haver diferença hidroquímica em função da origem da água situar-se quer nos gabros quer nos dioritos. No total das 23 amostras 17 estão sobresaturadas em calcite (74%). A fácies predominante é bicarbonatada calco-magnésiana.

O ratio rCa/rMg depende em grande parte da duração do contacto da água com o terreno. Nas rochas carbonatadas esta razão é, geralmente, superior à unidade. Valores próximos da unidade apontam, normalmente, para a circulação em formações dolomíticas ou com serpentina ou ainda para a existência de calcites magnésianas. Valores inferiores à unidade sugerem circulação em rochas básicas (silicatos de magnésio). A precipitação de $CaCO_3$ podem induzir uma diminuição enganadora da relação rCa/rMg sem relação com os

terrenos atravessados

Em situações de evapotranspiração acentuada da água de rega ocorrem fenómenos de troca iónica que promovem a precipitação de calcite, segundo as equações (Appelo & Postma, 1993):



com

$$K = \frac{[\text{Na} - \text{X}][\text{Ca}^{2+}]^{0.5}}{[\text{Ca} - \text{X}_2][\text{Na}^+]} \quad [\text{Eq. 3.2}]$$

A Taxa de Adsorção de Sódio (SAR) é calculada por:

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{1}{2}([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])}} \quad [\text{Eq. 3.3}]$$

sendo as espécies químicas medidas em meq/L.

A aptidão da água para uso agrícola (USSLS, Norma Riverside, 1953) corresponde maioritariamente à classe C₂S₁, podendo atingir a classe C₃S₁. O perigo de alcalinização dos solos é baixo, mas o risco de salinização é médio a elevado, não sendo de aconselhar o regadio em culturas sensíveis e/ou solos de reduzida permeabilidade.

Os resultados da especiação hidrogeoquímica das 23 amostras da campanha de Abril de 1998, utilizando o programa PHREEQC, encontram-se listadas no Anexo I.

3.2.6.3. Amostragem de Águas Subterrâneas (Dezembro de 2004)

Durante o mês de Dezembro de 2004 procedeu-se à colheita de 15 amostras de água subterrânea de diferentes origens para caracterização físico-química e isotópica e de 1 amostra do efluente da ETAR de Beja, que descarrega na Ribeira da Chaminé que atravessa a área sob investigação.

Colheram-se 15 amostras de água subterrânea, sendo quatro amostras do CIB e 11 amostras do COBA. As análises químicas realizaram-se no laboratório do ex-IGM, em Alfragide, pelos métodos de titulação, cromatografia iónica e clorimetria.

A distribuição espacial da amostragem na região rural envolvente de Beja está esquematizada na figura 3.20.

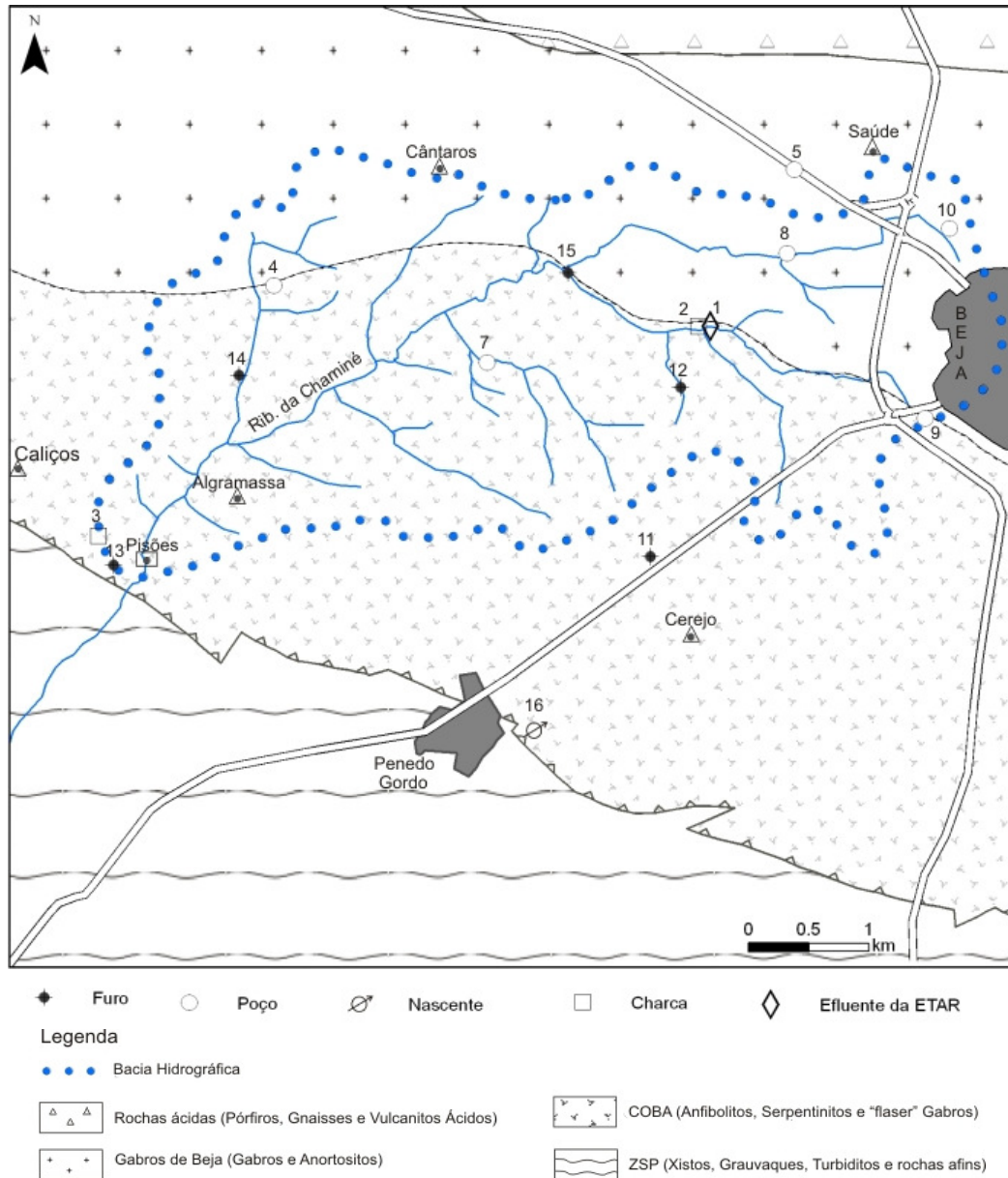


Figura 3.20- Carta geológica esquemática e localização dos pontos de água com colheitas de Dezembro de 2004.

Uma amostra foi obtida no efluente da ETAR de Beja (amostra nº1), 9 amostras foram obtidas em poços até 10 m de profundidade (amostras nº 2 a 10), 5 amostras são provenientes de furos com profundidades entre 30 a 40 m (amostras nº 11 a 15) e uma amostra obtida em nascente (amostra nº 16).

Verifica-se que as águas subterrâneas são mediamente mineralizadas, com condutividade eléctrica (CE) entre 600 e 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Com excepção da amostra nº 10, que não é representativa do aquífero, a presença de nitratos na água subterrânea situa-se entre 19 e 66 mg NO_3/L , com valores mais frequentes entre 35 e 60 mg NO_3/L .

A amostra do efluente da ETAR (amostra nº 1) apresenta a mineralização mais elevada (CE=2370 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e o mais baixo teor em NO_3 (inferior a 2 mg/L), devido ao sistema de tratamento terciário por macrófitas.

Os resultados obtidos na campanha de amostragem de Dezembro de 2004 estão representados no Quadro 3.16.

Quadro 3.16- Parâmetros físico-químicos (Dezembro de 2004).

Ref.	Ponto de Água	pH *	CE * ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temp* (°C)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	K (mg/L)	HCO_3 (mg/L)	SO_4 (mg/L)	Cl (mg/L)	NO_3 (mg/L)	SiO_2 (mg/L)
1	Efluente	7.48	2370	9.5	92.00	238.0	35.00	19.90	428.0	87.99	509.0	1.28	18.80
2	Poço	8.07	1295	13.7	101.00	51.0	60.00	0.32	267.5	69.48	251.0	38.97	28.85
3	Poço	8.55	618	11.4	28.20	37.5	33.25	0.06	223.0	82.30	45.0	37.78	30.28
4	Poço	7.97	726	14.3	76.00	38.0	18.75	0.08	241.5	83.66	38.0	61.73	27.93
5	Poço	8.24	796	9.1	63.00	41.0	35.50	1.19	275.0	86.85	88.0	18.91	28.78
6	Poço	7.63	695	15.4	87.50	12.0	23.25	0.14	226.0	44.42	37.0	66.30	34.29
7	Poço	7.46	723	12.6	77.75	30.5	24.25	0.05	283.0	78.55	32.0	52.88	34.41
8	Poço	7.40	1054	17.2	100.00	37.5	43.75	0.12	296.0	79.26	119.0	58.06	37.58
9	Poço	7.25	1228	18.5	139.00	34.0	45.75	0.54	329.5	76.98	167.0	53.76	41.22
10	Poço	7.62	371	10.6	45.00	14.0	10.25	3.12	210.0	7.19	27.0	2.66	22.94
11	Furo	7.52	672	12.5	70.75	23.0	26.50	0.20	228.5	81.59	43.0	40.96	30.37
12	Furo	7.51	615	19.3	61.25	22.5	24.00	0.07	267.5	43.14	39.0	40.34	30.09
13	Furo	7.23	796	14.4	74.25	32.5	31.75	2.62	322.0	73.00	49.0	45.92	29.08
14	Furo	7.32	780	17.0	76.50	43.0	24.00	0.08	264.5	79.07	50.0	56.11	34.50
15	Furo	7.53	792	17.1	73.75	29.0	31.50	0.06	239.0	76.03	82.0	41.67	34.15
16	Nascente	7.53	675	18.5	52.50	23.0	41.50	0.06	288.0	37.03	37.0	41.50	38.07

* Parâmetro de campo

As águas são mediamente mineralizadas, duras e de reacção ligeiramente alcalina. Os elementos que mais contribuem para a mineralização da água são o bicarbonato, o cálcio, o magnésio e o cloreto. O Quadro 3.17 indica a matriz de correlação entre as 14 amostras representativas da água subterrânea (excepção das amostras 1 e 10).

Quadro 3.17- Matriz de correlação de parâmetros físico-químicos (Dezembro de 2004).

	Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄	pH	Cond	K	HCO ₃	NO ₃	SO ₄	SiO ₂
Na	1.000	0.155	0.482	0.599	0.637	0.000	0.567	0.138	0.223	-0.251	0.637	-0.242
Ca		1.000	0.405	0.643	0.117	0.000	0.815	0.055	0.516	0.443	0.117	0.490
Mg			1.000	0.874	-0.004	0.000	0.810	0.102	0.433	-0.300	-0.004	0.255
Cl				1.000	0.182	0.000	0.945	0.039	0.327	-0.150	0.182	0.120
SO ₄					1.000	0.000	0.235	0.173	-0.007	-0.127	1.000	-0.228
pH						1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cond							1.000	0.108	0.515	0.070	0.235	0.305
K								1.000	0.535	-0.270	0.173	-0.296
HCO ₃									1.000	0.005	-0.007	0.432
NO ₃										1.000	-0.127	0.397
SO ₄											1.000	-0.228
SiO ₂												1.000

A fácies hidroquímica predominante é bicarbonatada cálcico-magnésiana, mas ocorrem também fácies bicarbonatada cloretada calco-magnésiana e bicarbonatada sulfatada calco-magnésiana, como se pode observar da projecção das 16 amostras em Diagrama de Piper (Fig.3.21).

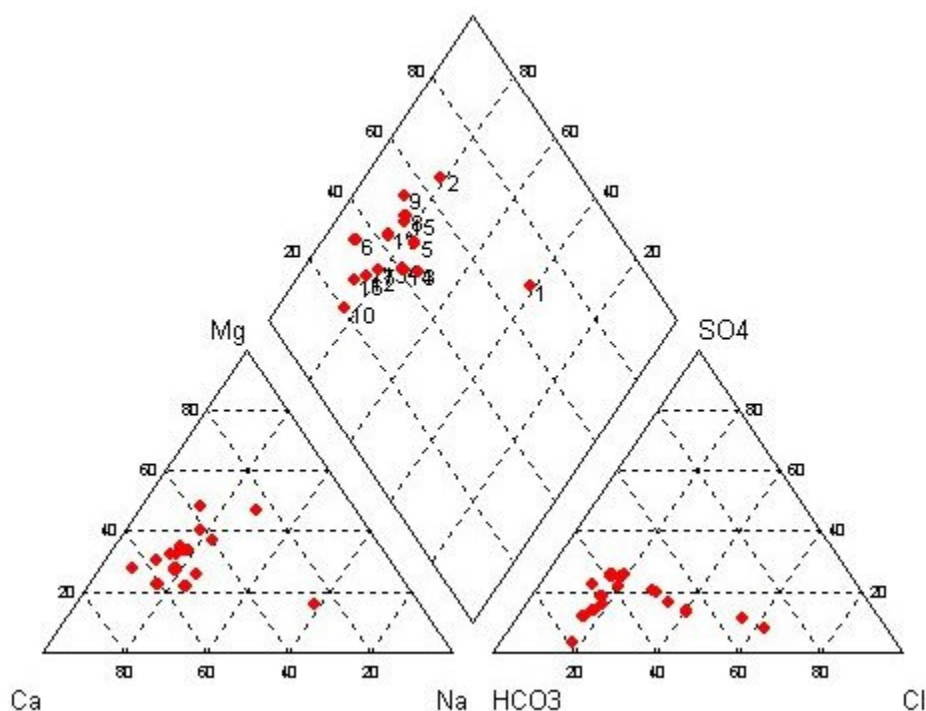


Figura 3.21- Diagrama de Piper (Dezembro de 2004).

A presença das fácies cloretadas e sulfatadas com maior frequência está relacionada com o aumento da proporção relativa de cloreto e sulfato na água subterrânea devido à ausência prolongada de recarga aquífera, dado que o ano hidrológico 2004/2005 foi anormalmente seco sem recarga aquífera relevante.

O estado de equilíbrio hidroquímico representado pela Taxa de Adsorção de Sódio (SAR), e os índices Na/Cl, Ca/Mg e Ca/HCO₃ estão representados no Quadro 3.18.

No conjunto da amostragem, verificou-se que sete amostras estão sobresaturadas em calcite e dolomite (74%).

Relativamente à aptidão para uso agrícola, segundo a classificação USSLS, a maioria das amostras corresponde à classe C₂S₁ e C₃S₁, ou seja, com risco médio a alto de salinização dos solos.

Os resultados obtidos confirmam a caracterização hidroquímica de campanhas anteriores e apontam como principal processo hidrogeoquímico natural, responsável pela fácies da água, a dissolução incongruente das plagioclases cálcicas.

Ao nível antrópico, o uso de fertilizantes azotados e o regadio promovem o aumento de sais de cloretos e nitratos com reflexos na mineralização global da água.

A principal desconformidade da água subterrânea para consumo humano situa-se ao nível dos nitratos que ultrapassam frequentemente o valor paramétrico de 50 mg/L e ao nível dos cloretos e cálcio que, ocasionalmente, ultrapassam os valores máximos recomendados.

Os resultados da especiação hidrogeoquímica das 16 amostras da campanha de Dezembro de 2004, utilizando o programa PHREEQC, encontram-se listadas no Anexo I.

Quadro 3.18- Índices hidrogeoquímicos (Dezembro 2004).

Ref.	Grupo Condução	Fácies	SAR	Log IS Calcite	Log IS Dolomite	Log IS Gesso	rNa/rCl	rCa/rMg	rCa/rHCO ₃
1	C4	Cl HCO ₃ Na Ca	5.36	0.22	0.13	-1.69	0.72	1.59	0.66
2	C3	Cl HCO ₃ Ca Mg	0.99	0.77	1.50	-1.73	0.31	1.02	1.15
3	C2	HCO ₃ SO ₄ Mg Na	1.13	0.63	1.49	-2.07	1.29	0.51	0.37
4	C2	HCO ₃ SO ₄ Ca Na	1.01	0.56	0.71	-1.66	1.54	2.45	0.96
5	C3	HCO ₃ Cl Ca Mg	1.02	0.71	1.28	-1.74	0.72	1.07	0.70
6	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.29	0.27	0.19	-1.87	0.50	2.28	1.18
7	C2	HCO ₃ SO ₄ Ca Mg	0.77	0.08	-0.17	-1.68	1.47	1.94	0.84
8	C3	HCO ₃ Cl Ca Mg	0.79	0.19	0.26	-1.65	0.49	1.38	1.03
9	C3	HCO ₃ Cl Ca Mg	0.64	0.21	0.21	-1.57	0.31	1.84	1.29
10	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.49	-0.07	-0.65	-2.82	0.80	2.66	0.65
11	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.59	0.02	-0.23	-1.69	0.83	1.62	0.75
12	C2	HCO ₃ Ca Mg	0.62	0.13	0.13	-2.02	0.89	1.54	0.70
13	C3	HCO ₃ Ca Mg	0.80	-0.11	-0.39	-1.75	1.02	1.42	0.70
14	C3	HCO ₃ Ca Mg Na	1.10	-0.04	-0.34	-1.70	1.33	1.93	0.88
15	C3	HCO ₃ Cl Ca Mg	0.71	0.09	0.03	-1.73	0.55	1.42	0.94
16	C2	HCO ₃ Mg Ca	0.58	0.10	0.36	-2.18	0.96	0.77	0.56

4. MODELAÇÃO DA RECARGA DO AQUÍFERO

Este Capítulo apresenta uma abordagem inovadora no estudo dos processos de recarga a partir do balanço hídrico sequencial diário.

Refira-se, que, em Portugal, a aplicação de modelos paramétricos de avaliação da recarga com base na flutuação do nível piezométrico foram pioneiros à altura dos trabalhos realizados, como adiante se elucida.

4.1. INTRODUÇÃO

Como já se referiu, designa-se por recarga das águas subterrâneas a quantidade de água que atinge a zona saturada. A recarga pode ser natural (precipitação, lagos, rios, etc) ou induzida pelo homem (barragens, injeção no subsolo, descarga de efluentes, etc).

Neste trabalho aborda-se a recarga associada ao ciclo hidrológico natural, proveniente da precipitação, considerando-a uma recarga directa de carácter difuso (especialmente distribuída).

A recarga aquífera é o principal parâmetro para quantificar o volume de recursos anualmente renováveis por tipologia de aquífero, por conseguinte, disponíveis para utilização humana.

Em Portugal, o balanço hídrico dos principais sistemas aquíferos, em termos globais de recarga e extracções, está referenciado em INAG (2000), que sintetiza a informação académica e sectorial disponível à data do documento.

De facto, o nosso país é extremamente dependente dos recursos hídricos subterrâneos para abastecimento público (62%), indústria (46 %) e agricultura (63%), de acordo com o PNA (INAG, 2001).

A correcta avaliação da recarga aquífera é fundamental no cálculo das disponibilidades hídricas para abastecimento público e agricultura. A recarga tem também implicações no balanço hídrico dos sistemas aquíferos e das bacias hidrográficas, ao nível dos caudais ecológicos, em especial nos aquíferos freáticos pouco profundos, com comportamento sazonal efluente sobre as linhas de água e ribeiras.

A estimação do volume de recursos hídricos subterrâneos anualmente renováveis, tem implicações no planeamento e gestão integrada dos recursos hídricos regionais, especialmente em climas secos, como o do Alentejo, em que a maioria dos concelhos depende dos recursos aquíferos durante o período estival e em épocas de seca prolongada.

Neste contexto, a avaliação da recarga, enquanto parâmetro fundamental da manutenção do balanço hídrico entre as entradas e saídas dos sistemas aquíferos assume grande importância.

Tal facto, está reconhecido na DQA no art.º 4º ponto 1b “ii) Os Estados-Membros protegerão, melhorarão e reconstituirão todas as água subterrâneas, garantirão o equilíbrio entre as captações e as recargas dessas águas com o objectivo de alcançar um bom estado das águas subterrâneas (...) de acordo com o disposto no Anexo V” (...) “o nível da água na massa de águas subterrâneas é tal que os recursos hídricos subterrâneos disponíveis não são ultrapassados pela taxa média anual de captação a longo prazo”.

De acordo com a Directiva, os “recursos disponíveis de águas subterrâneas” são definidos como a “taxa média anual a longo prazo de recarga total da massa de águas subterrâneas, a que se subtrai o caudal anual a longo prazo necessário para alcançar os objectivos de qualidade ecológica das águas de superfície associadas...”.

No contexto nacional de dependência das águas subterrâneas e, no início de um ciclo de alterações climáticas caracterizado por temperaturas médias mais elevadas e diminuição da precipitação média anual, entre 10 a 20% nas regiões setentrionais, será oportuno elaborar estudos e simular cenários sobre o impacte do aquecimento global no escoamento e na recarga dos aquíferos (Nascimento *et al.*, 2005; Veiga da Cunha *et al.*, 2006).

Numa perspectiva qualitativa, ou seja do ponto de vista agro-ambiental, é importante definir a frequência e magnitude dos eventos de recarga em que o potencial de lixiviação de fertilizantes é maior, no sentido de contribuir para uma gestão mais racional dos agro-químicos e estimar o volume de perdas para as águas subterrâneas.

A agricultura teve um profundo impacte nos volumes e qualidade água disponível para recarga dos aquíferos nas últimas décadas. Em muitas áreas, os principais elementos químicos em solução nas águas de percolação que “alimentam” os aquíferos não confinados (livres ou freáticos) estão relacionados directa ou indirectamente com as práticas agrícolas. A irrigação de extensas áreas e a drenagem de outras, alteraram os padrões

naturais de circulação subterrânea. A contaminação agrícola das águas de percolação resulta em problemas ecológicos e de saúde pública documentados em todo o mundo (Böhlke, 2002).

O Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (SAGB), constitui um importante reservatório aquífero em rochas básicas, vulnerável à poluição por nitratos de origem agrícola, que normalmente excedem o VMA para consumo humano (50 mg/L), com oscilações sazonais importantes que podem ser relacionadas com as épocas de fertilização e com o decorrer do ano hidrológico, ou seja, com a distribuição da precipitação e, por conseguinte, dos episódios de recarga (Paralta, 2001; Paralta & Ribeiro, 2003, Paralta *et al.*, 2008b).

4.1.1. Métodos de avaliação da recarga

A primeira fase de avaliação da recarga aquífera depende de disponibilidade de informação relativa a diversos parâmetros do sistema, como sejam, dados climáticos, hidrológicos, geomorfológicos, geológicos e também de ocupação do solo, uma vez que, da cobertura vegetal, depende a evapotranspiração, que é um parâmetro fundamental do balanço hídrico.

A informação hidrogeológica pode fornecer elementos para a aplicação de metodologias baseadas em traçadores, análise das flutuações piezométricas e aplicação da Lei de Darcy ao escoamento em meio saturado.

A recarga aquífera pode ser abordada sob várias metodologias:

I) Métodos Directos

- Balanço hídrico (formulação empírica);
- Modelos Físicos (balanço entre águas subterrâneas e superficiais);
- Modelos de circulação da zona vadosa (modelos determinísticos);
- Traçadores (químicos, bacteriológicos, orgânicos e isotópicos).

II) Métodos Indirectos (zona saturada)

- Oscilação Piezométrica;
- Lei Darcy.

Os métodos directos descrevem a recarga como um mecanismo de percolação da água desde o solo até ao aquífero, entrando com parâmetros como a variação de humidade no solo, evapotranspiração (ET), caudal de escoamento superficial, etc., para obter uma estimativa da recarga.

Os métodos indirectos utilizam informação piezométrica como indicadores da recarga efectiva, ou seja, sempre que há variações positivas do nível piezométrico estamos perante um episódio de recarga possível de quantificar, desde que se conheçam alguns parâmetros básicos do sistema hidrogeológico, como o coeficiente de armazenamento (S), o coeficiente de recessão CR (período de tempo entre o episódio de precipitação e a resposta do aquífero), a condutividade hidráulica (K), etc.

Recentemente, têm sido aplicadas com sucesso técnicas de Detecção Remota baseadas em micro-ondas para obter informação multitemporal sobre humidade do solo, posteriormente integrada nos modelos de balanço hídrico, obtendo-se desta forma uma estimativa da recarga (Gouweleeuw, 2000).

Estão referenciados na bibliografia inúmeros modelos matemáticos com aplicação no cálculo da recarga e modelação de fluxo e transporte de massa no solo e zona vadosa.

Segundo Lerner *et al.* (1990), a metodologia para cálculo da recarga deverá começar por uma conceptualização bem definida dos processos de recarga, utilizando mais do que uma técnica para verificar os resultados, devendo a estimativa ser vista como um processo iterativo e não um valor definitivo.

Em Portugal estão referenciados inúmeros estudos que incluem estimativa da recarga aquífera utilizando balanços hídricos sequenciais mensais e diários, traçadores químicos (cloretos), análise de hidrogramas, caudais de nascentes, calibração de modelos numéricos de escoamento, etc.

A utilização de balanços hídricos sequenciais mensais para o cálculo dos excedentes hídricos em relação à precipitação e à evapotranspiração teve um grande desenvolvimento após Almeida (1979).

Refiram-se a título de exemplo os trabalhos de Silva (1984); Lopo Mendonça (1990); Marques da Silva (1990); Vieira da Silva (1991); Cupeto (1991); Monteiro (1993, 2001); Reis (1993); Paralta (1995; 2001) e Monteiro (2001).

Refiram-se outros estudos baseados na decomposição de hidrogramas (Delegado Rodrigues, 1987; Abrunhosa, 1988; Simões, 1998, Oliveira *et al*, 1997b; Fernandes, 2001 e Oliveira 2006), caudais de nascentes cársicas (Alves, 1995) e na calibração de modelos numéricos de escoamento subterrâneo (Lopo Mendonça, 1990; Duque, 2005; Marques da Costa, 2008).

Relativamente a métodos de avaliação da recarga baseados na utilização do ião cloreto refiram-se a título de exemplo os trabalhos de Almeida (1985), Marques da Silva (1990), Cupeto (1991), Vieira da Silva (1991), Monteiro (1993, 2001), Paralta (2001) e Paralta *et al.* (2003).

Relativamente a estudos específicos sobre recarga aquífera a partir de balanço hídrico sequencial diário e decomposição de hidrogramas recomenda-se a consulta do trabalho de Oliveira (2006).

Neste trabalho será apresentada uma parametrização da recarga aquífera do aquífero livre dos Gabros de Beja a partir do modelo EARTH (Van der Lee & Gehrels, 1990).

A abordagem da recarga aquífera utilizando o modelo EARTH foi aplicada pela primeira vez em casos de estudo portugueses por Paralta *et al.* (2003, 2006b, 2008b), Marques da Costa (2008) e Francés (2008).

O modelo aplicado é semi-empírico e unidimensional e permite modelar o transporte de humidade no solo e na zona vadosa, conhecidos alguns parâmetros básicos do sistema hidrogeológico, tais como a capacidade de campo, a humidade do solo, o coeficiente de armazenamento, condutividade hidráulica, etc.

Paralelamente aos trabalhos de modelação da recarga, procedeu-se à caracterização hidráulica dos solos dos dois casos de estudo, para estimação dos parâmetros de entrada do modelo, cujos resultados estão disponíveis nos respectivos capítulos.

Seguidamente, apresenta-se a formulação teórica dos principais parâmetros dos solos com relevância para o modelo EARTH e das equações associadas aos diferentes módulos do modelo.

4.1.2. Propriedades hidráulicas dos terrenos

Os solos superficiais, a zona vadosa e o meio saturado (aquífero) possuem propriedades texturais que influenciam o movimento da água e dos solutos.

A composição geoquímica das rochas, o grau de meteorização e a proporção de matéria orgânica, ar e água, conjugam-se para definir as características texturais dominantes que irão influenciar os processos de recarga aquífera.

Deve considerar-se igualmente, no caso de rochas, a intensidade e densidade da fracturação e, no caso dos solos, a existência de macroporos, fendas de dessecação nas argilas e canais preferenciais de génese biológica.

A textura pode ser caracterizada pela curva granulométrica, que traduz a percentagem, em peso, dos grãos cujo diâmetro é inferior a um dado valor.

O diagrama da figura 4.1 reflecte a classificação do solo do departamento de Agricultura dos E.U.A. (adaptado de Costa, 1979).

Os vazios do solo correspondem ao espaço intergranular que pode estar ocupado por água ou ar. Podem definir-se os seguintes parâmetros:

$$\text{índice de vazios: } e = V_p/V_g$$

$$\text{porosidade: } n = V_p/V_t$$

em que V_p é o volume dos poros (vazios), V_g é o volume dos grãos e V_t o volume total da amostra ($V_t = V_p + V_g$).

Verificam-se as seguintes relações:

$$e = \frac{n}{1-n}; \quad \text{onde} \quad n = \frac{e}{1+e} \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

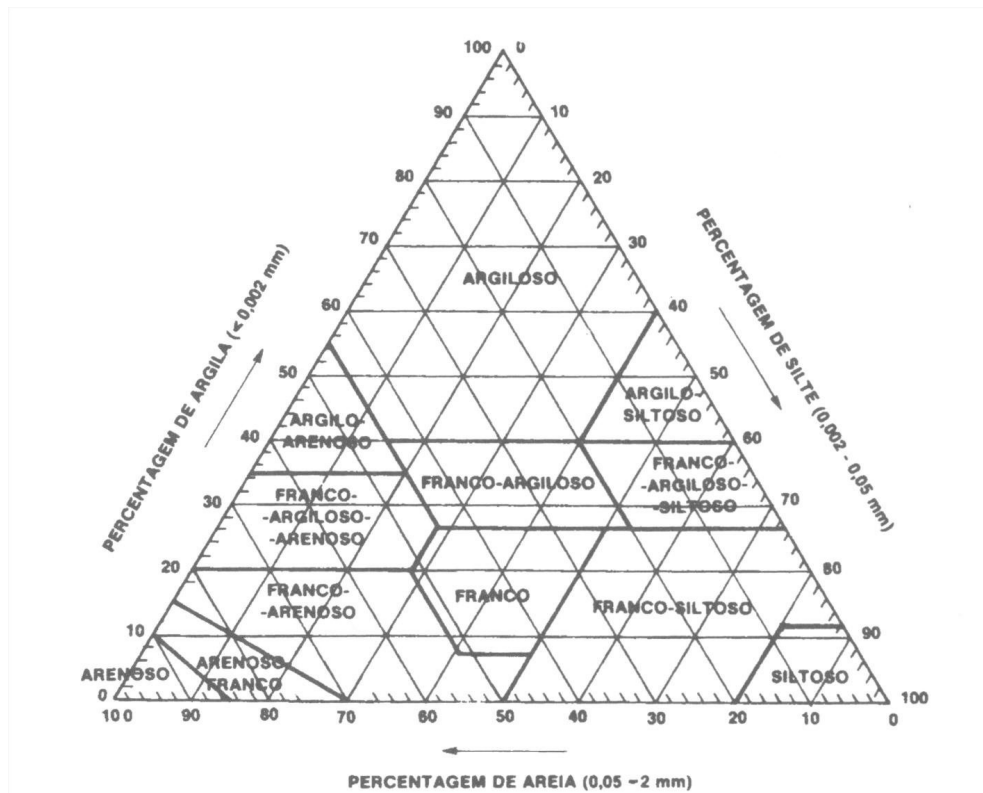


Figura 4.1– Diagrama triangular para classificação textural de solos (adaptado de Costa, 1979).

A porosidade efectiva ou cedência específica, n_e é a relação entre o volume de vazios do solo, ocupáveis pela água que circula por acção da gravidade, V_c e o volume total do solo, V_t , ou seja $n_e = V_c/V_t$. Mede, portanto, a percentagem de volume de um solo disponível para armazenamento temporário de água.

O Quadro 4.1 indica os valores de porosidade para alguns solos e rochas (Lencastre & Franco, 2006).

Designa-se por capacidade de campo ou retenção específica, n_r a relação entre o volume de vazios do solo ocupados pela água que fica retida contra a acção da gravidade, V_r , e o volume total de solo, V_t , ou seja, $n_r = V_r/V_t$.

Nas condições da capacidade de campo, a tensão da água no solo varia entre 0,1 e 0,3 atmosferas. O coeficiente de emurchecimento, n_0 , corresponde à água retida nos poros do solo que as plantas não conseguem extrair, enquanto a capacidade utilizável, n_u é a diferença para a capacidade de campo, ou seja, $n_r = n_u + n_0$.

Estas características variam conforme o tipo de solos, de acordo com a figura 4.2 (in Lencastre & Franco, 2006).

Quadro 4.1- Valores de porosidade, n e de porosidade efectiva, n_e para algumas rochas (Lencastre & Franco, 2006)

Material		Porosidade, n (%)					Porosidade efectiva, n_e (%)			Observações
Tipo	Descrição	Média	Normal		Extraordinária		Média	Máxima	Mínima	
			Máx.	Mín.	Máx.	Mín.				
Rochas eruptivas vulcânicas	Piroclastos e tufos	30	50	10	60	5	5	20	0,0	C, E
	Escórias	25	80	10			20	50	1	C, E
	Pormitos	85	90	50			5	20	0,0	D
	Basaltos compactos	2	5	0,1			1	2	0,1	A
	Basaltos Vacuolares	12	30	5			5	10	1	C
Rochas eruptivas plutónicas	Granito	0,3	4	0,2	9	0,05	0,2	0,5	0,0	A
Rochas sedimentares consolidadas	Argilito	5	15	2	30	0,5	2	5	0,0	E
	Arenito	15	25	3	30	0,5	10	20	0,0	F
	Cré brando	20	50	10			1	5	0,2	B
	Calcário detritico	10	30	1,5			3	10	0,5	
	Calcário compacto	8	15	0,5	20		0,5	1	0,0	B
	Dolomito	5	10	2			0,5	1	0,0	B
Rochas sedimentares soltas	Aluviões	25	40	20	45	15	15	35	5	E
	Dunas	35	40	30			20	30	10	
	Cascalheira	30	40	25	40	20	25	35	15	
	Loess	45	55	40			5	10	0,1	E
	Areias	35	45	20			25	35	10	
	Depósitos glaciares	25	35	15			15	30	5	
	Siltes	40	50	35			10	20	2	E
	Arg. pouco consolidadas	45	60	40	85	30	2	10	0,0	E
Solos superficiais	50	60	30			10	20	1	E	
Rochas metamórficas		0,5	5	0,2			0,5	2	0,0	A

A — n e n_e aumentam com a meteorização
 B — n e n_e aumentam devido a fenómenos de dissolução
 C — n e n_e diminuem com o tempo
 D — n pode diminuir e n_e aumentar com o tempo
 E — n é muito variável, dependendo das circunstâncias
 F — variável segundo o grau de cimentação e solubilidade

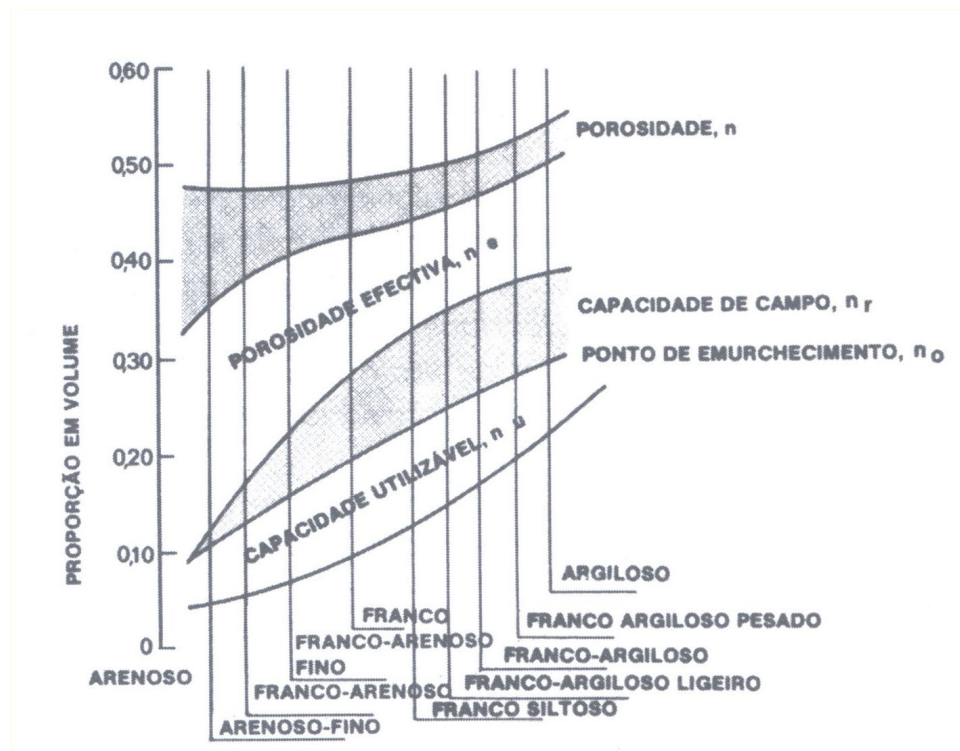


Figura 4.2– Propriedades de retenção de água de diferentes tipos de solo, caracterizados pela sua textura (Lencastre & Franco, 2006).

4.1.2.1. Movimento da água no solo e na zona vadosa

O escoamento ou percolação vertical da água no solo e na zona vadosa é controlado pela altura de pressão (tensão capilar, ψ) e pela altitude do ponto de medição, z .

Desta forma obtém-se para a cota piezométrica, h , a seguinte expressão:

$$h = \psi + z \quad [\text{Eq. 4.2}]$$

A tensão capilar ψ representa a altura de água acima do ponto de medição da cota piezométrica. Na zona vadosa assume valores negativos e relaciona-se com a força com que a água é retida nos poros. A tensão capilar pode ser expressa em várias unidades, normalmente atmosferas ou cm de coluna de água (1 atm = 1033 cm c. a.).

Denomina-se p_F o logaritmo da tensão capilar medida em cm de coluna de água, correspondendo a 1 atm um valor de $p_F \approx 3$ (Lencastre & Franco, 2006).

Outro parâmetro fundamental na caracterização hidráulica dos solos é o teor de humidade do solo, θ , que representa a relação entre o volume de água no solo V_a e o volume total do solo V_t , de acordo com a equação $\theta = V_a/V_t$.

A percolação vertical de água através da zona vadosa pode ser expressa matematicamente pela Lei de Darcy:

$$v = \frac{Q}{A} = -K(\psi) \frac{dh}{dz} = -K(\psi) \frac{d\psi}{dz} - K(\psi) \quad [\text{Eq. 4.3}]$$

em que v é a velocidade de Darcy [L/T], Q é o caudal [L³/T], que atravessa uma secção de área A [L²] perpendicular à direcção de fluxo, $K(\psi)$ é a condutividade hidráulica [L/T] e z representa a altitude [L].

Considerando que,

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial v}{\partial z} - P_s \quad [\text{Eq. 4.4}]$$

sendo θ é o teor de humidade [L³/L³], t é o tempo [T] e P_s representa a água retirada pela plantas (\approx EVR), verifica-se que a variação teor de humidade pode ser representada por:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial \psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = C(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ K(\psi) \left[\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right] \right\} - P_s \quad [\text{Eq. 4.5}]$$

em que $C(\psi)$ é a humidade específica que representa a tangente da curva de retenção de humidade do solo.

A resolução das equações carece da determinação experimental ou analítica da curva de retenção de humidade do solo, $\theta(\psi)$ [L³/L³], e da curva de condutividade hidráulica não saturada, $K(\psi)$ [L/T].

De acordo com o modelo de van Genuchten (1980) é possível a determinação das curvas com base nos parâmetros de porosidade, teor de humidade residual e condutividade hidráulica saturada. A curva de retenção de humidade do solo, $\theta(\psi)$, define-se segundo a expressão:

$$\frac{\theta - \theta_r}{n - \theta_r} = \frac{1}{[1 + (\alpha \cdot \psi)^\beta]^m} \quad [\text{Eq. 4.6}]$$

e a curva de condutividade hidráulica não saturada $K(\psi)$ por:

$$\frac{K(\theta)}{K_s} = \left(\frac{\theta - \theta_r}{n - \theta_r} \right)^{0.5} \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{n - \theta_r} \right)^{1/\beta} \right]^m \right\}^2 \quad [\text{Eq. 4.7}]$$

em que θ_r é o teor de humidade residual, K_s a condutividade hidráulica saturada, n a porosidade, $a (= 1/h_b)$, β e $m (= 1 - 1/\beta)$ são parâmetros que definem a forma da curva de retenção de humidade do solo. O termo h_b define-se como a pressão de água no solo, ou seja a pressão à qual os poros maiores preenchidos com água são capazes de drenar.

Os parâmetros referidos, obtidos estatisticamente a partir de milhares de perfis de solos dos EUA podem ser agrupados por tipologia de solos, conforme se apresenta no Quadro 4.2 (Rawls & Brakensiek, 1989).

Quadro 4.2- Condutividade hidráulica saturada (K_s) e parâmetros de retenção de humidade do modelo de van Genuchten (α , β , θ) por classe textural de solo.

Textura	K_s (cm/h)	n (-)	A (cm ⁻¹)	θ_r (-)	β (-)	cc
Arenoso	21,00	0,437	0,138	0,020	1,592	0,091
Arenoso franco	6,11	0,437	0,115	0,035	1,474	0,125
Franco arenoso	2,59	0,453	0,068	0,041	1,322	0,207
Franco	0,68	0,463	0,090	0,027	1,220	0,270
Limoso	0,14	0,443	0,041	0,023	1,355	0,297
Franco argilo-arenoso	0,43	0,398	0,036	0,068	1,250	0,255
Franco limoso	1,32	0,501	0,048	0,015	1,211	0,330
Franco argiloso	0,23	0,464	0,039	0,075	1,194	0,318
Franco argilo-limoso	0,15	0,471	0,031	0,040	1,151	0,366
Argilo-arenoso	0,12	0,430	0,034	0,109	1,168	0,339
Argilo-limoso	0,09	0,479	0,029	0,056	1,127	0,387
Argiloso	0,06	0,475	0,027	0,090	1,131	0,396

Adaptado de Rawls & Brakensiek, 1989.

4.1.2.2. Movimento da água no aquífero

O escoamento da água na zona saturada traduz-se matematicamente pela Lei de Darcy e pela equação da continuidade, a três dimensões:

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) + H_b + R \quad [\text{Eq. 4.8}]$$

em que S_s é o coeficiente de armazenamento, h é a cota piezométrica, K_x , K_y e K_z são as condutividades hidráulicas nas direcções x , y e z , respectivamente, H_b representa a intervenção humana (positivo no caso de recarga artificial ou negativo no caso de extracções) e R é a recarga do aquífero. H_b e R expressam-se em volume por volume unitário do meio saturado por tempo.

4.2. MODELO EARTH

4.2.1. Conceitos Teóricos

O modelo EARTH (Extended model for Aquifer Recharge and soil moisture Transport through the unsaturated Hardrock) é um modelo de avaliação da recarga aquífera e transporte de humidade no solo e zona vadosa que faz uma combinação dos métodos directos e indirectos de abordagem da recarga.

É um modelo de parâmetros hidrológicos usado na simulação da recarga e evolução piezométrica sazonal. O modelo foi desenvolvido em 1989, por Van der Lee, J. C. Gehrels e A. Gieske, para o projecto GRES (Groundwater Recharge Evaluation Study).

O modelo EARTH está vocacionado para climas secos com precipitações concentradas em determinados períodos e para aquíferos freáticos ou não confinados, com respostas rápidas aos episódios de recarga. Permite simular igualmente o escoamento superficial e o caudal de escoamento de pequenas bacias hidrográficas.

O modelo EARTH pode ser aplicado na modelação de um vasto conjunto de variáveis agro-hidro-meteorológicas e hidrogeológicas essenciais para caracterizar o balanço hídrico de um sistema aquífero, nomeadamente no cálculo dos seguintes parâmetros:

- Superhávít hídrico;

- Escoamento superficial;
- Teor de humidade do solo e transporte na zona vadosa;
- Evapotranspiração real;
- Recarga de aquíferos;
- Evolução piezométrica.

O programa funciona em ambiente DOS e utiliza ficheiros de input e output em formato ASCII. O modelo EARTH testado neste trabalho, é composto por 4 módulos principais e 1 módulo relativo ao escoamento superficial, segundo o esquema da figura 4.3.

Os dois primeiros módulos do modelo, MAXIL e SOMOS representam a zona agro-hidro-meteorológica da área a modelar. As influências da vegetação e atmosféricas são negligenciáveis nesta zona.

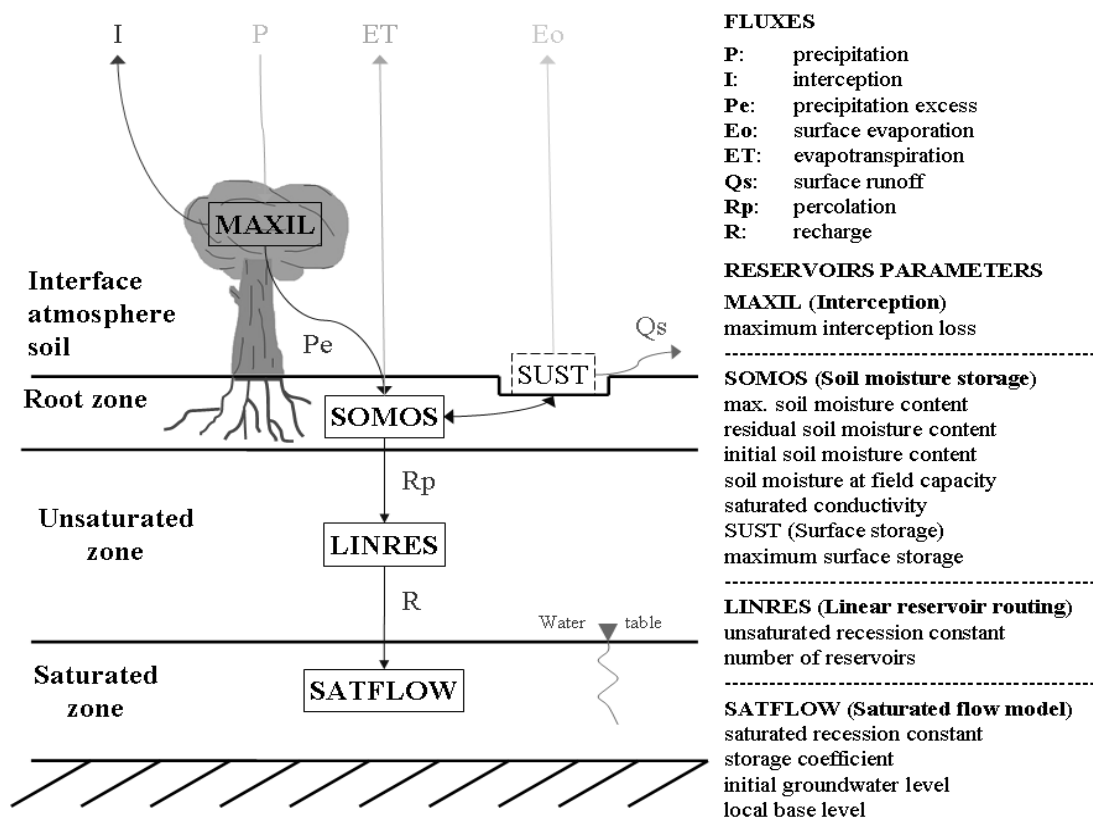


Figura 4.3– Fluxograma esquemático do modelo EARTH (Francés, 2008).

A precipitação é redistribuída entre a evapotranspiração, percolação e capacidade de armazenamento do solo (ou humidade do solo). Esta zona é equivalente à cobertura vegetal e granular do subsolo, estando representada mais ou menos até à zona de raízes das plantas.

Os dois últimos módulos, LINRES e SATFLOW, dizem respeito à zona hidro-geológica no espaço a modelar.

O módulo LINRES redistribui a percolação no tempo. Este representa a percolação em profundidade, ou seja, o fluxo entre a zona inferior das raízes até à zona saturada.

O módulo SATFLOW representa o fluxo da zona saturada, que prevê o nível da água subterrânea em função da recarga estimada pelo módulo LINRES. Um aspecto importante é o facto de a recarga calculada poder ser otimizada através de medições de humidade do solo e pela evolução do nível freático.

Quando as medições de humidade no solo e o nível da água subterrânea são usados para calibrar o modelo, e o escoamento é considerado negligenciável, um mínimo de 11 parâmetros são determinados através de um processo interactivo de tentativa e erro.

Podem também utilizar-se rotinas de optimização a partir do software PEST (Parameter ESTimation), que constitui um programa de optimização paramétrica cujo objectivo é a redução do erro entre os valores medidos e os valores calculados nas operações de modelação, utilizando o algoritmo não-linear de Gauss-Marquardt-Levenberg (Doherty, 2002).

Apresentam-se seguidamente as funções de cada módulo e as respectivas equações teóricas.

Módulo MAXIL: *MAXimum Interception Loss*

O módulo MAXIL determina o excesso de precipitação. O excesso de precipitação (P_e) é a fracção de precipitação que atinge a superfície e depois se infiltra. O P_e é estimado a partir da máxima perda por intercepção.

O MAXIL é representativo para a retenção superficial, que é dada pela quantidade de água que fica na superfície, nas folhas e caules, ou como armazenamento em poças.

O P_e é calculado com base na seguinte fórmula:

$$P_e = P - MAXIL \quad [Eq. 4.9]$$

P_e – precipitação interceptada pela vegetação (mm)

P – precipitação (mm)

O MAXIL é estimado no campo através de observações ou usado apenas como um parâmetro de optimização. O seu valor varia dependendo do tempo da simulação.

O MAXIL influencia fortemente a quantidade média de água infiltrada, mas o efeito da pluviosidade efectiva é praticamente nulo. A quantificação anual de P_e poderá variar significativamente.

Devido às incertezas associadas à partição da evapotranspiração nas suas duas componentes, evaporação e transpiração, é usado normalmente o valor da evapotranspiração potencial.

A interceptação da precipitação pela vegetação em zonas rurais depende das espécies vegetais, do estado de desenvolvimento vegetativo, da idade, da densidade do coberto vegetal e do clima.

Para as espécies mais representativas dos casos de estudo, Lencastre e Franco (1984) aponta valores de 3,1% a 15,2% para relvados, 15,5% para o milho, 7% para a aveia, 0 a 6% para as vinhas, 10 a 35% para o trigo de Primavera, 10 a 20% para as plantas herbáceas no máximo desenvolvimento vegetativo, 13% para as florestas de folhosas e 22% para as florestas de resinosas.

Módulo SOMOS: SOil MOisture Storage

O módulo SOMOS calcula o balanço de massa na zona vadosa e determina o fluxo de percolação profunda.

Neste módulo a água de infiltração, P_e , é dividida em diferentes componentes: a evapotranspiração real, percolação e escoamento.

O que resta é a variação na humidade do solo (na capacidade de armazenamento do solo). Assim, o balanço de massa é dado por:

$$\frac{d\theta}{dt} = P_e - ET_r - R_p - E_0(SUST) - Q_s \quad [Eq. 4.10]$$

em que $\frac{d\theta}{dt}$ representa a variação no armazenamento (L/T) e E_0 (SUST) representa a fracção evaporada da água acumulada na superfície (L/T), sendo θ a humidade no solo (mm), P_e o excesso de precipitação (mm), ET_r é a evapotranspiração real (mm), R_p a infiltração (mm), $SUST$ a água acumulada (mm) e Q_s o escoamento superficial (mm).

A humidade no solo, θ , é definida como:

$$\theta = WD \quad [\text{Eq. 4.11}]$$

W - teor de humidade no solo (volume)

D - espessura da zona onde as variações de humidade ocorrem

O parâmetro desconhecido D representa a espessura da zona de raízes, ou quando a espessura do solo é inferior a aproximadamente 100 cm, calcula-se como sendo igual à cobertura do solo.

Relativamente à evapotranspiração real, é assumido que a ET_r é determinada por:

- a) Humidade do solo (θ)
- b) Evapotranspiração potencial (ET_p)

A relação entre ET_p e θ é muitas vezes retirada linearmente:

$$ET_r = ET_p \cdot \left(\frac{\theta - \theta_{wp}}{\phi - \theta_{wp}} \right) \quad [\text{Eq. 4.12}]$$

em que ET_p é a evapotranspiração potencial (mm), θ é a humidade do solo actual, θ_{wp} é o ponto de emurchecimento permanente e ϕ é a porosidade.

Se assumirmos que θ_{wp} é zero, a equação 6.12 fica reduzida a:

$$ET_r = ET_p \cdot \left(\frac{\theta}{\phi} \right) \quad [\text{Eq. 4.13}]$$

De notar que ET_p é dependente do tempo.

A percolação, R_p é o fluxo hídrico descendente que pode ser descrito através da equação de Darcy:

$$R_p = K \cdot \left| \frac{dh_p}{dz} + 1 \right| \approx K_{sat} \cdot \left(\frac{\theta - \theta_{cc}}{\phi - \theta_{cc}} \right) \quad [\text{Eq. 4.14}]$$

R_p – percolação/infiltração

K - condutividade hidráulica não saturada (função da humidade do solo, vol %)

K_{sat} - condutividade hidráulica saturada (mm/dia)

θ_{cc} - humidade do solo na capacidade de campo

h_p - pressão

ϕ - porosidade

θ - humidade do solo actual

$\frac{dh_p}{dz}$ gradiente do potencial hidráulico (valor positivo no sentido descendente)

Quando a pressão se mantém constante em profundidade (z), o gradiente aproxima-se de zero. Esta simplificação é aceitável sob determinadas condições, especialmente quando se considera que, se ocorrer uma grande mudança na condutividade hidráulica para uma mudança menor no teor de humidade do solo, o fluxo potencial será pequeno quando comparado com o termo gravitacional.

Então a equação 4.14 reduz-se a:

$$R_p = K \quad [\text{Eq. 4.15}]$$

As relações funcionais usadas para K são:

$$K = K_s \left| \frac{\theta - \theta_{cc}}{\phi - \theta_{cc}} \right|^n \quad [\text{Eq. 4.16}]$$

$$K = K_s \text{EXP}[\beta(\phi - \theta)] \quad [\text{Eq. 4.17}]$$

onde n e β são constantes do solo. Para o Modelo EARTH usa-se a equação 4.16 com $n = 1$. A relação linear da equação 6.14 dá $K = 0$ em solos com índices de humidade muito elevados, e é consequentemente definido como θ_{cc} , referindo-se à capacidade de campo.

Relativamente ao cálculo do teor de humidade do solo, usam-se as anteriores definições dos diferentes componentes para o balanço de massa, obtendo-se:

$$\frac{d(SUST)}{dt} = P_e - ET_r - R_p - E_o \quad [\text{Eq. 4.18}]$$

em que $SUST$ representa o excesso de água acumulada (mm) e E_o é a água evaporada à superfície (mm).

Se o excesso de água acumulada ultrapassa o valor máximo de $SUST$, ou seja o máximo da capacidade de armazenamento superficial do solo, então produz-se-á escorrência (Q_s).

Módulo SUST: SUrface STorage

Quando a quantidade de água em SOMOS alcança um determinado ponto, definido como saturação ($\theta = \phi$), e a taxa de percolação é mais baixa que a taxa de infiltração, então ocorrerá acumulação. A acumulação de água no tempo $t = t$ será adicionada a P_e no tempo $t+1$. Da quantidade de água acumulada, uma parte será evaporada.

No modelo a acumulação de água é representada pelo módulo $SUST$. O parâmetro neste modulo é $SUST_{max}$, que representa o valor máximo de água que pode ser retida (armazenada) à superfície.

A demonstração matemática deste módulo é a seguinte:

$$SUST_t = P_e + SUST_{t-1} - R_p - ET_p - E_o \quad [\text{Eq. 4.19}]$$

$$E_o \leq \theta - \phi + SUST_{t-1} \quad [\text{Eq. 4.20}]$$

O procedimento para o cálculo do $SUST$ funciona da seguinte forma:

- a) Calcula θ para cada etapa t
- b) Se $\theta > \phi$, assume que $\theta = \phi$ e calcula $SUST$
- c) Se $SUST > SUST_{Max}$, assume que $SUST = SUST_{Max}$ e calcula Q_s
- d) Adiciona $SUST$ a P_e para a próxima etapa

Em estudos sobre a recarga, o escoamento superficial é considerado como perda.

Módulo LINRES: Linear REServoir routing

Uma vez calculada a percolação (R_p), é usada como entrada no módulo LINRES. Este redistribui a saída de SOMOS no tempo, utilizando uma função paramétrica de transferência, que representa a recarga distribuída no tempo.

Este módulo pode ser entendido como modelo para substrato rochoso não saturado ou para o solo situado abaixo da zona de raízes. Necessita apenas de dois parâmetros, sendo portanto, um instrumento útil e preciso na optimização do modelo, a fim de se ajustar o nível de água subterrânea calculado com as medições de campo.

As equações algébricas da função de transferência são:

$$R = Y_n = \frac{f}{1+f} \sum_{i=0}^n (1+f)^{-i} Y_{n-i}^* \quad [\text{Eq. 4.21}]$$

$$Y_0 = \frac{1+f}{f} R_p \quad [\text{Eq. 4.22}]$$

em que R representa a recarga (mm/dia), f é a constante de recessão não saturada, n é o número de reservatórios, Y^* representa os resultados das etapas anteriores, Y_0 é a condição de fronteira do topo do modelo e R_p é a percolação (mm).

Módulo SATFLOW: SATured FLOW model

O módulo SATFLOW funciona *per se* como um modelo hidrogeológico unidimensional determinístico que utiliza como *input* a recarga calculada nos módulos anteriores. A equação que traduz a oscilação piezométrica é a seguinte (Van der Lee & Gehrels, 1990):

$$h = RC \frac{R}{STo} - RC \cdot h' \quad [\text{Eq. 4.23}]$$

em que:

h – nível piezométrico [L]

h' – derivada de h em função do tempo [L.T⁻¹]

RC – coeficiente de recessão [T]

R – recarga [L.T⁻¹]

STo – coeficiente de armazenamento

Esta equação é uma função linear que pode ser resolvida em função do tempo como se indica:

$$h_t = h_{t-1} - \frac{TS}{RC} h_k + TS \frac{R}{STo} \quad [\text{Eq. 4.24}]$$

em que:

k = intervalo de tempo

TS – time step

método explícito (incrementos de tempo negativos): $k = t-1$

método implícito (incrementos de tempo positivos): $k = t$

O coeficiente de recessão RC é proporcional ao coeficiente de armazenamento e à resistência à percolação (DR), na qual β é o coeficiente de proporcionalidade.

$$RC = \beta \cdot STo \cdot DR \quad [\text{Eq. 4.25}]$$

A resistência à drenagem é específica localmente e fácil de determinar através de curvas de medição recessivas, nos casos em que o coeficiente de armazenamento é conhecido. De acordo com Van der Lee & Gehrels (1990), o coeficiente de recessão é proporcional ao coeficiente de armazenamento e à resistência à drenagem.

O coeficiente de recessão é, neste modelo, interpretado pelas flutuações do nível de água subterrânea, conseqüentemente limitado a uma zona específica.

A equação 4.25 foi testada como um modelo independente na Holanda, dando bons resultados. A solução implícita permanece estável em grandes períodos de tempo, a solução explícita e a de segunda ordem aproxima-se da estabilidade até que o período de tempo exceda um mês (Van der Lee & Gehrels, 1990).

4.2.2. Aplicação do Modelo EARTH

Esta metodologia utiliza informação piezométrica como indicador da recarga efectiva, ou seja, sempre que há variações positivas do nível piezométrico estamos perante um episódio de recarga possível de quantificar, desde que se conheçam alguns parâmetros básicos do sistema hidrogeológico.

Os parâmetros necessários ao funcionamento do modelo foram obtidos na bibliografia existente sobre o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja e em trabalhos de campo inéditos do autor sobre as propriedades hidráulicas dos solos de barros, característicos do aquífero.

Os parâmetros de entrada do modelo são os registos diários de precipitação e de evapotranspiração potencial (método de Penman-Monteith da FAO, Allen *et al.*, 1998) e as curvas piezométricas que representam a oscilação do nível freático.

Acrescem ainda parâmetros relacionados com as propriedades hidráulicas do solo (teor de humidade máximo, mínimo, capacidade de campo) e do aquífero, como o coeficiente de armazenamento, coeficiente de recessão (período de tempo entre o episódio de precipitação e a resposta do aquífero), a condutividade hidráulica, etc. (Fig. 4.4).

O modelo EARTH foi aplicado na calibração de 3 séries piezométricas provenientes de 2 piezómetros na área de estudo de Beja e 1 piezómetro localizado em Serpa (30 km para Este de Beja), correspondentes ao período de 2002 a 2007 e 2000 a 2007, respectivamente.

A principal dificuldade com a implementação do modelo EARTH foi a quase total ausência de dados sobre as propriedades hidráulicas dos solos e da zona vadosa dos barros pretos, que constituem o topo do sistema aquífero estudado.

Nesse sentido, foi realizada uma campanha de colheitas de solos e ensaios laboratoriais no âmbito do Projecto POCTI AGG/47223/2002 “Utilização de isótopos de azoto na avaliação do impacte da agricultura na qualidade dos recursos hídricos subterrâneos”, com o apoio da Escola Agrária de Beja e do Centro Operativo e de Tecnologias do Regadio (COTR) de Beja.

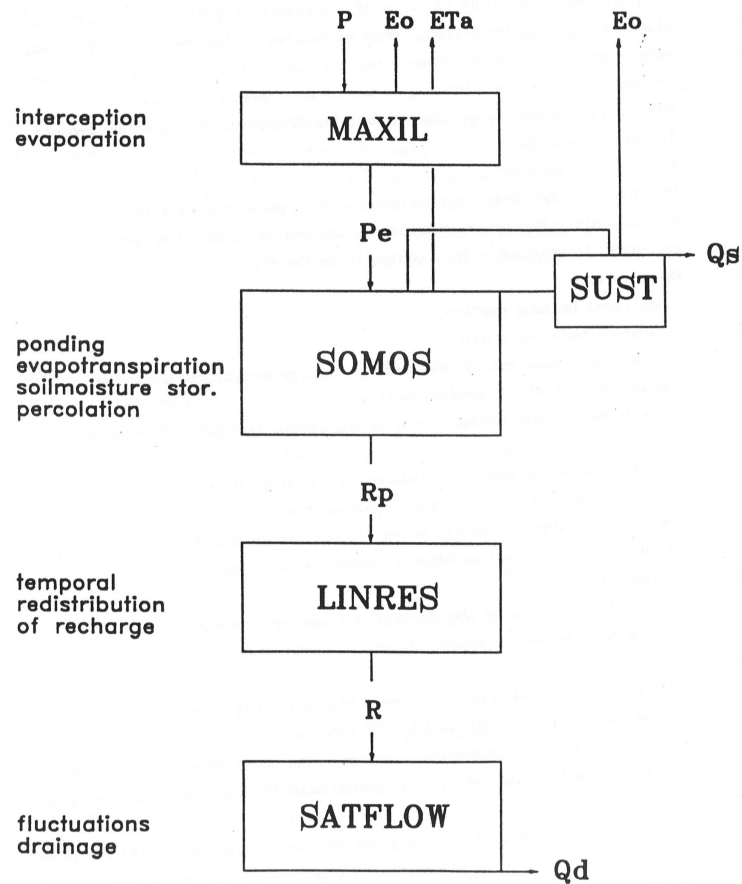


Figura 4.4– Fluxograma simplificado do modelo EARTH (van der Lee & Gehrels, 1990).

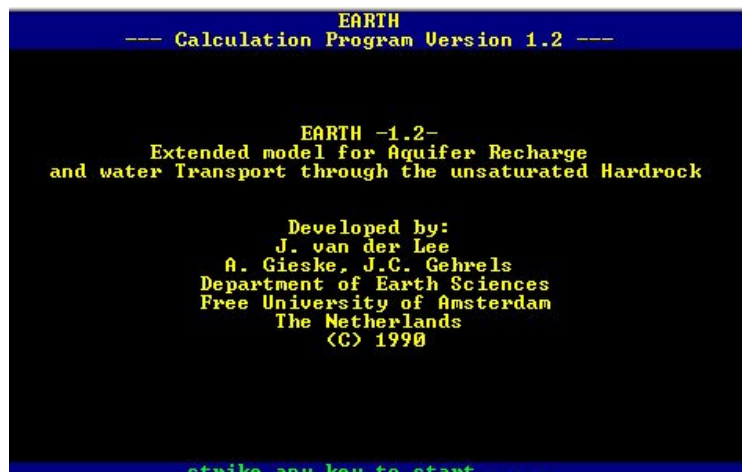


Figura 4.5– Layout de entrada do programa EARTH (ms-dos).

Apresentam-se os principais resultados que serviram de informação à calibração e parametrização do modelo de recarga aplicado.

4.2.2.1. Propriedades físicas e hidráulicas dos solos

Com o objectivo de caracterizar as propriedades físicas e hidráulicas dos solos da área de estudo, procedeu-se à abertura de 8 perfis em Maio e Julho de 2005, com o apoio do COTR (Fig. 4.6).

Foram feitos dois tipos de colheitas:

- a) amostra para análise granulométrica ou mecânica – determinação dos elementos constituintes (elementos grosseiros, areia grossa, areia fina, argila e limo), textura e densidade aparente;
- b) amostra com sonda para análise tensiométrica – determinação da Capacidade de Campo e Ponto de Emurchecimento Permanente.



Figura 4.6– Identificação dos vários horizontes e determinação das espessuras efectivas.

Em cada perfil, individualizaram-se vários horizontes pedológicos e recolheram-se amostras para ensaios. Foram analisadas 25 amostras provenientes dos horizontes identificados em 8 perfis de solo. A profundidade máxima de investigação foi de 2 metros.

Relativamente ao teor em água, nomeadamente a capacidade de campo (θ_v a 0,33 Bars), verifica-se que varia entre 280 e 480 mm e o ponto de emurchecimento (θ_v a 15 Bars) é atingido quando a humidade no solo baixa para valores que variam entre 170 e 310 mm (Quadro 4.3).

Relativamente às características texturais, a classe dominante em todos os horizontes corresponde à fracção argilosa, com valores que variam entre 28 e 57%, a que correspondem classes de solo argilo-limoso e franco-argiloso predominantemente (Quadro 4.4).

Estes resultados permitem ajustar com mais rigor os parâmetros de entrada do modelo EARTH e obter informação preciosa na parametrização futura de modelos mais complexos de escoamento, recarga, movimento de água e solutos no solo e também no caso de modelos mais robustos de lixiviação de pesticidas.

Quadro 4.3– Tensão de humidade do solo (Bacia de Pisões, Beja).

Localização	Horizonte	Prof. (cm)	θ_v 0.33B* (%)	θ_v 1.0B (%)	θ_v 5.0B (%)	θ_v 15.0B** (%)
	Ap ₁	0-38	48.20	32.09	27.13	25.92
P ₁	B ₁	38-105	47.53	35.17	30.56	28.14
	B ₂	105-132	44.86	34.69	29.89	27.30
	Bc	132-163	42.50	32.81	27.01	26.83
P ₂	Ap	0-23	28.09	24.43	23.31	19.89
	B	23-45	32.77	29.69	21.65	22.39
	Ap	0-30	41.50	34.92	29.72	22.11
P ₃	B	30-52	39.02	28.38	26.52	25.10
	Bc	52-69	29.12	26.74	22.54	20.58
	Ap	0-30	32.00	26.77	23.57	17.62
P ₄	B	30-47	32.75	26.95	23.57	17.90
	Bc	47-60	28.63	22.79	20.24	15.39
	Ap ₁	0-35	43.20	34.40	33.53	31.60
P ₅	B	35-70	45.47	35.21	33.02	31.29
	Bc	70-84	36.54	33.74	28.05	25.80
	Ap	0-25	42.41	39.60	35.79	28.32
P ₈	B	25-46	35.72	31.96	29.47	26.57
	C	46-90	34.08	30.95	28.62	26.03
	Ap ₁	0-50	44.94	33.30	29.49	22.99
P ₉	AB	50-90	47.15	39.15	33.81	26.80
	B	90-190	46.53	39.11	32.29	25.50
	Ap ₁	0-45	24.17	21.50	20.67	19.41
P ₁₀	B ₁	45-90	37.83	35.38	30.79	29.69
	B ₂	90-137	31.53	28.97	23.29	22.54
	C ₁	137-170	32.93	27.70	26.26	26.05

* Capacidade de campo ** Ponto de emurchecimento

Quadro 4.4– Classificação textural do solo (Bacia de Pisões, Beja).

Local	Horiz.	Prof. (cm)	Areia grossa (%)	Areia Fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classe textural
P ₁	Ap ₁	0-38	15.43	15.01	29.6	39.97	Argilo-Limoso a Franco-Argil.-Lim Argilo-Limoso Argiloso Argiloso
	B ₁	38-105	8.83	13.99	24.22	52.96	
	B ₂	105-132	14.68	13.01	21.22	51.10	
	Bc	132-163	12.50	12.08	18.71	56.71	
P ₂	Ap	0-23	20.53	13.57	28.49	37.41	Franco-Argilo-Limoso Argilo-Limoso
	B	23-45	14.60	12.52	26.50	46.38	
P ₃	Ap	0-30	29.75	11.62	24.82	33.81	Franco-Argiloso Argilo-Limoso Franco-Argiloso
	B	30-52	18.80	12.17	24.41	44.62	
	Bc	52-69	29.48	11.99	19.53	39.00	
P ₄	Ap	0-30	23.48	20.21	23.50	32.82	Franco-Argiloso Franco-Argiloso Franco-Argiloso
	B	30-47	15.60	23.29	22.75	38.36	
	Bc	47-60	37.80	17.66	15.51	29.02	
P ₅	Ap ₁	0-35	9.18	16.72	25.45	48.66	Argilo-Limoso Argilo-Limoso Franco-Argiloso
	B	35-70	16.73	16.55	24.11	42.62	
	Bc	70-84	25.73	18.84	18.92	36.51	
P ₈	Ap	0-25	15.80	12.83	30.11	41.26	Argilo-Limoso Argilo-Limoso Franco-Argilo-Limoso
	B	25-46	13.88	12.82	26.15	47.16	
	C	46-90	24.35	13.24	26.97	35.44	
P ₉	Ap ₁	0-50	17.00	19.69	24.27	39.04	Franco-Argilo-Limoso Argiloso a Argilo-Limoso Argilo-Limoso
	AB	50-90	10.48	15.96	22.78	50.78	
	B	90-190/200	13.95	19.89	23.64	42.53	
P ₁₀	Ap ₁	0-45	35.65	16.61	19.94	27.80	Franco-Argiloso Argiloso Franco-Argiloso Franco-Argiloso
	B ₁	45-90	11.43	19.03	20.66	48.89	
	B ₂	90-137	11.90	27.77	23.45	36.89	
	C ₁	137-170	15.13	28.49	21.75	34.64	

Os resultados das análises laboratoriais das propriedades texturais e do teor de humidade das amostras de solo encontram-se listadas no Anexo II.

4.2.2.2. Parametrização e resultados do modelo EARTH

Os parâmetros de entrada do modelo de balanço hídrico sequencial diário EARTH são os registos diários de precipitação e evapotranspiração potencial de Penman-Monteith e as medições de nível piezométrico.

Os registos agrometeorológicos diários da área de Beja, entre 2002 e 2007, foram obtidos a partir da estação do COTR da Quinta da Saúde e da Estação ADAS. Para a área de Serpa foram obtidos a partir de registos diários do Posto Udométrico de Serpa (2000-2002) e da estação do COTR em Serpa (2002-2007), conforme os elementos descritos no Quadro 4.5.

Quadro 4.5– Localização das estações meteorológicas.

Estações meteorológicas	Latitude	Longitude	Período	Entidade
COTR – Quinta da Saúde (Beja)	38°02'18"	07°53'02"	2002 - 2007	COTR
COTR – Serpa	37°58'06"	07°35'03"	2002 - 2007	COTR
26L/01 – Serpa	37°56'33"	07°36'11"	2000 - 2002	INAG /CCDR
ADAS – Beja	38°01'06"	07°54'34"	2003 - 2007	ITC / IST

As características dos piezómetros encontram-se descritas no Quadro 4.6. Os piezómetros SDH1-Beja e SDH1-Serpa foram construídos pelo ex-IGM no âmbito do Projecto ERHSA (1997-2001) e o piezómetro JK7-Beja resultou da adaptação de uma captação municipal desactivada, gentilmente cedida pelo EMAS de Beja.

Quadro 4.6– Características dos piezómetros.

Piezómetros	Mer (m)	Par (m)	Cota (m)	Prof. (m)
SDH1-Beja	220070	115370	229	99,6
JK7-Beja	221720	116190	226	35,5
SDH1-Serpa	242500	109130	160	63,5

Paralelamente, foi instalada uma Estação Meteorológica Automática (ADAS-Automatic Data Acquisition System) na área de estudo, com o apoio do Prof. Maciek Lubczynski e do Dr. Rafael Cortez do ITC (Holanda), que funcionou entre Setembro 2003 e Setembro 2007 em aquisição horária de dados. A ADAS dispunha de 12 sensores e os registos obtidos estão ainda a ser processados (Fig. 4.7). Os restantes parâmetros do solo necessários ao modelo foram obtidos em ensaios de campo e de laboratório anteriormente descritos.

No âmbito dos trabalhos de campo do ITC em Beja e do protocolo de parceria científica com o CVRM/IST, foi possível obter colaboração técnica adicional na calibração do modelo EARTH (Cortez, 2004; Francés, 2008).

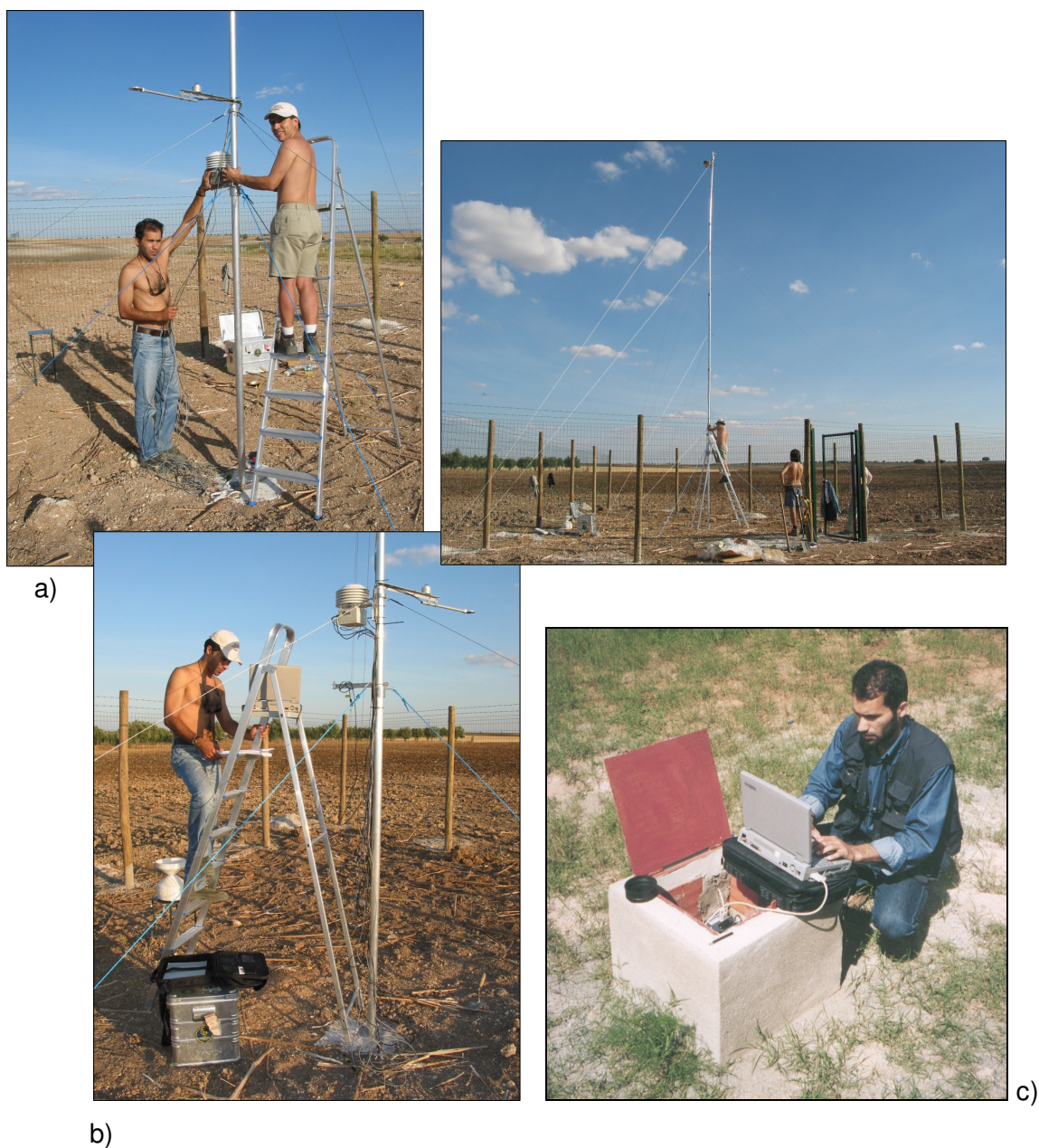


Figura 4.7– Instalação e programação da Estação ADAS (b e c) em Beja (Setembro de 2003), com a colaboração de Rafael Cortez (ITC) e Alain Francés (ex-IGM). Calibração e programação de piezómetros equipados com loggers (c).

Os parâmetros de calibração do modelo foram ajustados de forma interactiva, de acordo com o conhecimento das condições hidrogeológicas locais e com os dados de ensaios de campo. O conjunto de parâmetros que minimiza o erro de estimação e melhor se ajusta às curvas piezométricas experimentais está representado no Quadro 4.7.

Durante o processo de calibração foi também testada uma ferramenta informática de optimização. O PEST (Parameter ESTimation) é um programa de optimização paramétrica que tem como objectivo a redução do erro entre os valores medidos e os valores calculados nas operações de modelação. Baseia-se no algoritmo não-linear de estimação paramétrica de Gauss-Marquardt-Levenberg (Doherty, 2002). Os resultados obtidos foram praticamente idênticos aos resultados da calibração manual.

Quadro 4.7– Parâmetros de calibração do modelo EARTH em 3 piezómetros (Gabros de Beja).

Parâmetros	Módulo	SDH 1– Beja *	JK 7– Beja *	SDH 1– Serpa **
Perda máxima por intersecção (mm)	MAXIL	3	3	3
Armazenamento superficial máximo (mm)	SUST	250	250	250
Humidade do solo máxima (mm)	SOMOS	319	210	370
Humidade do solo residual (mm)		169	113	300
Humidade do solo inicial (mm)		250	150	300
Humidade do solo na capacidade de campo (mm)		256	150	360
Condutividade hidráulica saturada (mm/dia)		500	250	250
Constante de recessão não saturada (dia)	LINRES	12	0.5	7
Número de reservatórios (Un)		6	1	9
Constante de recessão saturada (dia)	SATFLOW	900	200	575
Coefficiente de Armazenamento		0.04	0.06	0.05

*período 2002-2007

**período 2000-2007

Os resultados obtidos estão descritos nos quadros 4.8 a 4.9 e representados graficamente nas figuras 4.8 e 4.9.

Quadro 4.8– Resultados do modelo EARTH (Beja, 2002-2007).

Ano Hidrológico	Precipitação (mm)	Recarga			
		SDH1		JK7	
		(mm)	(%)	(mm)	(%)
2002-2003	571	127	22	210	37
2003-2004	518	101	19	205	40
2004-2005	229	0	0	43	19
2005-2006	535	73	14	186	35
2006-2007	663	153	23	270	41

Relativamente ao piezómetro SDH1-Beja, verifica-se, para os anos hidrológicos normais, com precipitação entre 500 e 600 mm (com excepção do ano seco de 2004/2005), que a recarga varia entre 14% e 23%, com valor médio de 20%. Este piezómetro representa a informação mais fiável sobre os níveis aquíferos regionais. Verifica-se também que, no ano seco de 2004/2005, não houve reposição de recursos hídricos subterrâneos.

A partir dos dados do piezómetro SDH1-Beja, verifica-se que a recarga média entre 2002 e 2007, com excepção do ano seco 2004/2005, é de 114 mm/ano (20%) para uma precipitação média de 572 mm/ano durante este período. A oscilação piezométrica inter-anual neste piezómetro, em ano médio, varia entre 1 a 2 m, podendo atingir 4 m (Dezembro 2006 – Abril 2007).

No caso do piezómetro JK7-Beja, que se localiza numa zona de recarga preferencial, aplanada, com contribuições de fluxos laterais, a recarga modelada aponta, como seria de esperar, para valores superiores, entre 35% (186 mm) e 41% (270 mm). A informação obtida para este piezómetro aponta para uma recarga média de 218 mm/ano (38%) entre 2002 e 2007 (com excepção do ano seco de 2004/2005).

Analisando as respostas piezométricas positivas do piezómetro SDH1-Beja, verifica-se que os eventos de recarga ao longo do ano hidrológico são pouco significativos, quase sempre abaixo de 2 mm/dia, prolongando-se a percolação vertical por várias semanas. Os eventos de precipitação com impacte na recarga aquífera são normalmente precipitações acumuladas acima de 50 mm nos dias que antecedem a subida do nível freático.

Precipitações abaixo de 50 mm não têm impacte neste piezómetro, que se situa numa linha de festo, ou seja, de separação de fluxos.

O piezómetro JK7-Beja é bastante mais sensível aos episódios de precipitação mais fracos, por se localizar em área de recarga preferencial e aplanada, com aumento da recarga e contribuição de fluxos laterais. A oscilação piezométrica inter-anual neste piezómetro varia entre 1 a 2 m.

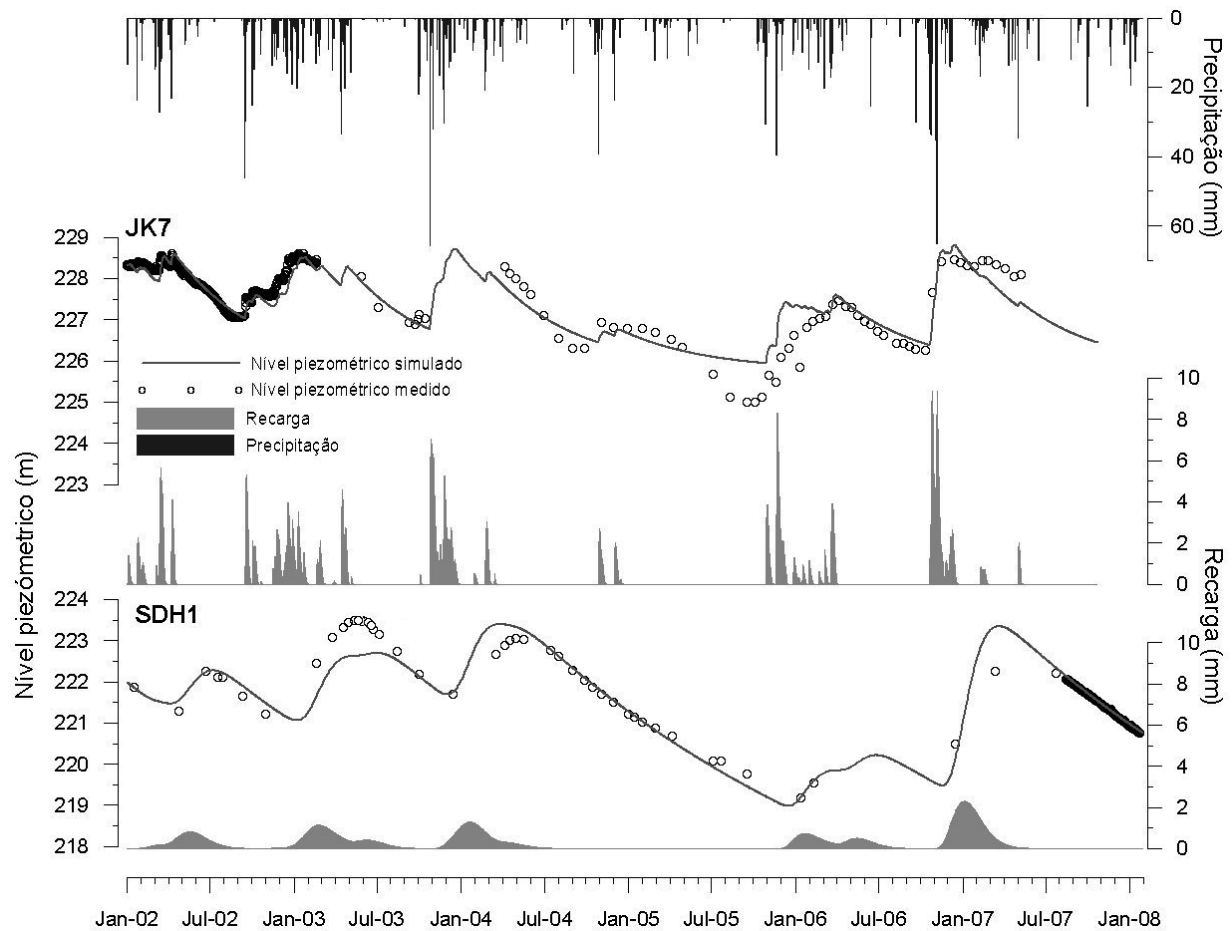


Figura 4.8- Curvas de calibração e recarga estimada pelo modelo EARTH nos piezómetros SDH1 e JK7 de Beja (SAGB).

No caso do piezómetro SDH1-Serpa, que se localiza numa zona intermédia entre a área de recarga e a zona de descarga (Rio Guadiana), a recarga modelada (com excepção do ano seco de 2004/2005) aponta para valores entre 6% (30 mm em 2002/2003) e 36% (250 mm em 2000/2001).

O valor máximo relaciona-se com dois eventos de precipitação ocorridos entre 2 e 8 de Dezembro de 2000 (110 mm) e entre 20 e 27 de Dezembro de 2000 (140 mm). Estes eventos excepcionais de precipitação concentrada (48 mm em 06/12/2000 e 72 mm em 22/12/2000) iniciaram uma subida do nível freático de, aproximadamente, 4 m, que se manteve até início de Junho de 2000.

A recarga média entre 2002 e 2007 (com excepção do ano seco 2004/2005 e os episódios torrenciais de 2000/2001) é de 60 mm/ano (12%) para uma precipitação média no período de 506 mm/ano. Normalmente, a oscilação piezométrica inter-anual é de 1 a 2 metros.

Quadro 4.9– Resultados do modelo EARTH (Serpa, 2000-2007).

Ano Hidrológico	Precipitação (mm)	Recarga SDH1	
		(mm)	(%)
2000-2001	702	250	36
2001-2002	510	45	9
2002-2003	485	30	6
2003-2004	492	80	16
2004-2005	209	0	0
2005-2006	509	49	10
2006-2007	529	98	19

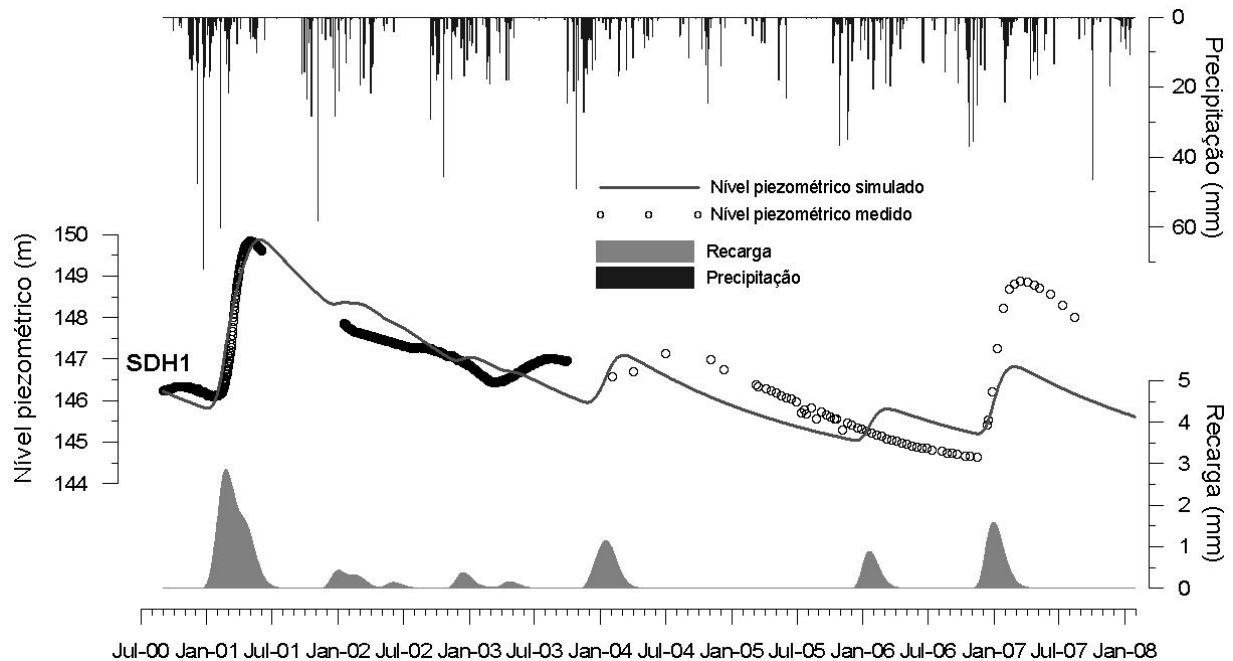


Figura 4.9- Curvas de calibração e recarga estimada pelo modelo EARTH no piezômetro SDH1 de Serpa (SAGB).

4.2.2.3. Qualidade da calibração do modelo EARTH

Uma boa estimação/calibração deve conduzir, em média, a erros nulos, designado por *condição de não enviezamento universal* e, os erros de estimação, devem apresentar uma variância mínima (variância de estimação).

O erro de estimação representa o erro cometido na estimação do valor médio desconhecido da variável (desvios entre o valor real e o valor estimado)

O *Erro Médio* corresponde ao valor médio do erro de estimação e a *Variância* de estimação corresponde à variância do erro de estimação.

Um valor do erro médio de estimação próximo de zero indica um enviezamento mínimo da estimação; para valores positivos significa subestimação e para valores negativos tendência de sobrestimação.

O Quadro 4.10 indica os valores estatísticos comparativos entre as medições experimentais, os valores calculados pelo modelo EARTH e também os estatísticos de

validação para as 3 séries temporais consideradas.

Nas três séries temporais objecto de calibração, o enfiamento foi mínimo, com ligeira tendência de subestimação na série piezométrica de SDH1-Beja. O Coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo situa-se acima de 90%, com excepção do piezómetro SDH1-Beja, com 73%.

Quadro 4.10– Análise estatística dos valores experimentais e dos resultados do modelo EARTH.

Parâmetros	Piez. JK7-Beja		Piez. SDH1-Beja		Piez. SDH1-Serpa	
	Calc.	Med.	Calc.	Med.	Calc.	Med.
N	475	475	116	116	961	961
Mínimo	225.77	224.99	219.35	219.18	145.04	144.63
1º Quartil	227.52	227.49	222.56	222.58	146.27	146.44
Média	227.89	227.82	222.46	222.84	147.10	147.05
Mediana	227.90	227.95	222.75	223.36	146.97	146.97
3º Quartil	228.38	228.34	222.85	223.44	147.83	147.37
Máximo	229.47	228.61	223.20	223.50	149.87	149.85
Desv. Padrao	0.612	0.636	0.766	0.994	1.052	0.944
Variância	0.374	0.404	0.587	0.989	1.108	0.890
Erro Médio Estimação	0.071		0.382		-0.051	
Variância Erro Estimação	0.056		0.136		0.219	
Coef. Correlação (%)	93		73		90	

Os resultados mensais e diários do modelo EARTH para os dois piezómetros de Beja e para o piezómetro de Serpa, encontram-se listados no Anexo III.

4.3. COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS

Relativamente ao SAGB, estão referenciados na bibliografia estimativas de Oliveira & Lobo Ferreira (1994) que apontam para uma taxa de recarga de 30% da precipitação média anual. Em Duque (1997) admite-se uma taxa de recarga média de 4%, em resultado da calibração matemática do modelo de fluxo, que foi mais tarde corrigida para 14% (Duque, 2005). Nas conclusões do projecto ERHSA (Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo) admite-se para o SAGB uma recarga média de 10% (ERHSA, 2001).

Em Paralta (2001) admite-se uma recarga média anual entre 10 e 20%, com base no balanço de cloretos e no balanço hídrico entre a precipitação e as extracções contabilizadas na bacia hidrográfica de Pisões, em Beja. Mais tarde, com a aplicação do modelo de balanço hídrico sequencial diário EARTH (van der Lee & Gehrels, 1990), obtiveram-se valores médios dentro deste intervalo e até superiores (Paralta *et al.*, 2008b).

Estão referenciados na bibliografia inúmeros métodos com aplicação no cálculo da recarga e modelação de fluxo e transporte de massa no solo e zona vadosa. No âmbito deste trabalho, aplicaram-se 3 metodologias distintas e complementares, de forma a efectuar um estudo comparativo dos resultados obtidos e a respectiva análise crítica:

1. Traçadores químicos (Balanço de Cloretos);
2. Quantificação das extracções;
3. Balanço hídrico sequencial diário – modelo EARTH.

4.3.1. Traçadores químicos (balanço de cloretos)

A recarga aquífera pode ser estimada a partir de traçadores químicos como o **ião cloreto**, que são produzidos naturalmente na atmosfera terrestre, a partir da água do mar.

A concentração de cloreto no solo e até à profundidade radicular da vegetação dominante, aumenta em resultado da evapotranspiração. Para profundidades superiores permanece aproximadamente constante, podendo ser usado como traçador químico.

A partir do valor das concentrações em cloreto da água da chuva e de amostras de água do aquífero é possível obter um balanço de massa do ião cloreto de acordo com expressão simplificada [4.26], conforme Custódio & Llamas (1996), assumindo que se trata

de um elemento conservativo e que não existem fontes anómalas, naturais ou antrópicas de cloreto:

$$I_e = I / P \cong C_p / C_i \quad [\text{Eq. 4.26}]$$

em que,

I_e - infiltração eficaz ou recarga

I - água de infiltração profunda (mm)

P - precipitação média anual (mm)

C_p - concentração em cloreto na água de precipitação

C_i - concentração em cloreto na água de infiltração profunda

Para a aplicação desta metodologia dispõe-se de um conjunto total constituído por 66 amostras da totalidade do aquífero, provenientes de Duque (1997), colhidas no Verão de 1995 e por 35 amostras provenientes da área de Beja, entre 1997 e 1998 (Paralta, 2001).

Acrescem ainda 54 determinações de cloreto na água subterrânea efectuadas no sector dos gabros de Serpa, entre 1997 e 2002 (Paralta & Francés, 2000b), perfazendo um total de 155 determinações do ião cloreto em mais de uma centena de origens de água subterrânea.

O Quadro 4.11 indica a distribuição estatística do teor em cloreto das amostras consideradas.

Quadro 4.11- Estatística do teor em Cloreto no SA dos Gabros de Beja (mg/L).

Amostras	Mínimo	Q ₁	Mediana	Média	Q ₃	Máximo	Desv. Padrão
155	13,0	22,0	32,5	48,2	59,4	235,0	39,8

Relativamente à ocorrência de cloretos na água da chuva dispõe-se de 25 amostras colhidas entre 1997 e 2003 nas localidades de Beja (7 amostras), Serpa (5 amostras) e Ferreira do Alentejo (13 amostras).

O Quadro 4.12 indica a distribuição estatística do teor em cloreto na água da chuva.

Quadro 4.12- Estatística do teor em Cloreto na água da chuva do SA dos Gabros de Beja (mg/L).

Amostras	Mínimo	Q ₁	Mediana	Média	Q ₃	Máximo	Desv. Padrão
25	0,4	2,2	3,4	4,2	5,5	13,4	3,3

Não considerando os valores extremos, resulta da aplicação da expressão [4.26] para o intervalo inter-quartil, Q₁ a Q₃, uma infiltração eficaz na ordem dos 10% da precipitação média anual.

4.3.2. Quantificação das extracções

A longo prazo, num sistema em equilíbrio, as extracções de águas subterrâneas equivalem à recarga que ocorre na zona de influência das captações. Por esse motivo, o somatório das extracções é um bom estimador da recarga que ocorreu, com a vantagem de ter um grau elevado de exactidão por ser uma variável mensurável, com possibilidade de não comportar erros de medição.

Nas 16 captações municipais de Beja eram captados entre 4 000 a 5 000 m³ de água subterrânea diariamente, antes da entrada em funcionamento da adução a partir da albufeira do Rôxo em 1985, o que representa em termos médios, a extracção de 1 650 000 m³ de água subterrânea por ano, mesmo em épocas de estiagem.

A área de recarga ou zona de afluência das captações representa no total 20 km², o que significa, em termos médios, que 1 km² do aquífero gabro-diorítico pode fornecer cerca de 80 000 m³ de água subterrânea por ano, embora este valor seja difícil de manter durante os meses de Verão e, mais ainda, após períodos plurianuais de seca.

Fazendo o balanço entre as extracções anuais de água subterrânea (1 650 000 m³) e a precipitação média anual (584 mm) na área considerada (20 km²) que terá sido de 11,7 x 10⁶ m³ (Estação Meteorológica de Beja, séries 1958-88), verifica-se que as extracções representavam 14% da precipitação média anual.

Não foram, no entanto, contabilizados os consumos para agricultura, pelo que os valores de produtividade aquífera apontados serão seguramente superiores, bem como a recarga.

5. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR NITRATOS: ABORDAGEM ISOTÓPICA

5.1. O AZOTO NOS ECOSISTEMAS

O excesso de azoto nos ecossistemas e, inevitavelmente, nos meios aquáticos, é um problema à escala global, com implicações ambientais, sociais (saúde pública) e económicas importantes, consoante a gravidade e extensão do fenómeno.

Apresenta-se uma perspectiva holística do problema do excesso de azoto e um enquadramento sobre a contaminação por nitratos das águas subterrâneas em Portugal e, especificamente no Alentejo, onde se situa o caso de estudo.

O Azoto é o 14^o elemento da Tabela Periódica. Foi descoberto em 1790 por Jean Claude Chaptal. Dois séculos depois, o papel do azoto nos processos bioquímicos e a sua contribuição fundamental para os nutrientes está muito estudado.

Assim como o azoto é fundamental na nutrição humana, é também crítico para as plantas e os animais. Desde o fitoplâncton até aos animais superiores, toda a organização dos ecossistemas está também dependente da disponibilidade de azoto. Em consequência, o azoto libertado pelos alimentos ou na produção de energia tem um potencial de impacto elevado na saúde humana e nos ecossistemas naturais (Galloway & Cowling, 2002b).

O corpo humano necessita aproximadamente de 2 kg de azoto por ano, mas a Humanidade produz cerca de 20 kg/ano por pessoa, nos processos de produção de alimentos. O azoto que não entra na alimentação humana é distribuído por vários compartimentos dos ecossistemas naturais.

Os fertilizantes agrícolas comerciais azotados constituem aproximadamente metade de todo o azoto utilizado em áreas agrícolas para a produção de alimentos. Prevê-se que a população aumente 2 biliões nos próximos 20 anos, estimando-se que pelo menos 60% da Humanidade dependa, para a sua sobrevivência, de fertilizantes azotados.

O grande desafio do futuro será compatibilizar a crescente necessidade de alimento e energia com a minimização dos impactes ambientais negativos. Em 2000, o consumo mundial de fertilizantes azotados na agricultura foi de aproximadamente 82 Mt. (Fig. 5.1).

A Europa Ocidental, a Índia e os E.U.A. consomem entre 11 a 12 Mt/ano cada, enquanto a China consome mais do dobro, cerca de 23 Mt. A maior parte dos fertilizantes azotados comerciais é fornecida a partir de derivados de amónia, constituída por 82% de azoto. A China é o maior produtor mundial de amónia com cerca de 25% da produção mundial. Os E.U.A. e a Índia produzem aproximadamente 21%, ou seja, estes 3 países no seu conjunto produzem cerca de metade da produção mundial. A ureia (46% de N) é o fertilizante azotado mais comercializado a nível mundial, sendo os maiores produtores a China (29%) e a Índia (18%). A Rússia e a Ucrânia exportam cerca de 25% da produção mundial de ureia, enquanto os E.U.A. e o Vietname, em conjunto, importam cerca de 25% da produção mundial (Fixen & West, 2002).

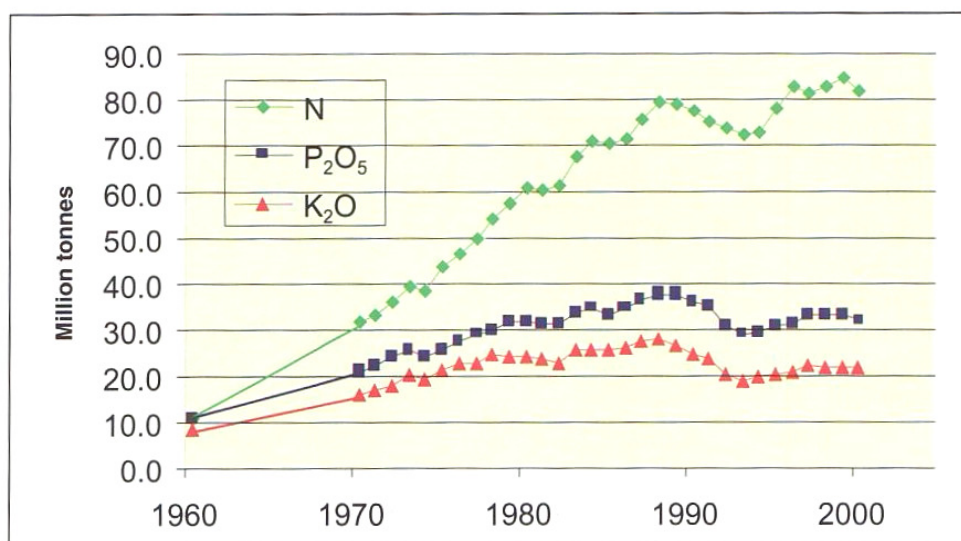


Figura 5.1- Consumo mundial de fertilizantes (in Fixen & West, 2002).

Desde a era pré-industrial, a taxa global de fixação de azoto duplicou. A fixação de azoto é a transformação do abundante azoto gasoso (N₂), que constitui 80% da massa total da atmosfera terrestre em formas “reactivas”, incluindo amónia (NH₃), amoniacal (NH₄⁺), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), óxidos de azoto (NO e NO₂), N₂O₅ e óxidos nitrosos (N₂O₅).

As actividades humanas aumentaram a mobilidade de azoto “reactivo” dentro e entre ecossistemas terrestres e aquáticos e a atmosfera.

Enquanto a poluição por excesso de azoto ocorre a nível local, a sua influência estende-se a nível regional e global ao deslocar-se pela atmosfera e pela água através das fronteiras políticas (países) e geográficas.

As perdas de compostos de azoto “reactivo” para a atmosfera e meio hídrico resultam em impactes negativos na saúde humana, em invisibilidade atmosférica e aquecimento global e na destruição do equilíbrio natural dos sistemas agrícolas terrestres e dos ecossistemas aquáticos (Van Klass *et al.*, 2002).

Por volta de 1965, a taxa de produção de azoto pelas actividades humanas excedia a sua produção natural de azoto. A acumulação de azoto nos reservatórios ambientais tem impacte significativo no Homem e nos ecossistemas. De acordo com Galloway & Cowling (2002b), apresentam-se as vantagens e inconvenientes do “azoto reactivo”.

O termo azoto (N) e “azoto reactivo” (Nr), inclui todas as formas de azoto sob a forma biológica, reacções fotoquímicas e compostos de azoto radioactivos na atmosfera e biosfera. Para além disso, inclui ainda o azoto (N) inorgânico (NH_3 , NH_4^+), formas oxidadas inorgânicas (NO_x , HNO_3 , N_2O , NO_3^-) e os compostos orgânicos como a ureia, as aminas e as proteínas.

As vantagens e inconvenientes do “azoto reactivo” podem ser listadas de forma resumida em:

a) Efeito na saúde humana:

- Aumento da qualidade nutricional dos alimentos na dieta alimentar numa população em constante crescimento (6 biliões de pessoas);
- Problemas cardíacos e respiratórios provocados pela exposição a níveis elevados de azoto;
- Contaminação por nitratos e nitritos de água de consumo com efeitos no síndrome do “bebé azul” e certos tipos de cancro;
- Expansão de algas tóxicas prejudiciais para os humanos.

b) Efeitos directos do azoto nos ecossistemas:

- Aumento da produtividade nos ecossistemas naturais;
- Aumento do impacte de azoto nas culturas (florestas e ecossistemas naturais), tornando-os mais vulneráveis às pragas e aos insectos;
- Acidificação e eutrofização em florestas, solos e ecossistemas aquáticos da água doce;
- Eutrofização e défice de oxigénio nos ecossistemas costeiros;
- Diminuição da biodiversidade nos ecossistemas aquáticos e terrestres.

c) Efeitos indirectos na sociedade:

- Melhoria da saúde e bem-estar das populações;
- Alterações no uso do solo;
- Alterações climáticas induzidas pela emissão de N_2O e formação de ozono na atmosfera.

A magnitude dos fluxos de azoto determina se os efeitos são benéficos ou prejudiciais. Todos estes efeitos estão relacionados através de fluxos bio-geoquímicos do azoto (Fig. 5.2).

A combustão da biomassa, combustíveis fósseis e a actividade dos microorganismos do solo, são a fonte primária das emissões de NO_x , enquanto as actividades agrícolas, incluindo a fertilização e a criação de gado, são as fontes primárias de NH_3 para a atmosfera.

Em função do tipo de solo e da ocupação agrícola, uma parte considerável dos aquíferos europeus estão afectados por excesso de azoto. Uma avaliação preliminar, apresentada pela Agência Ambiental Europeia conclui que em 24 aquíferos de 33 estudados, a média de pelo menos um local de amostragem excede os 50 mg/L de nitratos (50 mg/L NO_3). Em 6 casos, o valor médio para todo o aquífero excede o valor de referência (Galloway & Cowling, 2002a).

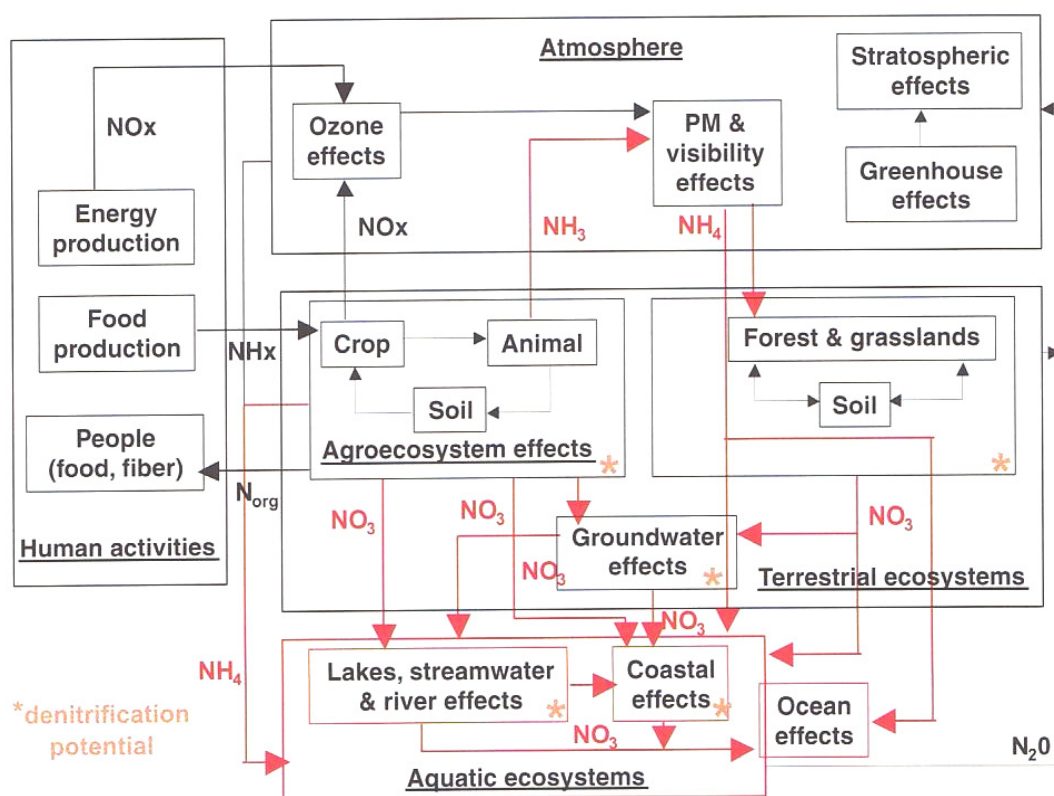


Figura 5.2- Ciclo do azoto entre reservatórios ambientais. As setas vermelhas assinalam as transferências entre os reservatórios aquáticos (Galloway & Cowling, 2002b)

A figura 5.3 representa o mapa europeu de excesso de azoto em 1995 (Fig. 5.3 A) e uma projecção para 2010 (Fig. 5.3 B), segundo ECC (1999).

Em termos ambientais, a eutrofização dos meios aquáticos foi identificada pela Agência Ambiental Europeia como uma das 10 prioridades de acção no domínio hídrico.

Os fosfatos foram considerados o nutriente crítico em muitos ecossistemas aquáticos, mas os nitratos têm vindo a ocupar essa posição. Ao contrário dos fosfatos, o azoto é bastante móvel e pode afectar facilmente as águas subterrâneas.

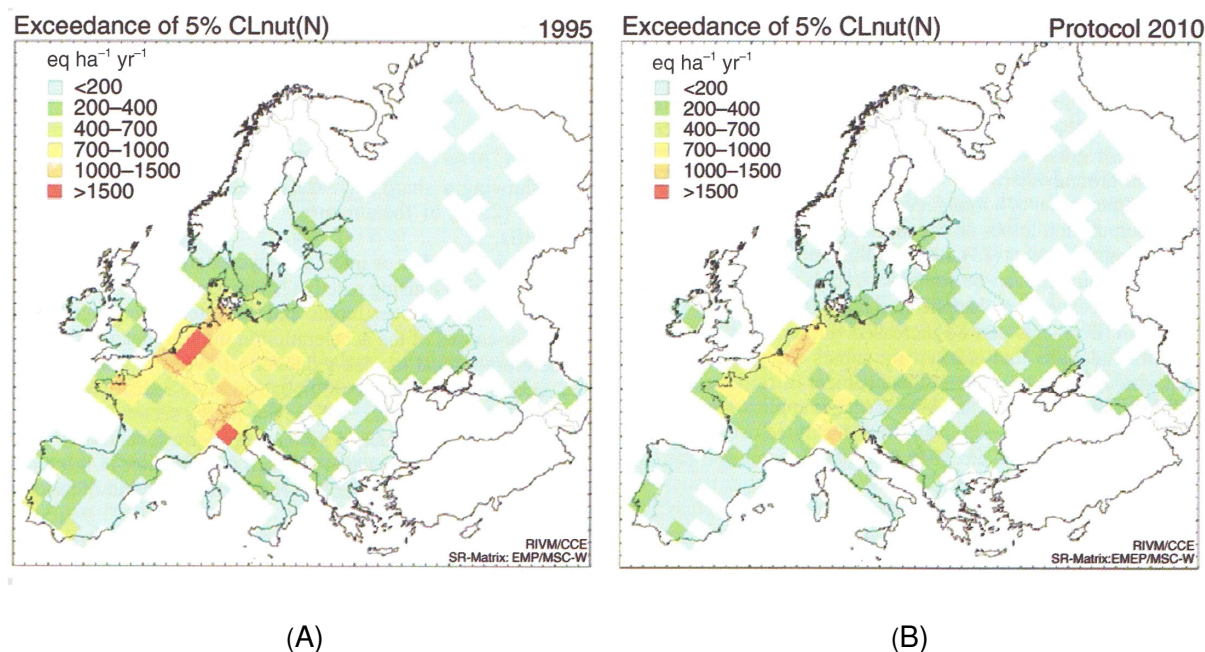


Figura 5.3- Áreas em risco de exceder 5% da carga máxima de azoto (N) em função dos usos agrícolas (CEE, 1999).

A presença de nitratos em excesso na água, provoca o crescimento descontrolado de flora aquática, conduzindo à redução do oxigénio dissolvido, que por sua vez vai afectar as comunidades aquáticas e pode ser transmissível aos humanos. Esta situação tem impacte no aparecimento de algas tóxicas, na diminuição da biodiversidade e no equilíbrio ecológico dos ecossistemas.

Do ponto de vista da saúde pública, alguns estudos sugerem que a concentração elevada de nitratos na água pode estar implicado em diversos tipos de cancro (ovário, fígado e estômago).

Os actuais valores padrão da U. S. Environmental Protection Agency (E.P.A.) para os nitritos (45 mg/L) e nitratos (10 mg/L) foram definidos para evitar a metahemoglobinémia em crianças que consumiam água contaminada por nitratos.

Em Inglaterra, um estudo ecológico detectou maior incidência de tumores cerebrais em adultos, em áreas com altas quantidades de nitratos. Um estudo desenvolvido em mais de 20 000 mulheres encontrou uma relação entre a quantidade de nitratos e o cancro do ovário (Wolfe *et al.*, 2002).

Estudos realizados em populações chinesas sujeitas a altas concentrações de nitratos nas águas de consumo concluiu a sua relação com cancros no estômago e no fígado (Weyer, 2001).

Em Portugal não existem estudos epidemiológicos consistentes, mesmo nas zonas mais afectadas por consumo de água com nitratos (Gouveia *et al.*, 2004).

5.1.1. Ciclo do Azoto

Neste âmbito, importa analisar os aspectos essenciais do ciclo do azoto e do comportamento do ião nitrato no solo, na zona vadosa e nas águas subterrâneas, no sentido de compreender quais são os principais mecanismos que influenciam a contaminação difusa de origem agrícola.

O ciclo do azoto na natureza é, de facto, um conjunto de pequenos ciclos interligados, conforme representado esquematicamente e de forma simplificada na Figura 5.4 (Pratt & Jury, 1984).

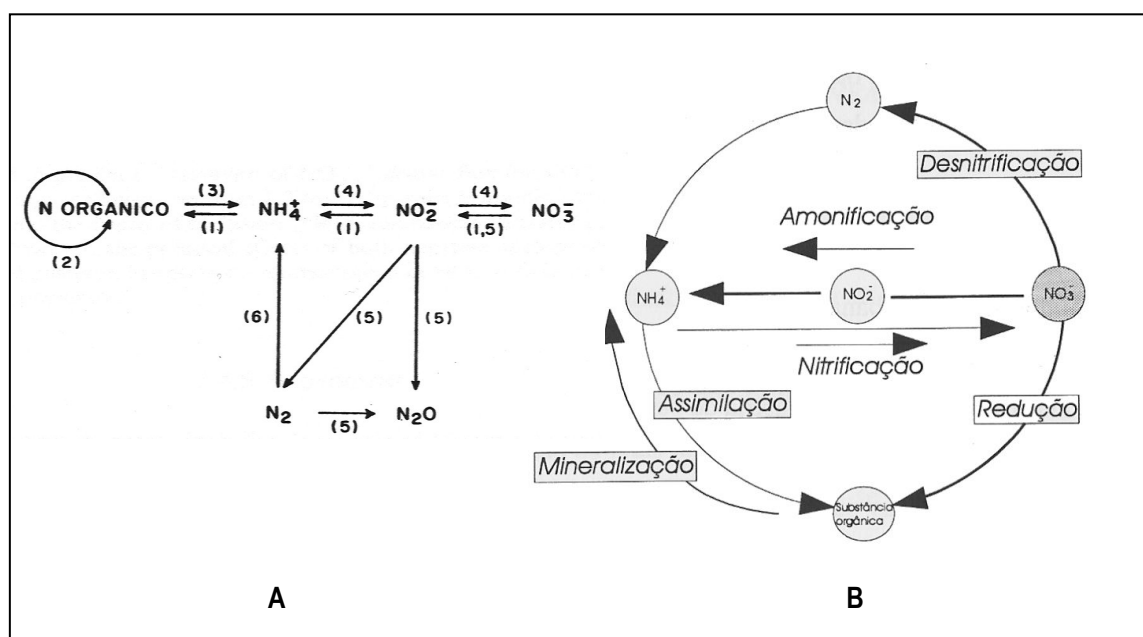


Figura 5.4- Ciclo biológico simplificado do Azoto: A - (1) assimilação orgânica; (2) transformações orgânicas; (3) amonificação; (4) nitrificação; (5) desnitrificação e (6) fixação; B - Processos responsáveis pela evolução dos compostos azotados no subsolo (Pratt & Jury, 1984).

O conjunto de factores e processos bioquímicos que condicionam o movimento e transformação do azoto no solo são inúmeros, referindo-se os mais significativos.

A imobilização do azoto mineral (NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-) é promovida pelos microorganismos heterotróficos do solo, transformando-o em compostos orgânicos. A absorção pelas plantas conduz também à formação de compostos orgânicos azotados.

O processo inverso, de mineralização do azoto orgânico, é efectuado pelas bactérias heterotróficas amenizantes do solo, que promovem a hidrólise das proteínas e a formação de aminoácidos (Eq. 5.1) e pelas bactérias amonificantes que actuam sobre os produtos anteriores transformando-os em sais amoniacais (Eq. 5.2 e 5.3).



A nitrificação é promovida por microorganismos autotróficos (nitrificantes) e consiste na transformação dos sais amoniacais em nitritos e destes em nitratos segundo a equação 5.4.



Quando o meio aquífero se torna redutor, ocorre de forma natural o processo de desnitrificação, que corresponde à redução dos nitratos em azoto gasoso em presença de um doador de electrões, segundo a seguinte semi-reacção redox (Eq. 5.5):



Os processos de desnitrificação do nitrato e de volatilização do amoníaco conduzem a perdas de azoto do solo. Os nitratos que não são absorvidos pelas plantas, podem ficar temporariamente imobilizados pelos microorganismos do solo ou ser lixiviados pela água de percolação.

Os elementos presentes nos aquíferos capazes de reduzir substancialmente os nitratos são a matéria orgânica, na presença de bactérias heterotróficas, a pirite e os silicatos ferrosos, em presença de bactérias quimiolitotróficas.

Devido ao valor de variação da energia livre de reacção mais elevado, a redução pela matéria orgânica é o processo dominante. As bactérias heterotróficas utilizam o carbono

orgânico como doador de electrões, reduzindo, segundo a sequência electroquímica representada no Quadro 5.1, o oxigénio, seguido dos nitratos, do manganês, do ferro férrico e, finalmente, dos sulfatos.

Quadro 5.1- Sequência dos processos redox num aquífero em sistema fechado (Mariotti, 1994).

Processo Redox	Reacção	$\Delta G^{\circ}_{(w)}$ *
Respiração aeróbica	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$[Eq. 5.6]	-502,1
Desnitrificação	$CH_2O + 4/5NO_3^- + 4/5H^+ \rightarrow CO_2 + 2/5N_2 + 7/5H_2O$[Eq. 5.7]	-476,6
Redução do Mn (IV)	$CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + CO_2$[Eq. 5.8]	-340,2
Redução do Fe (III)	$CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + 11H_2O + CO_2$[Eq. 5.9]	-115,9
Redução dos sulfatos	$CH_2O + 1/2SO_4^{2-} + 1/2H^+ \rightarrow 1/2HS^- + H_2O + CO_2$[Eq. 5.10]	-104,6
Metanogénese	$CH_2O + 1/2 CO_2 \rightarrow 1/2CH_4 + CO_2$[Eq. 5.11]	-92,9

* variação da energia livre de reacção $DG^{\circ}_{(w)} = DG^{\circ} - RT \ln[H^+]^p$ onde $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $p = \text{coef. estequiométrico de } [H^+]$

Constata-se que, devido a valores da variação da energia livre de reacção bastante próximos, a desnitrificação é muito competitiva em relação à respiração aeróbica, podendo iniciar-se enquanto existir ainda oxigénio dissolvido no meio (Mariotti, 1994).

O carbono orgânico dissolvido (COD) é, portanto, indispensável à ocorrência da desnitrificação, sendo muitas vezes o factor limitativo desta reacção. Pode encontrar-se naturalmente no material do aquífero, na matéria orgânica depositada com o sedimento, ou provir do solo e ser transportado através da zona vadosa até a zona saturada. Esta fase é primordial, pois regula a quantidade de COD que permitirá, ou não, o processo de desnitrificação. A desnitrificação está portanto directamente relacionada com o tempo de residência das águas de percolação na zona vadosa (*in op. cit.*).

É de notar, contudo, que algumas espécies químicas redutoras podem estar presentes no meio aquífero, tal como o enxofre, e desse modo tornar o meio redutor.

Pode considerar-se que os principais factores que influenciam os processos de desnitrificação são:

1. a taxa de oxigenação da zona vadosa e do aquífero;
2. a presença de espécies redutoras;
3. a quantidade de matéria orgânica na zona vadosa e no aquífero.

5.1.2. Contaminação por nitratos das águas subterrâneas

As actividades agrícolas, através da utilização de fertilizantes e produtos fitofarmacêuticos, têm sido apontadas por vários cientistas como o principal factor de poluição difusa (Aller *et al.*, 1987; Appelo & Postma, 1996; Pekny & Skorepova, 1999; Böhlke, 2002; Foster, 1987 e Freeze & Cherry, 1979).

Os principais constituintes dos fertilizantes azotados são o azoto (N), o fósforo (P) e o potássio (K). Enquanto os dois últimos apresentam pouca mobilidade na maioria dos solos e não constituem um grande perigo de poluição difusa, a contaminação por nitratos das águas subterrâneas é frequentemente observada nas zonas agrícolas (Fig. 5.5).

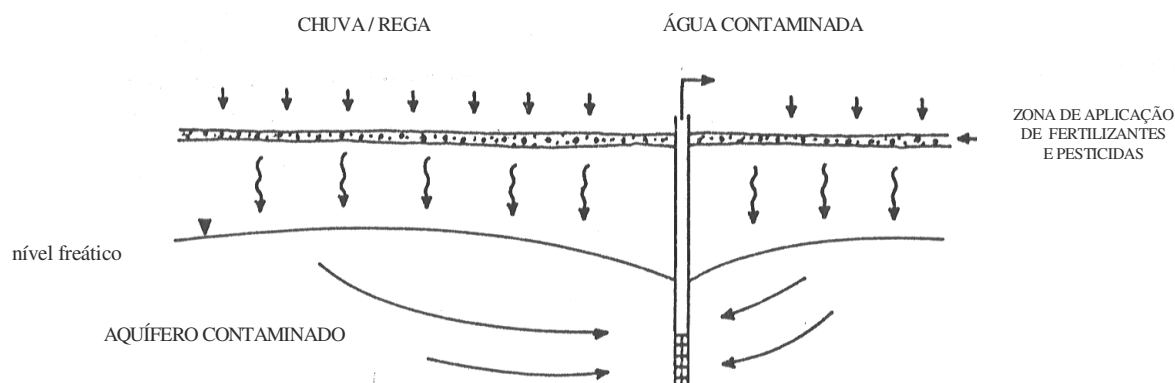


Figura 5.5- Esquema simplificado da contaminação difusa por actividades agrícolas em aquíferos livres ou freáticos (adaptado de IGME, 1985)

As práticas de adubação incorrectas (aplicação de fertilizantes em quantidades superiores às necessidades das culturas ou aplicação em época errada) provocam a acumulação de compostos azotados no solo. Estes encontram-se sob as formas de ião amónio (NH_4^+), amoníaco (NH_3), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), azoto gasoso (N_2), óxido de azoto (N_2O) e azoto orgânico (NH_2) num estado de equilíbrio dinâmico.

Em condições aeróbicas e em presença de matéria orgânica abundante, os processos de amonificação (transformação do azoto orgânico em NH_4^+) e de nitrificação (transformação de NH_4^+ em NO_3^-) provocam a mineralização do azoto orgânico em nitrato, que constitui o produto final e estável destas reacções.

O ião nitrato é muito solúvel na água e não é retido pelo “complexo adsorvente” do solo (argila e húmus), pois ambos possuem carga eléctrica negativa. O processo de transporte pode ser muito lento, sendo função das características do solo e do subsolo. No entanto, a contaminação das águas subterrâneas é geralmente inevitável, podendo ser constatada algumas décadas após o início da fertilização.

Nas águas subterrâneas, o ião nitrato apresenta elevada mobilidade, devido à sua grande solubilidade, à sua adsorção praticamente nula e a um retardamento baixo ou nulo, podendo migrar facilmente para longas distâncias a partir da sua entrada no sistema.

O potencial de lixiviação do nitrato na zona não saturada depende, em grande parte, da estrutura e da porosidade do meio e potencia-se no caso do azoto residual no solo existir em grande quantidade e ocorrerem taxas elevadas de infiltração ou recarga do aquífero.

A figura 5.6 pretende representar os múltiplos processos que intervêm no sistema solo-planta, relacionados com a dinâmica do azoto no solo e nas águas subterrâneas.

A previsão da quantidade de nitrato lixiviada para as águas subterrâneas é difícil de concretizar devido (i) heterogeneidade dos solos, (ii) sazonalidade das entradas de água e azoto mineral e (iii) processos naturais de desnitrificação que ocorrem ao nível do solo. Acrescem também factores como a espessura da zona vadosa, a taxa de recarga efectiva, a topografia etc, que dificultam a avaliação rigorosa da massa mineral lixiviada.

Alguns autores apontam taxas de lixiviação de nitratos que vão desde 18% para a Campina de Faro (Almeida & Silva, 1987), 20 % para os Gabros de Beja (Duque, 2005) e 30% em culturas do milho no Vale do Sorraia (Cameira, 1999). Uma perspectiva bibliográfica a partir de dezenas de trabalhos aponta para valores de perdas de nitratos entre 10 e 50% (Böhlke, 2002).

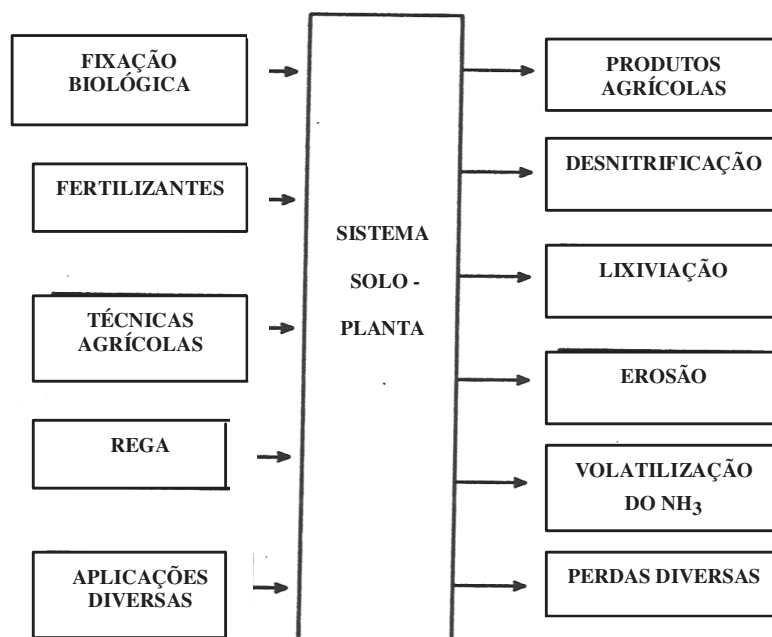


Figura 5.6- Entradas e saídas de azoto no sistema solo-planta (Pratt & Jury, 1984).

Está registada na bibliografia a associação entre as zonas contaminadas por nitratos e as zonas de regadio (Batista, 2003, Céron *et al.*, 1999, Custódio & Llamas, 1996, IGME, 1985; Stigter, 2005 e Vbra & Zoporezec, 1994).

De facto, a irrigação provoca o aumento dos teores em sais e nitratos no solo e nas águas subterrâneas, devido à evapotranspiração e ao efeito de reciclagem. Este processo corresponde ao retorno das águas de irrigação de origem subterrânea para o aquífero, o que favorece os processos de reconcentração cíclica e uma maior mobilização dos fertilizantes e pesticidas (Aller *et al.*, 1987; Fetter, 1993 e Stigter *et al.*, 1998).

Os ecossistemas agrícolas com maior desenvolvimento do regadio, associados a áreas de maior vulnerabilidade aquífera, são áreas de risco potencial de poluição agrícola a partir de nitratos e, eventualmente, de pesticidas.

As figuras 5.7 e 5.8 indicam as principais áreas com risco de contaminação agrícola, (que são praticamente coincidentes com as principais zonas de regadio em Portugal) e as cargas difusas agrícolas e de origem em suiniculturas, de acordo com o Plano Nacional da Água (INAG, 2001).

Segundo o PNA, os maiores consumos de água para rega, verificam-se nas bacias do Tejo (1 990 hm³/ano), Douro (1 345 hm³/ano), Mondego (625 hm³/ano), Sado (440 hm³/ano), Guadiana (400 hm³/ano) e Vouga (355 hm³/ano).

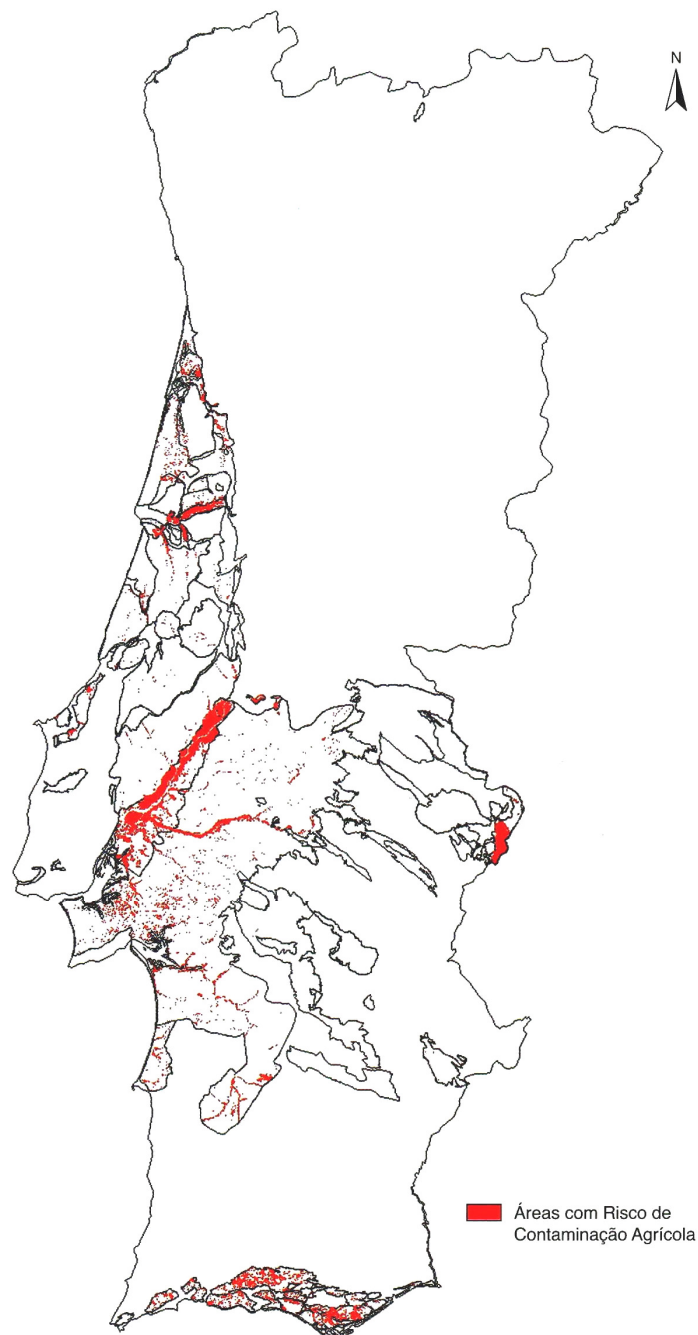


Figura 5.7- Carta das áreas com risco de contaminação agrícola em Portugal Continental (INAG, 2001).

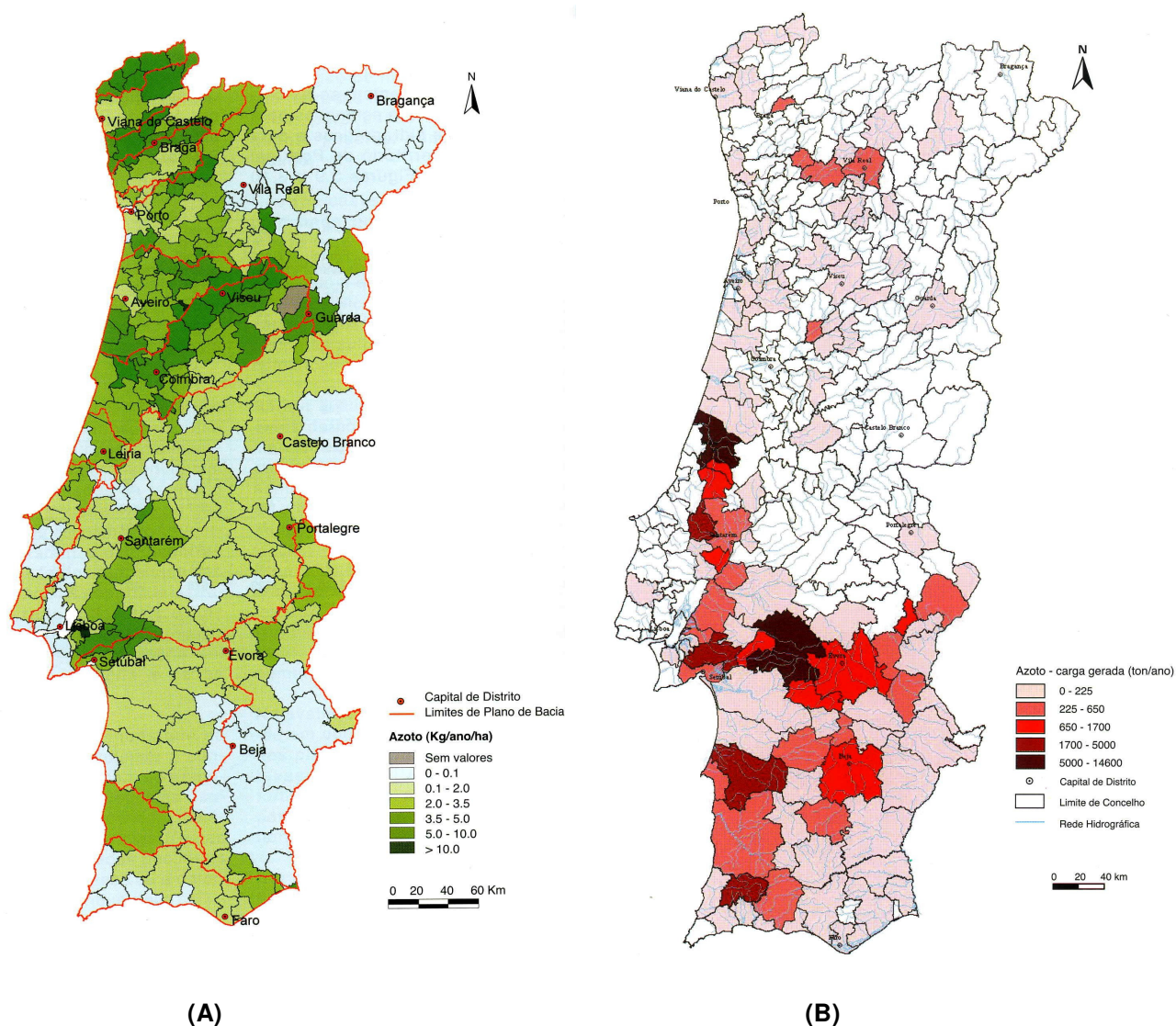


Figura 5.8- Mapa da carga poluente de azoto de origem difusa (A) e com origem em suiniculturas (B) em Portugal Continental (INAG, 2001).

Em Portugal Continental estão identificados, pelo menos, 17 aquíferos com níveis preocupantes de poluição por nitratos, dos quais seis foram designados Zonas Vulneráveis (ZV), pela Portaria nº 1100/2004, de 3 de Setembro e dois pela Portaria nº 833/2005, de 16 de Setembro de 2005.

As situações de maior risco reconhecido de poluição das águas subterrâneas por nitratos e parcialmente reconhecidas como ZV são as seguintes:

- Quaternário de Aveiro (ZV n.º 2);
- Aluviões do Mondego;
- Aluviões do Tejo (ZV n.º 5);
- Monforte-Alter do Chão;
- Estremoz-Cano;
- Elvas-Vila Boim;
- Campo Maior;
- Mira (ZV n.º 4);
- Luz-Tavira (ZV n.º 8).
- Gabros de Beja (ZV n.º 6);
- Luz de Tavira;
- S. João da Venda-Quelfes;
- Campina de Faro (ZV n.º 3);
- Chão de Cevada;
- Almansil-Medronhal;
- Esposende-Vila do Conde (ZV n.º 1);
- Elvas-Vila Boim (ZV n.º 7).

Neste tema, importa referir o estado da arte nacional sobre a problemática da contaminação agrícola de aquíferos, referindo-se os principais trabalhos no âmbito da Hidrogeologia.

Vários autores da área das Ciências Agronómicas, da Saúde e da Hidrogeologia têm apresentado estudos que referem a situação da contaminação por nitratos em vários sistemas aquíferos.

Na região Norte, refiram-se os estudos de Heitor (1999, 2000) e Yolanda Pedrosa *et al.* (2002).

Na região do Vale do Tejo, refiram-se os trabalhos de Cerejeira (1993), Cerejeira *et al.* (1995) e Batista (2003) a propósito da contaminação por nitratos e pesticidas das águas subterrâneas e de Simões (2000), a propósito da ocorrência de nitratos nos aquíferos livres aluvionares e pliocénicos do Tejo.

Na região do Alentejo estão referenciados trabalhos de Hidrogeologia, com destaque para a ocorrência de nitratos, em Chambel & Almeida (1998); Duque (1997; 2005), Paralta (2001), Paralta & Ribeiro (2000) e Paralta & Ribeiro (2003). No âmbito da Saúde refiram-se os trabalhos de Gouveia *et al.* (1994; 2004).

Em Paralta (2001) refere-se uma monitorização bimensal durante 3 anos em cerca de 50 pontos de água nas vizinhanças de Beja. Verificou-se que a mediana dos teores em nitratos variava entre 53 e 86 mg/L e que os valores médios mais elevados correspondiam ao período entre Março e Junho/Julho. A recarga aquífera nos Gabros de Beja, em ano hidrológico médio, ocorre entre Dez/Jan e Março/Abril, com uma taxa média anual entre 10% e 20% e, em certos locais, superior a 20%.

Na Orla Meridional refiram-se os trabalhos de Almeida & Silva (1987), Stigter & Almeida (2002) e Stigter (2005), a propósito de estudos de qualidade da água subterrânea afectada por nitratos de origem agrícola.

Os principais **factores que controlam a lixiviação do azoto** podem agrupar-se em factores ambientais, agronómicos e tecnológicos (Santos, 1991; MADRP, 1997). Os factores ambientais correspondem às características do meio receptor, como a textura do solo, o tipo e vulnerabilidade do aquífero (presença de camadas confinantes ou de elevada permeabilidade), a profundidade do nível freático, a precipitação e temperatura, etc.

Os factores agronómicos respeitam ao tipo de cultura, técnicas de regadio e mobilização do solo e, por fim, os factores relacionados com a quantidade de adubação e época ou oportunidade de aplicação.

A aplicação de azoto no solo sob a forma orgânica (detritos vegetais, estrumes, etc) não é solúvel e apresenta processos de nitrificação mais lentos e, portanto, com menos risco de acumulação de nitratos no solo, ou seja, baixo potencial de lixiviação.

A aplicação de sais amoniacais (NH_4^+) apesar de ser solúvel, é facilmente adsorvido pelos elementos colóides do solo não sendo, por isso muito lixiviável. No entanto, pode sofrer processos mais ou menos rápidos de nitrificação em (NO_3^-) e tornar-se solúvel.

A aplicação de azoto sob a forma de nitrato (N-NO_3^-), constitui um composto altamente solúvel, sem adsorção ao nível do solo. Os nitratos que não são absorvidos pelas plantas sofrem arrastamento até às linhas de água ou percolação pela zona vadosa até ao nível freático.

O azoto aplicado sob a forma de Ureia também é muito solúvel na água e carece de transformação em azoto amoniacal e, posteriormente, em azoto nítrico (por microrganismos do solo) antes de estar disponível para as plantas.

O factor humano é decisivo ao aplicar fertilizantes azotados excessivos que provocam a acumulação de azoto no solo, favorecendo o seu arrastamento para o meio hídrico.

No sentido de prevenir a poluição das águas superficiais e/ou subterrâneas com nitratos em terrenos de regadio, o Código de Boas Práticas Agrícolas (MADRP, 1997) recomenda o seguinte:

- Aplicar o volume de água adequado (dotação de rega), o qual é função das características do solo a regar, designadamente da sua capacidade de retenção para a água, do seu grau de humidade na altura da rega e da espessura da camada a humedecer;
- Fazer a aplicação da água de rega de maneira tanto quanto possível, uniforme no terreno, evitando zonas com excesso de água que possam originar escoamentos superficiais ou infiltrações profundas;
- Fazer as regas com oportunidade, isto é, antes que as plantas comecem a sofrer de carência hídrica; assim se conseguirá maximizar a absorção de água e de nutrientes do solo, reduzindo a quantidade de azoto residual após as colheitas;
- Aplicar as quantidades de azoto de acordo com a produção esperada, a qual deve ser realisticamente estimada em função da capacidade produtiva da cultura utilizada, da disponibilidade de água para rega e de outros factores de produção;
- Promover ou estimular a expansão em profundidade do raizame das culturas por forma a explorar um maior volume de terra e fazer um melhor uso da água e dos nutrientes, designadamente de nitratos;
- Adoptar o método e processo de rega mais apropriados, os quais dependerão de vários factores, designadamente das características do solo e da topografia do terreno, da qualidade e abundância da água disponível, das exigências específicas da cultura e das condições climáticas da região em que se situe a área a regar;
- Sempre que se recorra à fertirrigação, haverá que assegurar uma distribuição tanto quanto possível uniforme da água de rega, que o mesmo será dizer dos nutrientes por ela veiculados. A administração dos fertilizantes na água de rega só deverá

iniciar-se depois de se ter aplicado um quarto a um quinto da dotação de rega e deverá cessar quando faltar apenas 10 a 20% da água a aplicar.

A realização de rotações de culturas e de consociações de culturas com leguminosas, ao promover o enriquecimento do solo em azoto contribui para diminuir a aplicação de fertilizantes azotados e, por conseguinte, a lixiviação de nitratos.

A possibilidade de aplicação de barreiras reactivas de compostos dadores de electrões nos solos e nas águas subterrâneas, para efeitos de remediação tem sido abordada por vários autores (Canter, 1997; Mariotti, 1986 e Hunter, 2001), mas a sua utilização em cenário real, para promover a descontaminação à escala regional, não é actualmente viável.

5.2. HIDROLOGIA ISOTÓPICA – CONCEITOS TEÓRICOS

5.2.1. Introdução

O uso de isótopos na investigação das águas subterrâneas, nas últimas décadas, tem servido na marcação de fontes de águas e de solutos utilizando modelos simples de misturas, que permitem determinar quanto deriva de cada uma das duas (por vezes três) fontes de composição constante. Com o alargamento do campo da hidrologia isotópica na década de 1990 tornado possível pelo desenvolvimento e acrescida disponibilidade de preparações automatizadas e de sistemas para espectrometria de massa, tem sido documentada uma considerável heterogeneidade da composição isotópica de várias fontes de água e de solutos, incluindo o nitrato.

A integração desta informação isotópica e química nos complexos modelos hidrológicos, constitui uma fronteira importante da investigação das águas subterrâneas.

A aplicação de técnicas isotópicas em hidrogeologia enquadra-se em duas linhas principais de investigação (Kendal, 1998):

- Melhorar o conhecimento sobre o escoamento subterrâneo;
- Identificar a origem e percurso nos aquíferos de vários contaminantes.

Em particular, é fundamental uma melhor compreensão dos fluxos hidrológicos e das fontes de nitratos para a determinação do impacte potencial dos contaminantes sobre as

reservas de água.

A determinação das relações entre as concentrações de nitratos na água subterrânea e na água de superfície, bem como a quantidade de nitrato introduzida por uma fonte particular é complicada (1) pela existência de múltiplas fontes de nitratos em muitas áreas, (2) pela sobreposição de fontes pontuais e não-pontuais, e (3) pela coexistência de vários processos biogeoquímicos com influência na concentração de nitratos.

Em muitos casos, a identificação de isótopos constitui um modo directo de identificação da fonte contaminante uma vez que fontes diferentes correspondem, frequentemente, a níveis distintos de composição isotópica de azoto (e algumas vezes de oxigénio).

No âmbito do Projecto POCTI AGG/47223/2002 (2004-2008) intitulado “Utilização de isótopos de azoto na avaliação do impacte da agricultura na qualidade dos recursos hídricos subterrâneos”, procedeu-se a análises isotópicas de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$, $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$, $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ e $\delta^2\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ em 16 amostras provenientes das vizinhanças de Beja (Aquífero dos Gabros de Beja).

Os resultados e discussão metodológica, resultado da análise conjunta do $\delta^{15}\text{N}$ e do $\delta^{18}\text{O}$ do ião nitrato de águas subterrâneas foram pioneiros desta abordagem em Portugal e foram parcialmente apresentados em Paralta *et al.* (2007; 2008a).

No sentido de compreender a contribuição da hidrologia isotópica na caracterização das águas subterrâneas dos casos de estudo, apresenta-se a fundamentação teórica dos aspectos relevantes dos isótopos ambientais de Oxigénio, Hidrogénio, Trítio e Azoto (nitratos).

5.2.2. Isótopos estáveis de Oxigénio e Hidrogénio

Os elementos são definidos pelo número de protões no núcleo dos átomos. O hidrogénio tem um protão e o oxigénio tem 8 protões. Os isótopos diferem pelo número de neutrões. Os isótopos de hidrogénio são:

- ^1H – Hidrogénio comum (1 protão)
- ^2H – Deuterium (D); 1 protão e 1 neutrão
- ^3H – Trítio (T); 1 protão e 2 neutrões (radioactivo)

O oxigénio tem os seguintes isótopos:

- ^{16}O – Oxigénio comum; 8 protões e 8 neutrões
- ^{17}O – Oxigénio pesado; 8 protões e 9 neutrões
- ^{18}O – Oxigénio pesado; 8 protões e 10 neutrões

A água é composta por hidrogénio e oxigénio (H_2O), portanto pode ocorrer com várias combinações isotópicas.

As combinações que apresentam interesse para os estudos hidroquímicos são o $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (comum), $^1\text{H}^1\text{D}^{16}\text{O}$ (raro) e $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ (raro), sendo as duas últimas as moléculas “pesadas” da água. O isótopo ^1H tem uma abundância de 99,985% relativamente ao ^2H com apenas 0,015%. Relativamente ao oxigénio, o ^{16}O representa 99,76%, o ^{17}O representa 0,035% e o ^{18}O apenas 0,2% (IAEA, 2000).

A composição isotópica da água é expressa por comparação com a composição isotópica da água do mar. Nesse sentido foi definido internacionalmente o padrão designado SMOW (Standart Mean Ocean Water), conforme Craig (1961).

A equação definida em [5.12] representa uma recta de declive 8 em resultado do fraccionamento isotópico em equilíbrio do oxigénio e do hidrogénio. O gráfico da SMOW está representado na figura 5.9.

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰} \quad [\text{Eq. 5.12}]$$

A composição isotópica da água é determinada por espectrometria de massa e expressa em permilagem (‰) de desvio em relação à SMOW.

Os valores são representados por δD para o *deuterium* e $\delta^{18}\text{O}$ para o ^{18}O :

$$\delta\text{D} \text{‰} = \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{amostra}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}} \times 1000 \quad [\text{Eq. 5.13}]$$

e

$$\delta^{18}\text{O} \text{‰} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \times 1000 \quad [\text{Eq. 5.14}]$$

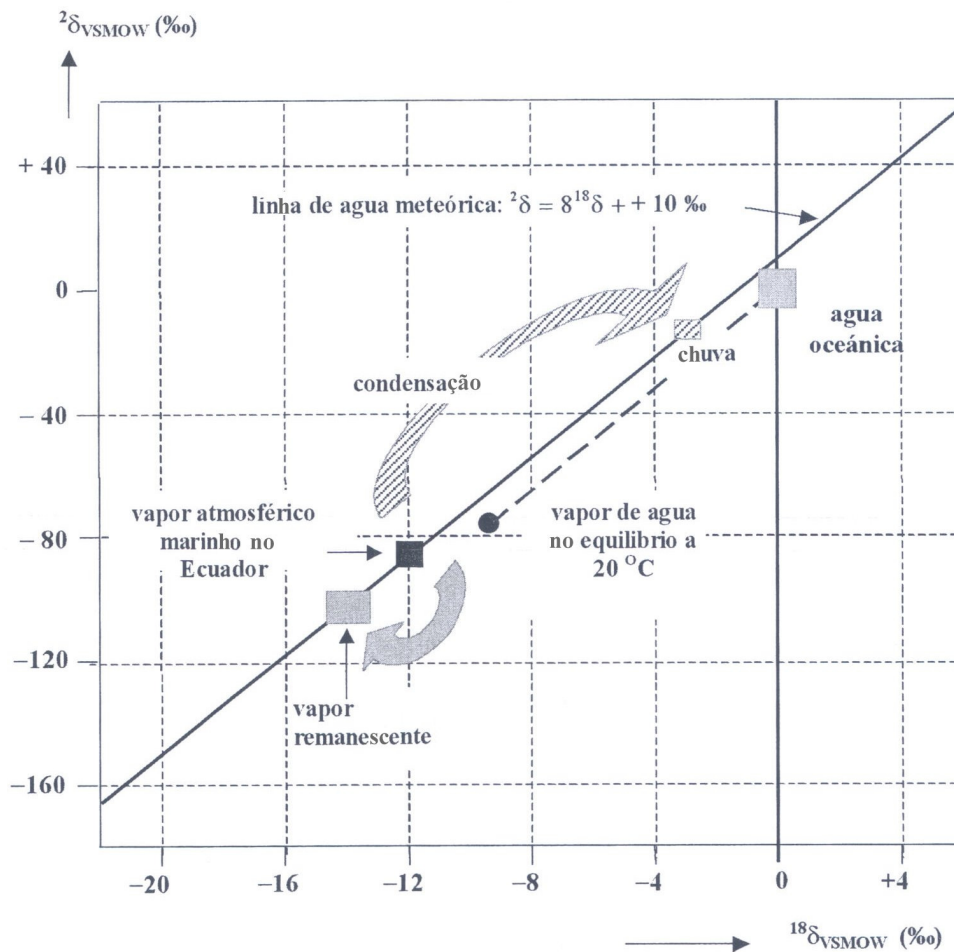


Figura 5.9– Relação entre as variações naturais de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar, do vapor atmosférico e da precipitação sobre a recta da SMOW (IAEA, 2000).

As águas com menos deutério que a SMOW têm um valor de δD negativo e as águas com mais deutério que a SMOW têm um valor positivo. O mesmo acontece com o $\delta^{18}\text{O}$.

A evaporação é um processo físico em que as moléculas de água por acréscimo de energia térmica passam da fase líquida para a fase de vapor (gasosa).

Do ponto de vista isotópico as moléculas de água leves evaporam mais facilmente que as pesadas. Em consequência ocorre um **fraccionamento isotópico** durante a evaporação que enriquece de forma relativa o vapor de água em teores negativos de δD e $\delta^{18}\text{O}$.

Em contrapartida, a água residual fica, em termos relativos, mais rica em isótopos pesados. O fraccionamento isotópico durante a evaporação provoca o fraccionamento durante a formação de nuvens. O vapor das nuvens tem uma composição isotópica mais leve que a água oceânica de origem. Durante a condensação a partir das nuvens, acontece o inverso, as moléculas de água mais pesadas condensam melhor diminuindo o D e ^{18}O que fica na atmosfera.

As águas originais que sofrem evaporação são caracterizadas por altos valores de δD e de $\delta^{18}\text{O}$.

De acordo com Craig (1961), é possível estabelecer uma recta com base na ocorrência de δD e $\delta^{18}\text{O}$ a nível mundial (SMOW) e local (**Local Meteoric Water Line**, LMWL).

A **recta meteórica** é uma referência para a compreensão das origens da água subterrânea e dos sentidos de fluxo. Os valores para a definição da recta meteórica local baseiam-se em amostragem dos episódios de precipitação durante um período suficientemente representativo.

A composição da água da chuva reflecte-se de forma directa ou modificada na composição de água subterrânea. Se as amostras de água subterrânea se projectam sobre a recta ou próximo dela, significa ausência de evaporação antes da infiltração (recarga) e/ou a ausência de troca isotópica com as rochas do reservatório aquífero.

Se os dados isotópicos das amostras de água subterrânea se projectam abaixo da LMWL, indica ocorrência de fraccionamento secundário ou então as águas são mais antigas e foram recarregadas num registo climático com uma LMWL diferente (poderá usar-se o ^{14}C para datação, em caso de dúvida).

Foi possível reconstituir a LMWL de Beja, a partir de registos mensais obtidos entre 1988 e 1991 e disponibilizados pelo Instituto Tecnológico e Nuclear, conforme se apresenta na discussão dos resultados dos casos de estudo.

Estudos de Dansgaard (1964) revelaram que a **temperatura** é o parâmetro fundamental que influencia a composição isotópica da água da chuva. A composição da água da chuva depende da temperatura a que a água do mar é evaporada e, mais importante, a temperatura de condensação que forma as nuvens, a chuva ou a neve.

A relação pode ser representada pela seguinte equação empírica:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,7T_a - 13\text{‰}, \text{ ou } 0,7\text{‰} / ^\circ\text{C} \quad [\text{Eq. 5.15}]$$

e, de forma semelhante,

$$\delta\text{D} = 5,6T_a - 1000\text{‰}, \text{ ou } 5,6\text{‰} / ^\circ\text{C} \quad [\text{Eq. 5.16}]$$

em que T_a é a temperatura média anual do ar.

A LMWL é, portanto, uma combinação da relação entre δD e $\delta^{18}\text{O}$ em função da temperatura e, por conseguinte, varia sazonalmente.

Verifica-se também uma relação entre a **quantidade de precipitação** e a composição isotópica. Quanto mais intensas são as chuvas, menor ou mais negativas são as composições em δD e $\delta^{18}\text{O}$.

Para explicar este “**efeito de quantidade**” considera-se que (Dansgaard, 1964):

- Temperaturas mais baixas produzem nuvens com composição isotópica mais leve (efeito da temperatura) e temperaturas mais baixas favorecem chuvas mais intensas;
- As gotas de chuva submetidas a evaporação, aumentam a chuvada em isótopos pesados. Este efeito é menos notório quando a temperatura ambiente é baixa e quando a precipitação é importante (aumento de humidade no ar).
- A quantidade de precipitação varia sazonalmente ao longo do ano, provocando variações sazonais da composição isotópica da água da chuva.

Vários estudos apontam no sentido de a composição isotópica da água da chuva apresentar tendência para valores mais negativos com o afastamento do litoral. Este **efeito da continentalidade** é reconhecido nas águas subterrâneas da Europa Central (Sonntag *et al.*, 1979). Enquanto progride para o interior do continente, ocorre condensação das moléculas de água com isótopos mais pesados (fenómeno oposto da evaporação). A humidade residual nas nuvens (massas de ar) torna-se progressivamente mais leve na composição isotópica.

De acordo com os autores, verifica-se que o δD apresenta valores mais negativos no interior da Europa, na ordem dos -70‰ δD , do que no litoral, onde se situa nos -30‰ δD . O

efeito da continentalidade pode ser mascarado por outros efeitos, como a temperatura e a altitude.

O **efeito da altitude** manifesta-se pela diminuição de $\delta^{18}\text{O}$ na chuva para altitudes mais elevadas. Em certos casos este efeito manifesta-se também nas águas subterrâneas.

O efeito da altitude deve ser analisado em cada caso de estudo. O gradiente do efeito de altitude determinado na Suíça é de $-0,26\%$ $\delta^{18}\text{O}/100$ m de altitude e na fronteira da Grécia com a Bulgária de $-0,44\%/100$ m de altitude (Gourcy *et al.*, 2007).

No movimento ascendente das nuvens em áreas montanhosas, os isótopos mais pesados são eliminados (sob a forma de chuva) e a precipitação residual fica isotopicamente mais leve. Esta propriedade é bastante útil na determinação da altitude de recarga dos aquíferos, por comparação com $\delta^{18}\text{O}$ das origens de água subterrânea.

Os rios e as águas subterrâneas pouco profundas são frequentemente mineralizadas em regiões áridas e semiáridas. A relação entre o Cl e o $\delta^{18}\text{O}$ pode proporcionar resultados interessantes. Em águas subterrâneas pouco profundas, à profundidade de 1 m, no interior da Argélia, observou-se uma correlação positiva entre a mineralização (Cl) e o $\delta^{18}\text{O}$ devido à evaporação a partir do solo (pouco espesso). Esta conclusão foi confirmada pela projecção das águas mais mineralizadas sobre a linha de evaporação do diagrama δD vs $\delta^{18}\text{O}$ (Gonfiantini *et al.*, 1974).

5.2.3. Isótopo de Hidrogénio ^3H (Trítio)

O Trítio é o isótopo radioactivo do Hidrogénio. Apresenta massa tripla do hidrogénio atómico (H_3) e um período de semi-vida de 12,32 anos.

Os primeiros estudos indicavam que a presença de Trítio natural no ambiente rondaria 1×10^{-18} moles de H_3 para 1 mole de H (Grosse *et al.*, 1951). Esta relação ficou conhecida por “unidade de trítio” (1 átomo de Trítio/ 10^{18} átomos de Hidrogénio).

Apesar da maior fonte de Trítio natural na Terra ser a acção dos raios cósmicos sobre as moléculas atmosféricas, existe também uma fonte gerada por fissão natural dos átomos e reacções termonucleares naturais da litosfera (Lehmann *et al.*, 1993), embora sem importância nos estudos hidrológicos.

A produção natural de Trítio a partir dos raios cósmicos resulta em 3,5 a 4,5 kg de Trítio à superfície da Terra, a maior parte do qual está presente nas moléculas de água e

atravessa o ciclo hidrológico sem grandes perturbações, apenas com ligeiras perdas relacionadas com o fraccionamento isotópico durante as mudanças de fase. Desta forma, o Trítio pode ser usado como traçador de idade em processos hidrológicos (Bigeleisen, 1962).

O Trítio é um dos nuclídeos produzidos durante os testes nucleares atmosféricos que se iniciaram em 1953. Com o aumento dos testes nucleares, em especial em 1962, o balanço de Trítio na Terra duplicou, acumulando-se maioritariamente nos oceanos (Michel, 1976).

A concentração de Trítio na chuva no período anterior a 1953 era da ordem de algumas unidades de Trítio (2-8 UT), com os valores mais elevados em áreas continentais. No hemisfério norte as concentrações de Trítio durante 1963 atingiram valores de alguns milhares de unidades de Trítio na maior parte das áreas continentais (IAEA, 2000). Depois de se depositar nos continentes o Trítio entrou na zona vadosa, nas águas superficiais e nas águas subterrâneas. Nas últimas cinco décadas o Trítio tem sido usado na datação de movimentos durante a recarga da zona vadosa, mistura de águas subterrâneas e superficiais.

A sua importância nas ciências hidrológicas foi reconhecida pela IAEA. Foi desenvolvida uma rede de monitorização mundial de isótopos na precipitação (GNIP network) em 1960, que serve de base ou padrão para os cálculos dos isótopos presentes nos oceanos, águas superficiais e águas subterrâneas.

Outro reservatório atmosférico de Trítio é o hidrogénio e o metano, embora em proporções muito inferiores às que ocorrem na água. Aproximadamente 98% do Trítio sob a forma de gás encontra-se no hidrogénio e 2% no metano (Burger, 1979).

A modelação do Trítio nas águas subterrâneas carece de compreensão da sua génese. Nos aquíferos em que a recarga se processe por percolação na zona vadosa, deve ser considerado o efeito temporal e os processos de dispersão associados ao movimento de percolação vertical. Em regiões semi-áridas com taxas de recarga muito baixas (inferior a 10 mm/ano), este método tende a sobrevalorizar os resultados.

Em zonas com utilização de regadio, o sinal isotópico da água de rega e da precipitação local podem ser diferentes e, portanto, servir de traçador no estudo do movimento da água na zona não saturada.

A utilização mais importante do Trítio como ferramenta em estudos hidrológicos, é no

estudo dos tempos de residência das águas superficiais e subterrâneas. Apesar do Trítio usado isoladamente não estabelecer uma datação absoluta, pode indicar as idades limite do sistema estudado. O Trítio deve ser usado conjuntamente com outros dados físico-químicos da água durante um período de tempo suficientemente longo, de uma década ou mais (Michel, 2007).

As águas subterrâneas e as respectivas manifestações à superfície, tal como nascentes e escoamentos têm um longo espectro de variações de Trítio.

Numa primeira abordagem, a presença de Trítio na água subterrânea significa que, pelo menos, uma parte da água do aquífero foi recarregada (infiltrada) após a era nuclear. As medições de Trítio devem ser coincidentes com as de carbono-14 para confirmar que não há mistura com águas recentes que possam distorcer as datações.

As datações aproximadas com Trítio em águas subterrâneas devem assumir que as concentrações mais elevadas representam o máximo de Trítio (Fontes *et al.*, 1980).

A metodologia mais simples da abordagem aos registos de Trítio, consiste em considerar que o máximo de Trítio migra ao longo dos fluxos preferenciais do aquífero e mantém a sua forma (“método do fluxo por piston”).

A partir de amostragem ao longo das linhas de fluxo é possível calcular taxas de escoamento e de recarga, assumindo que o máximo de Trítio corresponde a águas datadas de 1963. Esta metodologia pode ser útil em sistemas com pouca informação e assumindo uma migração simples do Trítio dentro do aquífero (Siegel & Jenkins, 1987).

Outra abordagem metodológica consiste em considerar o sistema como uma mistura de várias contribuições e a concentração de Trítio é igual em todo o reservatório (“black box” model) conforme Revelle & Suess (1957). A partir das medições de teores de Trítio e sabendo a função de entrada (*input*) é possível determinar o tempo de residência da água no aquífero.

Diferentes autores têm desenvolvido estudos e aperfeiçoado metodologias para interpretar a presença de Trítio em aquíferos bem como o seu significado como traçador isotópico, em conjunto com outros traçadores químicos isotópicos e utilizando modelos matemáticos como o Modflow (Zuber, 1986; Reilly *et al.*, 1994).

Normalmente, o “pico” de Trítio é muito pequeno na maioria dos sistemas aquíferos. É usual considerar que os baixos valores se devem à dispersão no sistema, quando de facto se podem dever à escala espaço-temporal de amostragem (Michel, 2007).

5.2.4. Isótopos de Azoto

Este item descreve o uso dos isótopos estáveis de Azoto e de Oxigénio presentes em moléculas de nitrato, como marcadores de avaliação das fontes e dos processos que afectam as concentrações de nitratos em águas subterrâneas.

Apresentam-se alguns casos de estudo ilustrativos das vantagens e das limitações deste método de investigação do ciclo do Azoto em sistemas de águas subterrâneas. Saliente-se que cada aplicação de medições de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ requer um bom entendimento da geoquímica e do sistema de fluxo das águas subterrâneas. Estas técnicas são, entre muitas outras, uma ferramenta à disposição de hidrólogos e de biogeoquímicos para o estudo do ciclo do azoto em sistemas de águas subterrâneas, mas não constituem uma “panaceia”.

Na natureza ocorrem 2 isótopos estáveis de azoto: o ^{14}N ($\cong 99,6\%$) e o ^{15}N ($\cong 0,36\%$). A abundância média do isótopo ^{15}N no ar é constante, sendo $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 1/272$. As fracções de azoto isotópico são habitualmente apresentadas em permilagem (‰) relativamente ao azoto atmosférico, N_2 , existente no ar, de acordo com a definição (Eq. 5.17):

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{ar}}(\text{‰}) = \left\{ \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_x}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{AR}}} - 1 \right] \right\} \times 1000 \quad [\text{Eq. 5.17}]$$

onde x representa a amostra e AR representa o gás padrão internacionalmente aceite, correspondente ao azoto atmosférico.

A abundância de Azoto na Terra é de 0.03%, situando-se 97.76% do total de azoto nas rochas, 2.01% na atmosfera e o restante na biosfera e hidrosfera (Hubner, 1986).

O Azoto possui dois isótopos estáveis, o ^{14}N e o ^{15}N . Os compostos de azoto exibem um largo domínio de números de oxidação, desde +5 (no NO_3^-) até -3 (no NH_4^+), o que origina uma larga variedade natural de composições isotópicas.

O Azoto na água subterrânea pode ser de origem atmosférica e/ou poluição atmosférica (N_2 e NO_x), de origem em fertilizantes minerais sintéticos usados na agricultura ou resulta de matéria orgânica animal (dejectos, cadáveres) e efluentes domésticos.

A interacção água-rocha não está, normalmente, envolvida no ciclo hidrogeoquímico do azoto. Os processos naturais mais relevantes são a nitrificação, desnitrificação, fixação biológica e a mineralização da matéria orgânica.

Devido à complexidade do ciclo hidrogeoquímico do azoto, uma interpretação quantitativa do $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3), $\delta^{18}\text{O}$ (NO_3) e da $\delta^{15}(\text{NH}_4)$ é complexa. É difícil relacionar a composição isotópica do nitrato na água subterrânea com a contribuição a partir da atmosfera e da agricultura, sem considerar os processos de nitrificação e desnitrificação e também a mistura de nitratos e amónia com origem no solo e na atmosfera.

O pré-requisito fundamental para o uso de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ na determinação de fontes de nitrato é a existência de uma significativa diferença isotópica entre as diferentes fontes potenciais. O nitrato originado em fertilizantes e no azoto presente nos solos pode, frequentemente, ser diferenciado a partir do nitrato de origem animal ou devido a detritos domésticos utilizando medidas de $\delta^{15}\text{N}$. Esta aplicação só é possível porque a volatização da amónia gera grandes fraccionamentos que afectam os estrumes e os esgotos. Este processo enriquece o amónio residual em ^{15}N e, conseqüentemente, o nitrato formado posteriormente por nitrificação.

Alguns laboratórios podem, actualmente, analisar nitratos a partir de isótopos de oxigénio, o que permite, frequentemente, obter uma informação muito mais definitiva sobre as fontes e o ciclo do azoto, do que a disponibilizada pela simples análise de isótopos de azoto em nitratos.

Consideram-se três processos fundamentais que controlam a composição isotópica dos compostos azotados:

1. Fraccionamento isotópico no equilíbrio;
2. Fraccionamento cinético;
3. Mistura.

Os processos físicos, químicos e biológicos, podem ser vistos como reacções de equilíbrio reversíveis ou como reacções cinéticas irreversíveis unidireccionais; ambas podem originar **fraccionamento isotópico** significativo. Habitualmente, estes processos são modelados com auxílio das equações de Rayleigh.

O factor de fraccionamento, α , associado à reacção de equilíbrio $A \rightleftharpoons B$ é definido pela relação (Eq. 5.18):

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} \quad [\text{Eq. 5.18}]$$

onde R é dado por:

$$R = \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}} \quad [\text{Eq. 5.19}]$$

Os efeitos do fraccionamento irreversível envolvendo transformações metabólicas de azoto são, em geral, mais importantes que os devidos ao fraccionamento de equilíbrio em ambientes de baixa temperatura. Os factores que influenciam os processos de fraccionamento cinético são muito variáveis, dependendo das taxas de reacção, da concentração de produtos e de reagentes, de condições ambientais e dos tipos de organismos presentes. Em geral, o isótopo mais leve reage mais rapidamente, formando-se produtos isotopicamente mais leves em comparação com os reagentes.

Por exemplo, quando os microrganismos convertem amónio em nitrato (nitrificação), o nitrato que se obtém é isotopicamente mais leve (menor valor de $\delta^{15}\text{N}$) que o amónio que lhe deu origem. Em contraste, reacções de equilíbrio reversíveis podem originar produtos isotopicamente mais pesados ou mais leves que os reagentes originais.

Os factores de **fraccionamento cinético** podem definir-se pela relação:

$$\alpha_{p-s} = \frac{R_p}{R_s} \quad [\text{Eq. 5.20}]$$

onde R_p e R_s representam a razão $\frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}}$ do produto e do substrato (reagente), respectivamente, e α_{p-s} o factor de fraccionamento do produto relativamente ao substrato.

Pode definir-se um factor de enriquecimento, ε dado por:

$$\varepsilon_{p-s} = 1000 (\alpha - 1) \quad [\text{Eq. 5.21}]$$

Se a concentração do reagente é grande e os fraccionamentos pequenos, então

$$\varepsilon_{p-s} \approx \Delta = \delta_p - \delta_s \quad [\text{Eq. 5.22}]$$

sendo Δ um novo termo para o factor de enriquecimento, chamado fraccionamento aparente, igual à diferença de valores de $\delta^{15}\text{N}$ medidos em laboratório ou no terreno.

A equação de Rayleigh [Eq. 5.23] descreve a evolução da composição isotópica do reagente residual (substrato) durante processos de equilíbrio e processos cinéticos. Uma formulação comum da equação de Rayleigh para sistemas com factor de fraccionamento constante é:

$$\delta \approx \delta_0 + \varepsilon_{p-s} \ln(f) \text{ e } \varepsilon_{p-s} < 0 \quad [\text{Eq. 5.23}]$$

sendo δ_0 a composição inicial de substrato e f a fracção de substrato restante.

Durante o processo de desnitrificação, a quantidade $\delta^{15}\text{N}$ correspondente à acumulação de N_2 é sempre inferior à correspondente ao reagente residual NO_3 . No início da reacção $\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ‰}$ para o reagente, e o valor correspondente para a primeira porção de produto gerado é, ainda, inferior à do reagente em -5, -10 ou -20 ‰, dependendo do factor de fraccionamento β considerado. À medida que a reacção prossegue, os valores de $\delta^{15}\text{N}$ do reagente e do produto tornam-se mais elevados, e quando todo o reagente se esgota o valor $\delta^{15}\text{N}$ do produto acumulado iguala a composição inicial do reagente ($\delta^{15}\text{N} = 0$), mas a quantidade remanescente de reagente terá um valor $\delta^{15}\text{N}$ muito elevado. Assim, as composições isotópicas dos produtos (materiais) são fortemente dependentes do valor do factor de fraccionamento e do tamanho do reservatório remanescente de reagentes.

Muitos dos processos biológicos são constituídos por uma sucessão de etapas-reacções sucessivas ou em cadeia (e. g., a nitrificação: $\text{N- orgânico} \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$). Cada passo contribui para o fraccionamento, sendo o fraccionamento global da reacção fortemente dependente das condições ambientais incluindo do número e tipo de passos intermédios, do tamanho dos reservatórios dos vários compostos envolvidos, do pH do solo, das espécies de microrganismos, etc. Isto torna o cálculo do factor de fraccionamento global em processos naturais de várias etapas muito complexo.

A **mistura** de várias fontes de Azoto, torna complicado relacionar a composição isotópica dos vários compostos de Azoto na água subterrânea com as origens atmosféricas ou agrícolas, sem considerar o fraccionamento isotópico provocado pelos processos nitrificação e desnitrificação, bem como a de nitratos e amónia com origem no solo e na atmosfera.

5.2.4.1. Ciclo do Azoto

As principais reacções biologicamente mediadas, que controlam a dinâmica do azoto no solo e na água subterrânea, são de assimilação, de nitrificação e de desnitrificação. Os processos físicos, como a volatilização da amónia, também alteram significativamente os valores de $\delta^{15}\text{N}$ no nitrato da água subterrânea. Em geral, estas reacções contribuem para o incremento de $\delta^{15}\text{N}$ no substrato e para o seu decréscimo no produto.

O Quadro 5.2 indica a abundância dos isótopos de compostos azotados de acordo com a fonte (IAEA, 2000).

Informação mais detalhada sobre isótopos de Azoto aplicados ao estudo da contaminação em águas subterrâneas pode obter-se em Wolterink *et al.* (1979), Mariotti (1986), Aravena *et al.* (1993), Wassenaar (1995), Kendall (1998) e Kendall & Aravena (2000).

O termo **assimilação** refere-se, habitualmente, à incorporação de compostos azotados nos organismos. Embora alguns autores considerem a fixação de N_2 como uma forma especial de assimilação, o termo designará no presente texto a incorporação de amónio, nitrato, ou nitrito.

A assimilação, tal como nas reacções biológicas, produz discriminação isotópica, favorecendo, em geral, a incorporação de ^{14}N relativamente à de ^{15}N .

Valores medidos do fraccionamento aparente de N, causado pela assimilação de microrganismos nos solos situam-se num intervalo de -1,6 a + 1,0‰, de média igual a -0,52‰ (Hubner, 1986). O fraccionamento devido a plantas vasculares mostram uma variação entre -2,2 a +0,5‰, e média igual a -0,25‰ relativamente à matéria orgânica do solo.

Quadro 5.2- Abundância dos isótopos de azoto em função da origem (IAEA 2000).

Molécula	Origem	$\delta^{15}\text{N}$ esperado	$\delta^{15}\text{N}$ medido	$\delta^{18}\text{O}$ esperado	$\delta^{18}\text{O}$ medido
N_2	Ar Desnitrificação Emissão de NO_x	0 ‰ -3 a +15 ‰ ^c -5 a + 5 ‰	0 ‰ -5 a +2 ‰		
N	Matéria orgânica no solo Partículas em suspensão nos rios		+4 a +9 ‰ 0 a +3 ‰		
NO_3	Fertilizante sintéticos Nitrificação Água da chuva Água superficial Água subterrânea Resíduos animais e esgotos	0 ‰ < -10 ‰ +10 ‰ 0 ‰	-5 a +7 ‰ -30 a +10 ‰ -12 a +2 ‰ -4 a +15 ‰ +1 a +15 ‰ -4 a +5 ‰	+18 ± 2 ‰ ^a 1 ‰ ^b >+23 ‰	+17 a 23 ‰ -1,5 ‰ +50 a 60 ‰
N_2O	Desnitrificação / Nitrificação	>0 ‰ >0 ‰		»0 ‰ 0 a +2 ‰	+36 a + 5 ‰ +22 ‰
NH_4	Chuva Fertilizantes		-15 a 0 ‰ -4 a +5 ‰		

- a) Calculado de acordo com a expressão $\text{N}_2 + 2.5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$
 b) Considera H_2O como a principal origem do oxigénio
 c) Considerando uma relação de 18 ‰ relativamente ao NO_3^- de origem

O azoto absorvido pelas plantas em solos apenas causa um reduzido fraccionamento e, portanto, apenas altera ligeiramente a composição isotópica do fertilizante residual ou da matéria orgânica do solo. Assim, pode postular-se que a assimilação por plantas não altera significativamente a composição isotópica do fertilizante ou do azoto inorgânico do solo durante a estação das colheitas. Ao que parece, os valores de $\delta^{15}\text{N}$ do material vegetal reflectem as alterações da composição isotópica do azoto nos solos e, em particular, do reservatório de fertilizante N (Mariotti *et al.* 1980).

A **nitrificação** é um processo de oxidação em cadeia mediado por vários organismos autotróficos que dele obtêm energia para o seu metabolismo; as reacções produzem acidez. O nitrato não é o único produto da nitrificação. Reacções diversas produzem óxidos de azoto como espécies intermédias (e.g. NO_2^- , NO, N_2O).

Na zona não saturada, a nitrificação pode aumentar significativamente as concentrações de nitratos nas águas subterrâneas. As fontes de azoto podem ser: azoto orgânico no solo, fertilizantes orgânicos e inorgânicos, sistemas sépticos e lagoas de águas pútridas.

a) Método do Balanço de ^{15}N

Em geral, a extensão do fraccionamento isotópico é dependente do tamanho do reservatório de substrato. Em sistemas com *déficit* de Azoto (N-limited systems) o fraccionamento de azoto é mínimo, e os valores de $\delta^{15}\text{N}$ presente no nitrato do solo são da ordem de poucas unidades de permilagem da composição do azoto orgânico total existente no solo. No entanto, se houver uma quantidade significativa de amónio disponível (e.g. fertilizante ou estrume fresco recentemente aplicado a um campo agrícola), a nitrificação é estimulada e a oxidação do amónio é a reacção determinante da taxa do processo global de nitrificação.

Foram documentados efeitos isotópicos significativos devidos aos últimos passos da nitrificação, houve uma diminuição de ^{15}N de -5 para -35 ‰ no NO_3^- relativamente ao existente na fonte de amónio. Em contraste, a transformação de azoto orgânico em amónio produz muito pouco fraccionamento isotópico. O valor de $\delta^{15}\text{N}$ do primeiro nitrato produzido é relativamente reduzido, mas à medida que o amónio disponível é transformado, a taxa de nitrificação diminui, a etapa de oxidação do amónio deixa de ser determinante, o fraccionamento global diminui, e o valor de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato total aumenta até ao valor correspondente ao da pré-fertilização (Mariotti *et al.*, 1980).

As variações de $\delta^{15}\text{N}$ podem ser modeladas pela equação de Rayleigh quando o factor de fraccionamento é constante.

Apesar disto, não se pode prever com rigor o valor $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato que é introduzido nas águas de superfície ou subterrâneas por escorrência ou infiltração a partir dos campos agrícolas por simples medição do valor médio de $\delta^{15}\text{N}$ dos fertilizantes.

A quantidade típica de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato no solo é de algumas unidades de permilagem menor (e às vezes maior) que a do azoto existente no solo, devido aos fraccionamentos associados à mineralização e/ou nitrificação. Quando o fertilizante utilizado é 100 % KNO_3 sintético ou guano, existe ainda a possibilidade de um aumento de $\delta^{15}\text{N}$ por pós-deposição devida a desnitrificação, durante o transporte lento de nitrato até ao ponto de captação onde se recolhe a amostra.

Assim, a melhor forma de aceder ao valor $\delta^{15}\text{N}$ do fertilizante ou do estrume, é recolher amostras abaixo da superfície do campo onde os materiais são aplicados, evitando a sua colheita logo após a fertilização, uma vez ser esse o momento em que o

fraccionamento é o maior possível.

Muitos estudos de campo têm mostrado que o nitrato em águas subterrâneas oxigenadas tem, em geral, um valor $\delta^{15}\text{N}$ próximo do da fonte de azoto, possibilitando a utilização da medição de $\delta^{15}\text{N}$ na diferenciação de fontes na água subterrânea (Kreitler, 1979; Wassenaar, 1995).

b) Método do Balanço de ^{18}O

O nitrato produzido por nitrificação microbiana em culturas laboratoriais obtém oxigénio a partir de moléculas de água e do oxigénio molecular dissolvido. Se o oxigénio for incorporado sem fraccionamento, então o $\delta^{18}\text{O}$ dos nitratos microbiológicos pode calcular-se a partir do conhecimento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água e do O_2 :

$$\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3) = 2/3 \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + 1/3 \delta^{18}\text{O}(\text{O}_2) \quad [\text{Eq. 5.24}]$$

Para águas com valores de $\delta^{18}\text{O}$ no intervalo normal de -25 a +4 ‰, e O_2 no solo, equivalente ao oxigénio molecular atmosférico, ($\delta^{18}\text{O}$ de aproximadamente +23,5 ‰), deverão obter-se valores de $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato no solo formado *in situ* por nitrificação do amónio no intervalo de -10 a +10 ‰ conforme representado na figura 5.10.

A nitrificação da amónia e/ou do azoto orgânico dos fertilizantes, os processos de precipitação e os dejectos orgânicos produzem um amplo espectro de assinaturas isotópicas.

Este modelo obedece a quatro pressupostos críticos:

- (1) as proporções de oxigénio fornecidos pela água e pelo O_2 presentes nos solos é a mesma que a observada em laboratório;
- (2) não existe fraccionamento resultante da incorporação do oxigénio a partir da água ou do oxigénio molecular;
- (3) a quantidade de $\delta^{18}\text{O}$ da água utilizada pelos micróbios é idêntica à que existe no volume de solo;
- (4) a quantidade de $\delta^{18}\text{O}$ do oxigénio molecular utilizado pelas bactérias é idêntica à do oxigénio molecular atmosférico.

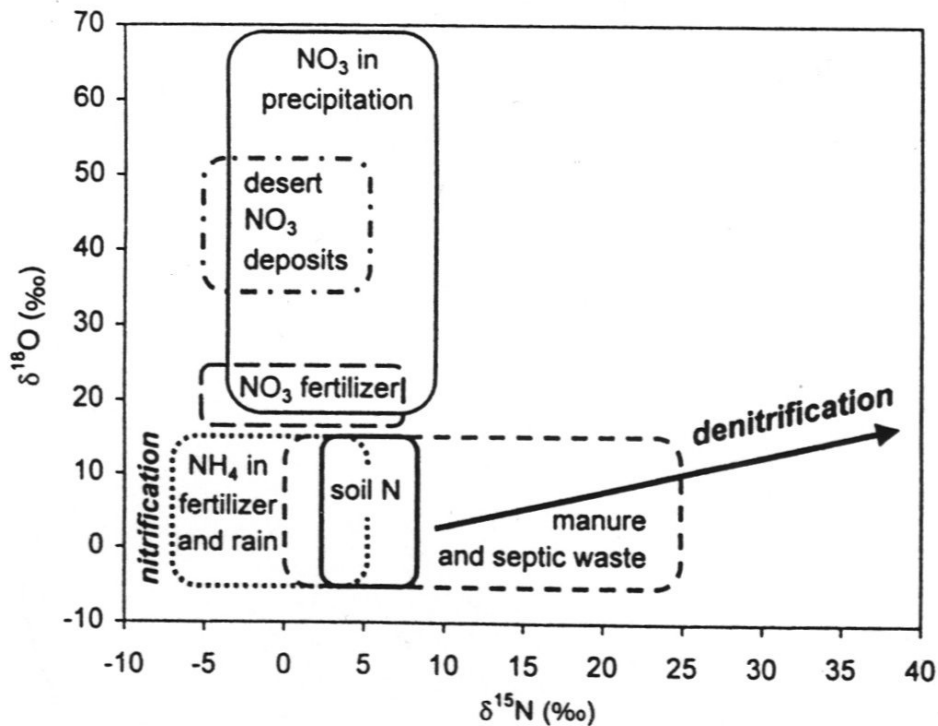


Figura 5.10– Esquema dos campos de variação típicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ dos nitratos (Kendall, 1998).

No entanto, vários estudos revelaram valores de $\delta^{18}\text{O}$ significativamente elevados fora do intervalo teórico de -10 a $+10\text{‰}$ em nitratos. Foram apresentadas várias explicações para esta disparidade. Poderia ser devido ao facto do nitrato ter sido formado em solos onde a água teria valores de $\delta^{18}\text{O}$ superiores aos esperados devido a evaporação.

Wassenaar (1995) atribuiu esta discrepância à nitrificação que ocorre no Verão, quando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água são elevados, e a desnitrificação é presumivelmente menor. Aravena *et al.* (1993) admitiu a hipótese destas diferenças se deverem a alterações na proporção de O nas fontes de água e de oxigénio molecular, O_2 .

Também Kendall (1998), baseada em experiências de incubação e de extracção realizadas em laboratório, especulou que a causa se devia aos valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais elevados que os esperados no oxigénio O_2 e/ou na água do interior dos poros semi-isolados de solos onde o nitrato se formaria.

Em analogia com a variação das proporções de O em diferentes fontes, observadas em sulfatos, pode comprovar-se a existência de mais do que um processo de nitrificação, cada um originando diferentes composições das espécies intermédias e, conseqüentemente, uma larga variação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ no nitrato (van Everdingen & Krouse, 1985).

O termo **volatilização** é, em geral, utilizado para designar a perda de amónia gasosa através da superfície dos solos para a atmosfera; a amónia gasosa produzida possui um teor de $\delta^{18}\text{O}$ baixo comparativamente ao da amónia residual no solo. A volatilização envolve várias etapas que podem originar fraccionamento isotópico, incluindo (1) fraccionamento de equilíbrio entre o amónio e a amónia (ou amoníaco) em solução, e entre amónia aquosa e amónia gasosa; e (2) fraccionamento cinético devido à perda de amónia com menor teor de ^{15}N , por difusão.

A volatilização em terras de cultivo resulta da aplicação de ureia e de estrumes. A matéria orgânica formada no interior dos montes de estrume pode apresentar valores de $\delta^{18}\text{O}$ superiores a +20 ‰, devido à perda de amónia. Os dejectos de animais contêm uma grande variedade de compostos de azoto, tanto sólidos como líquidos, mas o principal é a ureia. A ureia pode ser hidrolisada transformando-se em amónia e, mais tarde, oxidada originando nitrato (Heaton, 1986).

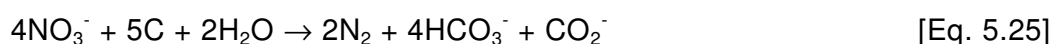
A hidrólise dos fertilizantes de ureia ou de amónio originam um aumento temporário do pH favorável à perda de amónia gasosa por volatilização. A reacção unidireccional global provoca a perda preferencial de amónia com menor teor de ^{15}N comparativamente à amónia em solução. A perda de amónia restabelece a acidez e o restante amónio, agora enriquecido em ^{15}N , permanece na solução. Este enriquecimento pode originar, subsequentemente, por nitrificação nitrato enriquecido em ^{15}N .

O grau de enriquecimento em ^{15}N é determinado por uma variedade de factores ambientais que influenciam a taxa de Volatilização (e.g. pH do solo, velocidade do vento, humidade, temperatura, etc.).

Numa análise dos solos fertilizados do Texas (Kreitler, 1975 *in* Kendall & Aravena, 2000) atribuiu um incremento de 2 a 3‰ no valor de $\delta^{15}\text{N}$ presente na água subterrânea relativamente à do fertilizante aplicado volatilizado, e notou que as perdas de amónia em solos alcalinos pode originar grandes desvios de $\delta^{15}\text{N}$.

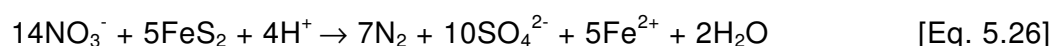
A **desnitrificação** é um processo por etapas envolvendo vários óxidos de azoto (e. g. N₂O, NO) como compostos intermédios resultantes da redução do nitrato a N₂ por via biológica. A desnitrificação microbiana não ocorre na presença de significativas quantidades de oxigénio. Pode ocorrer em bolsas anaeróbicas no interior de outros sedimentos oxigenados ou reservatórios aquíferos.

A redução de nitrato através de *Pseudomonas denitrificans* heterotróficas com respiração simultânea de CO₂ devido à oxidação de matéria orgânica corresponde ao mecanismo principal de desnitrificação em solos e aquíferos:



No entanto, a desnitrificação durante a respiração químico-autotrófica do *Thiobacillus denitrificans*, o qual oxida o enxofre, pode também ser importante na purificação de sistemas de esgotos e da água no subsolo (Bottcher *et al.*, 1990; Postma *et al.*, 1991; Aravena & Robertson, 1998). Este micróbio (capaz de actividade metabólica heterotrófica e autotrófica) é um microrganismo anaeróbico facultativo que muda para redução de nitrato com teores de oxigénio inferiores a cerca de 0,5 mg/L (Hubner, 1986); outros desnitrificadores facultativos realizam este mecanismo a outros níveis de oxigénio molecular.

A estequiometria da reacção de desnitrificação mediada pela *Thiobacillus denitrificans* é:



A desnitrificação reduz a quantidade de δ¹⁵N no nitrato residual, que aumenta exponencialmente quando a concentração de nitrato diminui. Por exemplo, a desnitrificação de um nitrato fertilizante que originalmente possui um valor δ¹⁵N distintivo de 0 ‰ pode ceder nitrato residual com teores de δ¹⁵N muito superiores (e.g. 15 a 30 ‰), similares aos esperados para um nitrato proveniente de uma fonte de esterco ou de uma fossa séptica, o que dificulta a determinação da fonte.

Também neste caso se pode recorrer à equação de Rayleigh (Eq. 5.23). Uma vez que as curvas de desnitrificação e as devidas a misturas de fontes podem ser similares, os valores de δ¹⁵N devem ser expressos em função de 1/[NO₃] (obtendo-se uma recta para misturas de duas fontes) e de ln[NO₃] (obtendo-se uma recta para qualquer processo, tipo

desnitrificação, o qual pode ser descrito pela equação de Rayleigh, i.e., qualquer relação exponencial).

As medições de factores de enriquecimento (fraccionamentos aparentes) associados a mecanismos de desnitrificação ($\epsilon_{\text{N}_2\text{-NO}_3}$) caem num intervalo de -40 a -5 ‰. Estudos efectuados em condições laboratorialmente controladas obtiveram factores de enriquecimento isotópicos no intervalo de -29,4 a -24,6‰ a temperaturas entre 20 a 30 °C. Assim, os valores $\delta^{15}\text{N}$ do N_2 são inferiores aos do nitrato nesta gama de valores. O azoto, N_2 , produzido por desnitrificação origina excesso de N_2 na água subterrânea. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ desta composição de azoto têm sido utilizados na documentação dos processos de desnitrificação em sistemas de águas subterrâneas (Mariotti 1986; Bohlke & Denver, 1995).

A desnitrificação também provoca um aumento no valor de $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato residual. Embora estudos de campo e em laboratório tenham evidenciado uma larga variação dos factores de enriquecimento em isótopos de azoto dependendo das condições locais. A razão entre o enriquecimento em oxigénio e o enriquecimento em azoto é próxima de 1:2 pelo que, a desnitrificação produz uma assinatura isotópica distintiva nos gráficos de $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{16}\text{O}$ (Aravena & Robertson, 1998).

5.2.4.2. Reservatórios de Azoto

A maioria dos materiais terrestres têm valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre -20 a +30 ‰. Um estudo recente mostrou que os valores extremos de $\delta^{15}\text{N}$ das substâncias terrestres “naturais” estão no intervalo de -49 a +102‰. Estes valores extremos são o resultado completamente inusual da reciclagem do azoto (Kendall & Aravena, 2000).

Existem dois factores que controlam os valores de $\delta^{15}\text{N}$ em qualquer composto azotado no subsolo: (1) as variações de $\delta^{15}\text{N}$ nas entradas (fontes) e nas saídas (sumidouros) do composto no subsolo; e (2) transformações físicas, químicas e biológicas dos materiais no interior do solo ou na água subterrânea que produzam ou removam o composto.

Deve considerar-se que os valores de $\delta^{15}\text{N}$ de fontes de nitrato medidos num dado local não podem ser extrapolados para outro.

5.2.4.3. Fontes atmosféricas

Em geral, a atmosfera é a fonte de introdução de nitrato nos sistemas de águas subterrâneas menos importantes. No entanto, esta fonte de azoto pode ser muito significativa em bacias hidrográficas florestadas. Por isso, descrever-se-á resumidamente a composição isotópica dos compostos de azoto na atmosfera. Um aprofundamento do assunto poderá encontrar-se em Kendall (1998).

As reacções químicas complexas na atmosfera estão na origem de uma larga gama de valores de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ nos gases e solutos de compostos azotados, dependendo do composto envolvido, da estação, das condições meteorológicas, da razão NH_4/NO_3 na precipitação, do tipo de fontes antropogénicas, da proximidade de fontes poluidoras, da distância ao oceano, etc. (Hubner, 1986).

As fontes naturais atmosféricas desses gases e solutos incluem a amónia volatilizada dos solos e dejectos animais (com fraccionamento da ordem de -40‰), a nitrificação e desnitrificação em solos e nas superfícies aquáticas, e a produção em trovoadas a partir do azoto atmosférico. As fontes antropogénicas incluem o processamento químico e a combustão de combustíveis fósseis em automóveis e complexos industriais. O teor de $\delta^{15}\text{N}$ no NO_3 e no NH_4 atmosféricos situam-se, tipicamente, entre -15 a $+15\text{‰}$. Valores extremamente baixos de $\delta^{15}\text{N}$ no NO_3 podem ser esperados na proximidade de indústrias químicas devido à adsorção de gases NO_x (com valores elevados de $\delta^{15}\text{N}$) em filtros de exaustão (Hubner, 1986).

Existem poucos dados sobre o teor de $\delta^{15}\text{N}$ no nitrato em deposição atmosférica, desconhecendo-se quase tudo sobre a variabilidade espacial ou temporal, ou as suas causas. A média do valor de $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato, calculada a partir de 232 dados é de $43,6 \pm 14,6\text{‰}$ (Kendall, 1998).

As explicações possíveis para um tão largo intervalo de valores medidos sugerem: fraccionamento associado à formação de nitrato em trovoadas, à combustão incompleta de combustíveis fósseis em fábricas e escapes de veículos, e a reacções fotoquímicas na atmosfera.

O uso combinado de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ no nitrato tem mostrado um grande potencial na discriminação mais eficaz das fontes de nitrato de origem atmosférica e microbiana (Kendall, 1998), incluindo a possível separação de fontes diferentes de origem

antropogénica de nitrato atmosférico. A determinação das razões dos isótopos de oxigénio também provou ser útil na identificação do NO_2 proveniente da nitrificação e do gerado na desnitrificação.

5.2.4.4. Fertilizantes

A utilização intensiva de fertilizantes originou altas concentrações de nitrato nas águas superficiais e subterrâneas de infra-estruturas agrícolas. Os fertilizantes sintéticos produzidos por fixação do azoto atmosférico incluem a ureia normalmente aplicada, o nitrato de amónio e o nitrato de potássio.

Estes fertilizantes antropogénicos têm valores de $\delta^{15}\text{N}$ num intervalo de -4 a +4 ‰, reflectindo a sua origem atmosférica, contudo, algumas amostras têm apresentado um total de valores entre -8 a 7 ‰ (Hubner, 1986).

Os valores médios das quantidades de $\delta^{15}\text{N}$ são: (1) ureia = $0,18 \pm 1,27$ ‰, (2) NH_4 = $-0,91 \pm 1,88$ ‰ e (3) NO_3 = $2,75 \pm 0,75$ ‰. Os fertilizantes orgânicos (onde se incluem os chamados fertilizantes verdes) têm, geralmente, valores elevados de $\delta^{15}\text{N}$ e um muito largo intervalo de composições (tipicamente de 2 a 30 ‰), comparativamente aos fertilizantes inorgânicos, devido à sua origem mais diversa (incluindo a volatilização de amónia no solo e/ou armazenamento). Note-se que o $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato em solos fertilizados pode não ser idêntico ao do fertilizante.

Como os fertilizantes utilizados são constituídos predominantemente por amónio, a análise de $\delta^{18}\text{O}$ em nitratos pode não originar muito mais informação adicional. A quantificação das contribuições relativas é usualmente mais eficaz na presença de boas oxigenações, em solos arenosos em vez de solos argilosos, devido às condições menos favoráveis de desnitrificação (Gormly & Spalding, 1979).

No entanto, se houver suspeita de desnitrificação, a análise permitida pela determinação de $\delta^{18}\text{O}$ e/ou das medidas de $\delta^{15}\text{N}$ de azoto N_2 em excesso, é uma ferramenta essencial de compreensão sobre os mecanismo de desnitrificação (e não os estrumes), é responsável pelos altos valores de $\delta^{15}\text{N}$ (Bohlke & Denver, 1995; McMahon & Bohlke, 1996).

O nitrato sintético formado a partir de oxigénio atmosférico possui um valor de $\delta^{18}\text{O}$ distintivo (18 a 22 ‰).

Todos os três átomos de oxigénio neste nitrato provêm do O₂ atmosférico (23.5 ‰), sendo, portanto, o valor de δ¹⁸O similar ao do oxigénio atmosférico.

Os fertilizantes naturais (KNO₃ e NaNO₃) provenientes do norte do Chile possuem valores muito mais altos de δ¹⁸O que os fertilizantes industriais com valores no intervalo de 38 a 50 ‰, indiciando a origem atmosférica deste nitrato (Bohlke *et al.*, 1997).

5.2.4.5. Resíduos ou excrementos de animais

Tem sido frequentemente observado o significativo aumento do teor de ¹⁵N em animais (desde micróbios a invertebrados) relativamente ao existente nas suas dietas. Este incremento de δ¹⁵N no tecido e nos resíduos animais deve-se principalmente à excreção por via urinária, ou equivalente, do isótopo mais leve de azoto (Wolterink *et al.*, 1979).

Posteriormente, os produtos dos resíduos podem sofrer enriquecimento em ¹⁵N por volatilização do azoto ¹⁵N na amónia, e a subsequente oxidação de grande parte do resíduo gera nitrato com grande valor de δ¹⁵N. Através deste processo, resíduos com valores típicos de δ¹⁵N de cerca de -5 ‰ podem ser convertidos em nitrato com valores de δ¹⁵N num intervalo de 10 a 20 ‰, tornando-se os resíduos humanos e de outros animais isotopicamente indistinguíveis na maior parte das circunstâncias (Kreitler, 1979).

5.2.5. Mecanismos de atenuação de nitrato em águas subterrâneas

As investigações isotópicas podem favorecer de forma significativa a compreensão das reacções com nitratos ao longo dos sistemas de fluxo de águas subterrâneas. Por exemplo, uma questão comum em estudos de águas subterrâneas consiste em saber se uma diminuição da concentração de nitrato numa linha de fluxo é devida a desnitrificação ou à mistura de uma água subterrânea de elevada concentração de nitrato com outra de baixa concentração (diluição).

A determinação de δ¹⁵N neste tipo de investigação está muito bem documentada por Mariotti *et al.* (1988) no aquífero de Chalk (França). Baseando-se nas determinações de δ¹⁵N, os autores conseguiram demonstrar que, em algumas zonas do aquífero, o nitrato era afectado pela desnitrificação, enquanto noutras zonas, a diluição em águas superficiais com nitrato livre controlava a concentração de nitrato nas águas subterrâneas.

As suas descobertas basearam-se em duas observações fundamentais. A primeira, em águas subterrâneas afectadas por desnitrificação, verificava-se uma diminuição

exponencial da concentração de nitrato em soluções com enriquecimento progressivo em ^{15}N . Este processo pode ser expresso através da equação de Rayleigh. Em contraste, se águas subterrâneas com altas concentrações de nitrato forem diluídas em águas com nitrato livre, então a concentração de nitrato decresce sem alteração da composição isotópica. No caso de ocorrer diluição com água de baixa concentração de nitrato, observa-se uma diminuição hiperbólica do conteúdo de nitrato com modificação da composição isotópica da mistura, admitindo que as composições isotópicas dos dois componentes são diferentes.

Este processo é representado pela equação:

$$\delta_m = \frac{Q_a \delta_a + Q_b \delta_b}{Q_m} \quad [\text{Eq. 5.27}]$$

onde δ é a composição isotópica, Q a quantidade de nitrato ($Q = CV$), sendo C a concentração de nitrato e V o volume de água. Os índices a , b e m referem-se aos componentes da mistura e à mistura, respectivamente.

Por este motivo, em condições favoráveis, um processo de mistura pode ser separado de um processo de desnitrificação desde que a mistura origine uma linha recta num gráfico $\delta^{15}\text{N}$ vs $1/[\text{NO}_3]$, enquanto que para uma água subterrânea afectada por um processo de desnitrificação se observa uma relação linear num gráfico $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\ln[\text{NO}_3]$.

O estudo de Bottcher *et al.* (1990) foi o primeiro a utilizar ambas as técnicas $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ na identificação de processos de desnitrificação em águas subterrâneas. As concentrações de nitrato em poços municipais em zonas de baixo gradiente hidráulico relativamente às áreas agrícolas intensamente fertilizadas na bacia de captação de “Fuhrberger Feld” próximo de Hanôver (Alemanha), decrescem com a distância aos campos agrícolas.

Bottcher *et al.*, (1990) analisaram a presença de nitrato em águas subterrâneas por medição dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$, com o intuito de apurar como diminuiria o teor de nitratos quando causado por desnitrificação microbológica ou mistura com águas de menor concentração de nitrato infiltradas em florestas situadas na proximidade. Verificaram que a baixas concentrações de nitrato estão associados valores altos de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ e vice-versa. Além do mais, as variações de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ ao longo das linhas de fluxo mostram dependência linear, com declive $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O} = 1:2,1$.

A relação linear entre os valores isotópicos e o logaritmo da fracção de nitrato residual (i.e., os dados obedecem à equação de Rayleigh) mostra ser a desnitrificação, com factores de enriquecimento constantes de N e de O, a responsável pelo aumento dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$.

Um outro método de identificação de um processo de desnitrificação é através da observação de excesso de azoto na água subterrânea (i.e. mais N_2 do que a quantidade de azoto atmosférico incorporado durante a recarga). O fundamento deste método baseia-se na observação de que o produto azotado principal da desnitrificação é o N_2 . Os subprodutos intermédios azotados (NO_2 , NO , N_2O) possuem, em geral, uma abundância reduzida. Se procedermos à determinação do N_2 dissolvido na água subterrânea, a quantidade em excesso devida à desnitrificação pode, ocasionalmente, ser estimada pela medição da fracção de gás dissolvido ou pela análise de $\delta^{15}\text{N}$ do N_2 dissolvido. A desnitrificação produz N_2 com valor de $\delta^{15}\text{N}$ mais baixo do que o do nitrato residual.

Para concluir, pode afirmar-se que a análise de $\delta^{18}\text{O}$ no nitrato pode fornecer informação sobre as alterações sazonais da taxa de produção de nitrato e sobre o tipo de fontes. As possíveis influências nos teores de nitrato das alterações sazonais incluem o tempo de aplicação e/ou quantidade dos fertilizantes, a diluição das águas subterrâneas pela pluviosidade, a capacidade de escoamento (influenciado pela lavoura ou irrigação), a absorção devida à vegetação, a extensão da desnitrificação, a taxas de desnitrificação, etc.

Uma vez que a análise de $\delta^{15}\text{N}$ pode ser utilizada na determinação das fontes de nitrato, predominantemente de origem animal ou devido a fontes de fertilização, torna-se óbvio que este método nos pode fornecer informação sobre o modo de utilização dos solos.

Se o nitrato-N for, mais tarde, incorporado pelas plantas terrestres ou aquáticas e organismos em geral, sem outras consequências devidas a reacções típicas do ciclo do azoto (excepto o esperado fraccionamento trófico de cerca de 2‰ por cada nível trófico), a determinação de $\delta^{15}\text{N}$ para plantas e animais pode também servir como traçador das alterações de uso do solo.

5.3. APLICAÇÃO

Relativamente ao Aquífero dos Gabros de Beja não está referenciado na bibliografia qualquer estudo de Hidrologia Isotópica.

Na sequência dos objectivos da dissertação e do projecto POCTI “Utilização de isótopos de azoto na avaliação do impacte da agricultura na qualidade dos recursos hídricos subterrâneos” que decorreu entre 2004 e 2008, procedeu-se à colheita de águas e análise de isótopos ambientais estáveis de Oxigénio-18 ($\delta^{18}\text{O}$) e de Deutério ($\delta^2\text{H}$) na água subterrânea e ainda de Trítio (^3H).

Foram também investigados o teor em Azoto-15 ($\delta^{15}\text{N}$) e $\delta^{18}\text{O}$ das moléculas de nitrato (NO_3), no sentido de compreender a contribuição relativa das diversas origens de Azoto para a água subterrânea (antrópica e natural).

O conjunto de técnicas e procedimentos relativamente à análise conjunta $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do ião nitrato foram inovadores em Portugal.

As análises isotópicas de $\delta^2\text{H}$, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram realizadas no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) utilizando espectrometria de massa.

Para uma completa caracterização do caso de estudo, recorreu-se também a registos da composição isotópica da água da chuva, cedidos pela Doutora Paula Carreira do ITN.

Apresentam-se os resultados do estudo isotópico, no sentido de compreender melhor os fenómenos relacionados com a idade das águas, recarga aquífera e mecanismos de nitrificação e desnitrificação responsáveis pela ocorrência ou atenuação do nitrato nas águas subterrâneas.

Os resultados preliminares da aplicação de técnicas isotópicas ao caso de estudo foram apresentadas em Paralta *et al.*(2007) e Paralta *et al.*(2008a).

5.3.1. Isótopos Estáveis de Oxigénio e Hidrogénio na Chuva (LMWL)

Para a caracterização isotópica da água da chuva no sector de estudo dispõem-se de registos mensais de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos na Estação Meteorológica de Beja, entre Maio de 1988 e Fevereiro de 1991 (Quadro 5.3).

Verifica-se que, relativamente ao Deutério ($\delta^2\text{H}$), os valores medidos se situam entre -48‰ e $-1,3\text{‰}$, com os valores mais frequentes em redor de -30‰ . Os valores obtidos apresentam uma grande dispersão sazonal.

Relativamente ao $\delta^{18}\text{O}$, os valores medidos situam-se entre -10‰ e $0,5\text{‰}$, com os valores mais frequentes em redor de -5‰ .

Quadro 5.3- Estatística da composição isotópica da chuva em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Est. Meteorológica de Beja, 1988-1991).

Isótopos	N	Min	1º Quartil	Mediana	Média	3º Quartil	Máx	Desv. Pad.
Deuterium ($\delta^2\text{H}$)	24	-47.7	-35.9	-32.2	-29.6	-23.7	-1.3	10.6
Oxigénio-18 ($\delta^{18}\text{O}$)	26	-10.0	-6.0	-5.1	-4.9	-4.1	0.5	2.0

Nota: valores δ em ‰

Os gráficos de correlação entre a temperatura média mensal, a precipitação média mensal e os isótopos $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da água da chuva estão representados na figura 5.11.

A análise da correlação entre a magnitude da precipitação e da temperatura com a ocorrência dos isótopos aponta para uma certa correlação positiva entre as temperaturas mais elevadas e a ocorrência de isótopos mais pesados (Fig. 5.11A e 5.11B).

No que respeita à precipitação, verifica-se que, nos meses mais pluviosos, os isótopos apresentam em média teores mais baixos, ou seja, são em média isotopicamente mais leves (Fig. 5.11C e 5.11D).

Isto significa que, em média, a água da chuva é isotopicamente mais leve no Inverno que no Verão, muito provavelmente devido à ocorrência de fraccionamento isotópico e fenómenos de quantidade de precipitação.

A partir dos 24 registos mensais de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da água da chuva obtidos no período entre Maio de 1988 e Fevereiro de 1991, é possível definir a composição isotópica primária da água de precipitação que constitui o termo principal do ciclo hidrológico e que dará origem à recarga aquífera.

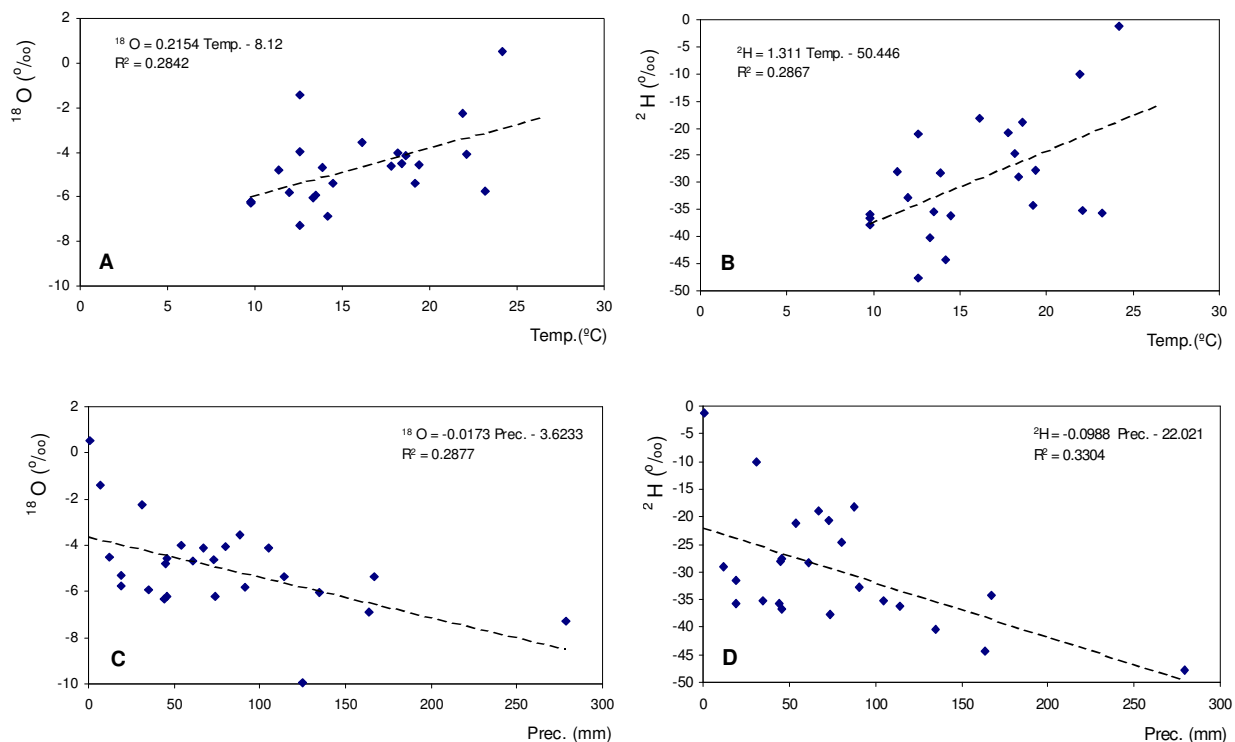


Figura 5.11 - Gráficos de correlação entre a temperatura (A, B), a precipitação (C, D) e os isótopos de δ²H e δ¹⁸O (Estação Meteorológica de Beja, 1988 - 1991).

Nesta perspectiva, o estudo da composição isotópica da água da chuva e da água subterrânea pode fornecer indicações sobre a importância dos processos de infiltração, evapotranspiração, mistura de águas, etc, funcionando como traçador das alterações sofridas pelas moléculas de água nas diferentes fases do ciclo hidrológico.

O diagrama da figura 5.12 representa a recta de água meteórica local (LMWL-Local Meteoric Water Line).

A relação δ²H vs δ¹⁸O da água da chuva estimada com base em regressão linear é $\delta^2\text{H} = 6,11 \delta^{18}\text{O} + 0,187 \text{ ‰}$.

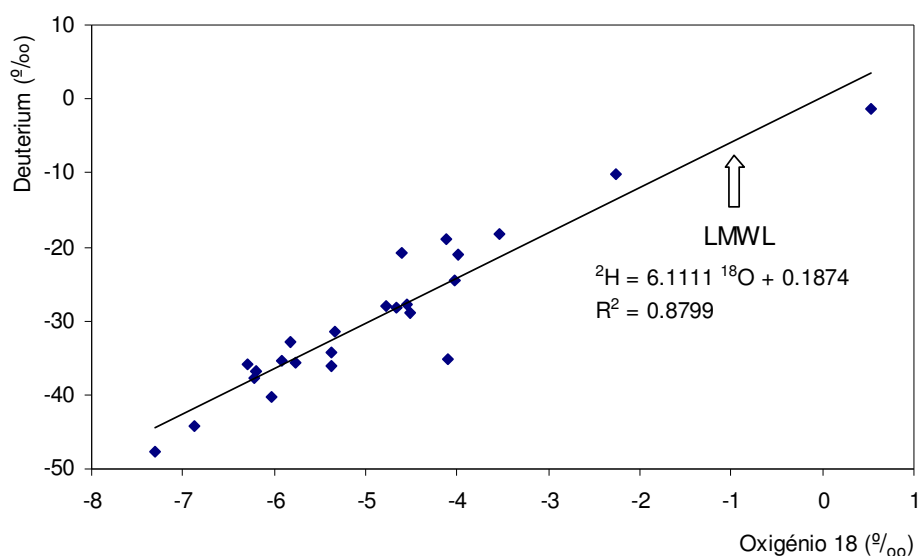


Figura 5.12 – Local Meteoric Water Line (LMWL) para a Estação Meteorológica de Beja (1988–1991).

5.3.2. Isótopo de Hidrogénio ^3H (Trítio) na Chuva

A presença de Trítio na água pode ser utilizada como traçador de idade e de tempos de residência em processos hidrológicos.

A génese natural do Trítio foi extraordinariamente aumentada após os ensaios nucleares de 1953 e, em especial, em 1962.

Para a caracterização isotópica da composição em Trítio da água da chuva no sector de estudo dispõem-se de 27 registos mensais de ^3H obtidos na Estação Meteorológica de Beja, entre Maio de 1988 e Setembro de 1991.

Verifica-se que, os valores medidos se situam entre 2,4 UT e 15,4 UT, para um erro admissível que varia entre $\pm 0,7$ e $\pm 1,9$ UT, com os valores mais frequentes em redor de $\pm 0,8$ UT. Os registos de Trítio na chuva variam, portanto, entre 1,7 e 16,6 UT, com os valores mais frequentes (mediana) no intervalo de 4,1 a 5,7 UT (Quadro 5.4).

Os valores obtidos para o período de registo apresentam uma grande variabilidade sazonal, com valores mais baixos em Outubro 1988, Janeiro 1990 e Novembro/Dezembro de 1990. Os valores mais elevados foram observados em Junho de 1988, Junho 1989 e em Setembro de 1989 e Maio de 1990 (Fig. 5.13).

Quadro 5.4- Estatística da composição isotópica da chuva em Trítio ^3H (Est. Meteorológica de Beja, 1988-1991).

Isótopos	N	Min	1º Quartil	Mediana	Média	3º Quartil	Máx	Desv. Pad.
Trítio - ^3H (UT)	27	2.4	4.1	4.9	6.1	7.8	15.4	3.1
Erro (\pm)	27	0.7	0.7	0.8	0.8	0.9	1.9	0.3

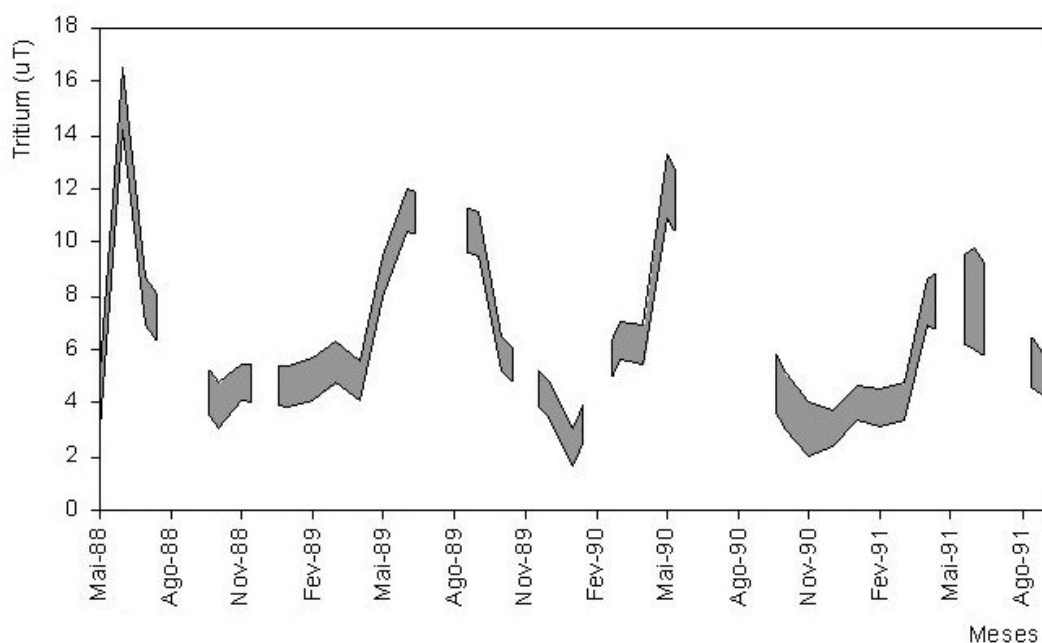


Figura 5.13- Intervalo de variação do teor em Trítio ^3H na água da chuva (Est. Meteorológica de Beja, 1988-1991).

A análise da correlação entre a temperatura média mensal e a ocorrência de Trítio aponta para uma certa correlação positiva entre as temperaturas mais elevadas e a abundância de ^3H (Fig. 5.14A).

Os gráficos de correlação entre a precipitação média mensal e a abundância de ^3H na água da chuva apresentam uma pequena tendência para os períodos de menor precipitação apresentarem teores de Trítio mais elevados, ou seja, durante a escassa precipitação de fim da Primavera e início do Verão (Fig. 5.14B).

Em média, a concentração de Trítio na água da chuva é mais abundante no Verão que no Inverno.

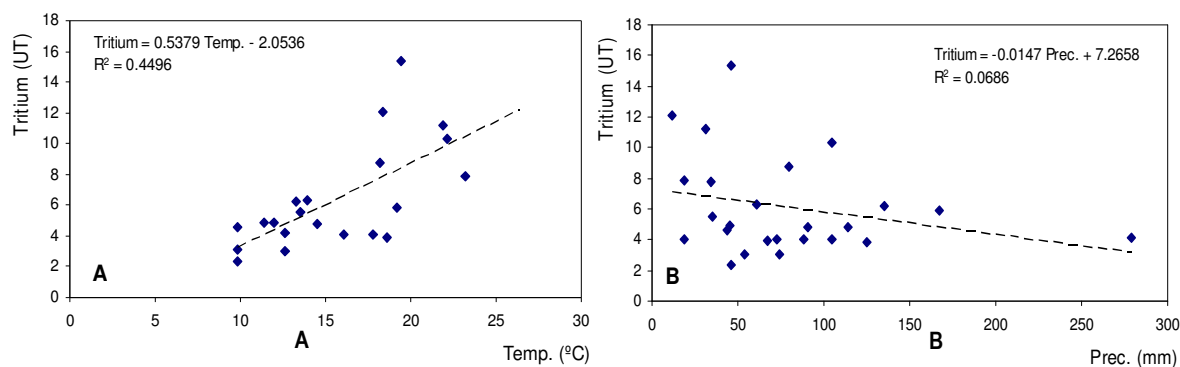


Figura 5.14– Gráficos de correlação entre a temperatura (A) e a precipitação (B) e a abundância de Trítio ^3H (Estação Meteorológica de Beja, 1988-1991).

5.3.3. Isótopos Estáveis de Oxigénio e Hidrogénio no Aquífero

Para a caracterização isotópica em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da água subterrânea do Aquífero dos Gabros de Beja, na área de estudo, dispõe-se de registos obtidos em 3 campanhas, realizadas em Fevereiro de 2004 (5 amostras), Dezembro de 2004 (16 amostras) e Maio de 2006 (9 amostras), totalizando 29 amostras do aquífero e 1 amostra do efluente da ETAR, que descarrega na área de estudo (Quadro 5.5).

As 29 amostras de água subterrânea correspondem a 15 origens de água distribuídas pela área de estudo, conforme anteriormente representado na figura 3.20 a propósito da caracterização físico-química.

Os isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ situam-se entre $-3,9\text{‰}$ a $+0,9\text{‰}$ para as águas subterrâneas. Os valores mais frequentes situam-se em redor de $-3,0\text{‰}$.

Relativamente ao $\delta^2\text{H}$ na água subterrânea, os valores medidos situam-se entre 36‰ e $-2,6\text{‰}$, com os valores mais frequentes em redor de -23‰ . O efluente da ETAR de Beja apresenta $\delta^{18}\text{O}$ de $-0,6\text{‰}$ e $\delta^2\text{H}$ de $-15,9\text{‰}$.

Para as 5 origens de água objecto de medições sucessivas, verifica-se que os teores em $\delta^{18}\text{O}$ se mantêm sem grandes alterações, mas que relativamente ao $\delta^2\text{H}$ há variações assinaláveis nos furos 11, 12 e 13.

Quadro 5.5- Composição isotópica em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do aquífero.

Referência	Fevereiro 2004		Dezembro 2004		Maio 2006	
	$\delta^{18}\text{O}$ (H_2O)	$\delta^2\text{H}$ (H_2O)	$\delta^{18}\text{O}$ (H_2O)	$\delta^2\text{H}$ (H_2O)	$\delta^{18}\text{O}$ (H_2O)	$\delta^2\text{H}$ (H_2O)
	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
1- Efluente ETAR	-0,60	-15,90
2- Poço/Charca	-1,46	-21,60	0,83	-7,20
3- Poço/Charca	-1,26	-2,60	-1,46	-10,60
4- Poço	-2,93	-24,60	-3,30	-19,50
5- Poço	0,86	-10,80	-2,00	-18,10
6- Poço	-3,43	-20,50	-3,27	-19,20	-3,88	-23,90
7- Poço	-3,29	-36,30	-3,51	-15,60
8- Poço	-3,69	-18,70
9- Poço	-2,96	-32,60
10- Poço	-1,73	-20,90
11- Furo	-3,53	-19,40	-3,37	-25,30	-3,37	-22,70
12- Furo	-3,54	-20,00	-3,37	-34,80	-3,88	-24,80
13- Furo	-3,43	-18,80	-3,17	-24,20	-3,26	-18,80
14- Furo	-3,24	-19,30
15- Furo	-3,05	-27,60
16- Nascente	-3,69	-21,50	-3,53	-23,60

A projecção da composição isotópica das 16 amostras da campanha de Dezembro de 2004, relativamente à relação $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ e à LMWL está representada na figura 5.15.

A partir do diagrama observa-se que a nascente se projecta relativamente próxima da LMWL, bem como a maioria das amostras de furos. As amostras de poços e do efluente apresentam desvio da recta, provavelmente relacionado com fraccionamento isotópico devido a processos de evaporação.

Observa-se também uma boa correlação entre a composição isotópica do efluente e a água de alguns poços, dado que o abastecimento a Beja é parcialmente suportado por captações subterrâneas instaladas no sector em estudo. Os poços e furos apresentam uma dispersão acentuada relativamente ao $\delta^2\text{H}$.

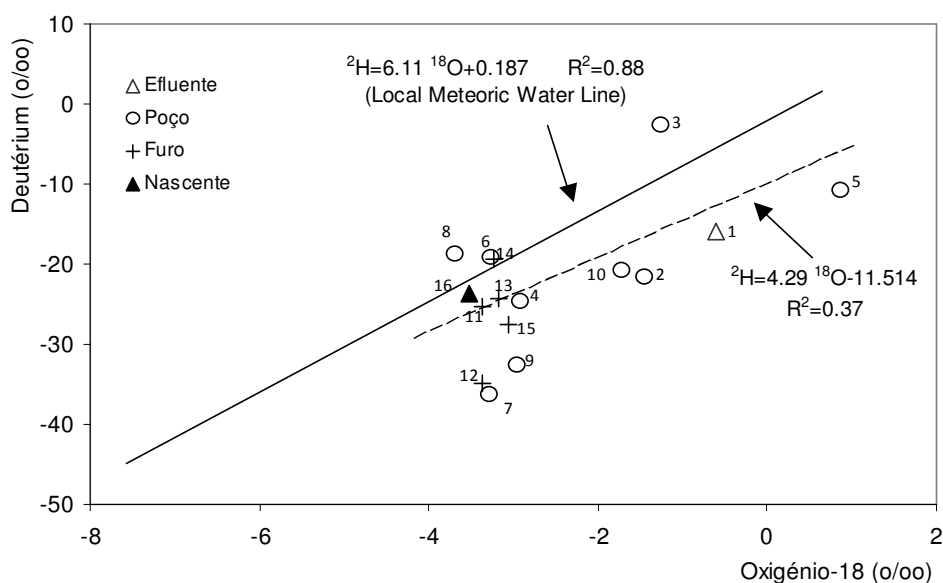


Figura 5.15- Relação $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ para a água subterrânea e LMWL (Dezembro 2004).

A relação $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ da água subterrânea estimada com base em regressão linear é $\delta^2\text{H} = 4,29 \delta^{18}\text{O} + 11,5\text{‰}$.

5.3.4. Isótopo de Hidrogénio ^3H (Trítio) no Aquífero

Para a caracterização isotópica em Trítio ^3H da água subterrânea do Aquífero dos Gabros de Beja, dispõem-se de registos obtidos em 3 campanhas, realizadas em Fevereiro de 2004 (5 amostras), Dezembro de 2004 (16 amostras) e Maio de 2006 (10 amostras), totalizando 29 amostras do aquífero e 2 amostras do efluente da ETAR, que descarrega na área de estudo (Quadro 5.6).

Verifica-se que os valores extremos medidos para a água subterrânea se situam entre $2,7 \pm 0,6$ UT e $6,4 \pm 0,7$ UT, com exceção da amostra 10 que não é representativa. Os valores mais frequentes situam-se em redor de $4 \pm 0,7$ UT.

As 29 amostras de água subterrânea correspondem a 15 origens de água distribuídas pela área de estudo, conforme anteriormente representado na figura 3.20 a propósito da caracterização físico-química.

Quadro 5.6- Composição isotópica em ^3H do aquífero.

Referência	Fevereiro 2004	Dezembro 2004	Maio 2006
	Tritio (UT)	Tritio (UT)	Tritio (UT)
1- Efluente ETAR	4,4 ± 0,7	3,1 ± 1,1
2- Poço/Charca	3,0 ± 0,6
3- Poço/Charca	5,5 ± 0,6	1,8 ± 0,8
4- Poço	4,5 ± 0,6	2,7 ± 0,9
5- Poço	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,8
6- Poço	5,1 ± 0,6	4,3 ± 0,6	5,3 ± 0,9
7- Poço	4,0 ± 0,7	3,0 ± 0,8
8- Poço	4,8 ± 0,7
9- Poço	2,8 ± 0,6
10- Poço	0,8 ± 0,7
11- Furo	6,5 ± 0,6	5,7 ± 0,7	6,2 ± 0,9
12- Furo	7,5 ± 0,6	6,4 ± 0,7	3,2 ± 0,9
13- Furo	5,5 ± 0,6	4,1 ± 0,7	2,7 ± 0,9
14- Furo	2,8 ± 0,7
15- Furo	3,7 ± 0,7
16- Nascente	6,6 ± 0,6	2,7 ± 0,6	4,7 ± 0,9

Para as 5 origens de água objecto de medições sucessivas, verifica-se que os teores em ^3H apresentam alguma variabilidade sazonal nas origens correspondentes aos furos 12 e 13 e à nascente permanente 16.

A água subterrânea apresenta uma dispersão de valores de ^3H muito menor que a água da chuva. Os teores médios de Tritio no aquífero são semelhantes aos valores da precipitação, indicando que a recarga se processa durante o Inverno, como seria de esperar.

Relativamente à idade da água, apesar de não se possuir informação complementar, pode afirmar-se que é posterior à era nuclear. O facto de não ocorrerem valores anormalmente elevados correlativos das experiências atómicas de 1963, aponta para o facto da idade da água subterrânea ser, pelo menos, mais recente que 45 anos.

5.3.5. Isótopos de Azoto-15 e Oxigénio-18 do Nitrato no Aquífero

As análises isotópicas de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato (NO_3) presente na água subterrânea foram usadas para confirmar o modelo conceptual e a importância relativa das origens potenciais do excesso de azoto no aquífero.

A actividade agrícola produz um efeito directo e indirecto nas taxas e composição química da água de percolação que entra nos aquíferos. Os efeitos directos incluem a dissolução e transporte de fertilizantes em excesso no solo (Böhlke, 2002).

Utilizando técnicas isotópicas e espectrometria de massa verifica-se que a composição dos meios naturais em $\delta^{15}\text{N}$ varia entre -20 e +30‰ (Kendal, 1998). A principal origem natural do azoto é a atmosfera ($\delta^{15}\text{N}=0$ ‰). Muitas plantas fixam também azoto e os microorganismos incorporam-no no solo. Outras fontes de azoto para os meios hídricos incluem os fertilizantes (0 a 3‰ $\delta^{15}\text{N}$) e a pecuária (+10 a +25‰ $\delta^{15}\text{N}$).

Existem dois factores principais que controlam os teores de $\delta^{15}\text{N}$ dos compostos de azoto no meio subterrâneo: (1) variações nos valores de entrada (fontes) e de saída (sumidouros) de compostos de $\delta^{15}\text{N}$ no meio subterrâneo e (2) transformações químicas, físicas e biológicas dos materiais no solo e nos aquíferos, que aumentam ou reduzem determinados compostos.

A análise conjunta de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ fornece uma excelente separação da origem do nitrato. Os nitratos com origem em águas com valores de $\delta^{18}\text{O}$ no intervalo de -25 a -5‰ deverão apresentar $\delta^{18}\text{O}$ no intervalo de -9 a +4‰. A composição média do $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato com origem no azoto atmosférico situa-se em redor de 0‰ (Kendall *et al.*, 1996).

Em circunstâncias ideais, os isótopos estáveis de azoto constituem bons indicadores da origem ou fonte da poluição, porque as duas mais importantes origens do nitrato em zonas rurais, os fertilizantes e a pecuária, têm assinaturas isotópicas em $\delta^{15}\text{N}$ distintas, conforme se observa na figura 5.16 (Wassenaar, 1995).

A contribuição relativa das duas principais origens da poluição das águas superficiais e subterrâneas pode ser estimada por balanço de massa.

No entanto, verifica-se que o nitrato natural produzido no solo e o nitrato proveniente dos fertilizantes apresentam $\delta^{15}\text{N}$ semelhantes, pelo que é necessário analisar conjuntamente o $\delta^{18}\text{O}$ para individualizar a origem e o ciclo do poluente.

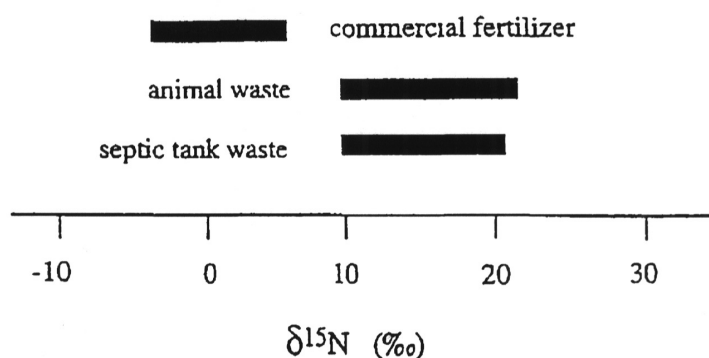


Figura 5.16- Intervalo de variação do $\delta^{15}\text{N}$ para as principais origens de nitrato nas águas subterrâneas (Wassenaar, 1995).

Em estudos hidrológicos, o $\delta^{15}\text{N}$ pode também ser usado como traçador na identificação de misturas de água de diferentes aquíferos. As relações hidráulicas entre aquíferos na mesma linha de fluxo podem ser avaliadas pela concentração em nitrato e pela composição isotópica distinta em $\delta^{15}\text{N}$.

Para o caso de estudo, dispõe-se de 11 determinações de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato da água subterrânea em Dezembro de 2004 e 8 registos em Maio de 2004 (Quadro 5.7).

Relativamente ao $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato da água subterrânea obtiveram-se 9 resultados em Maio de 2006.

Para aferição da metodologia relativamente aos efluentes efectuou-se uma dosagem de $\delta^{15}\text{N}$ na ETAR de Beja.

Os isótopos de azoto $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrato}}$ para as águas subterrâneas situam-se entre $+3\text{‰}$ e $+26\text{‰}$. Para o efluente obtém-se $\delta^{15}\text{N} = +16,14\text{‰}$. Relativamente aos isótopos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrato}}$ variam entre $-8,2\text{‰}$ a $+10\text{‰}$.

Os registos físico-químicos anteriores e a experiência de campo indicam que as amostras nº 2, 4 e 9 poderão estar influenciadas por efluentes domésticos e que as restantes amostras (n.ºs 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16) deverão estar principalmente afectadas por fertilização, por se tratar de origens de água em pleno campo agrícola.

Quadro 5.7- Composição isotópica em $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do NO_3 do aquífero.

Referência	Dezembro 2004		Maio 2006		
	NO_3 (mg/L)	$\delta^{15}\text{N}$ (NO_3) (‰)	NO_3 (mg/L)	$\delta^{15}\text{N}$ (NO_3) (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (NO_3) (‰)
1- Efluente ETAR	1,28	16,14
2- Poço	38,97	18,22
3- Poço	37,78	12,42	48,37	6,88	4,29
4- Poço	61,73	113,00	8,13	5,35
5- Poço	18,91	26,17	144,20	17,71	-4,71
6- Poço	66,30	3,69	110,60	1,67	5,35
7- Poço	52,88	3,07	34,50	16,41	2,63
8- Poço	58,06	13,38
9- Poço	53,76	13,63
10- Poço	2,66	11,95
11- Furo	40,96	8,12	58,40	7,66	-8,16
12- Furo	40,34	26,12	77,70	3,06	4,79
13- Furo	45,92	49,60	5,63	9,95
14- Furo	56,11	3,50
15- Furo	41,67
16- Nascente	41,50	52,70	7,83

A análise conjunta de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ com origem no NO_3 da água subterrânea e a respectiva projecção no diagrama padrão, evidenciam que a maior parte das 8 amostras analisadas se enquadram na zona de sobreposição/mistura entre o azoto natural do solo e o azoto de origem amoniacal (fertilizantes) e da pecuária, tornando inconclusiva a determinação da principal fonte do ião nitrato (Fig. 5.17).

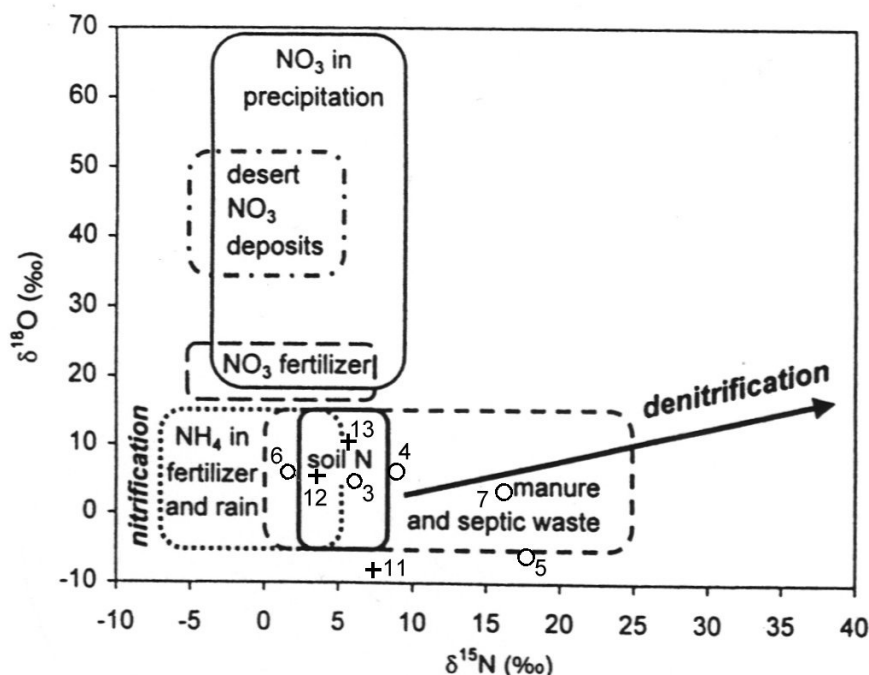


Figura 5.17- Projeção das amostras no diagrama dos intervalos padrão de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato em função da origem (Adaptado de Kendal & McDonnell, 1998). Amostras de Maio de 2006.

No sentido de esclarecer melhor qual o mecanismo ou mecanismos dominantes na ocorrência dos nitratos na água subterrânea procedeu-se à análise da correlação entre o teor em NO_3 (mg/L) e a respectiva dosagem de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (‰) do NO_3 , como recomendado por Mayer (2007). Os resultados apresentam-se na figura 5.18.

A diminuição da concentração em nitratos com o correspondente aumento de $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrato}}$ e do $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrato}}$ são indicadores de desnitrificação. A tendência de aumento do teor em nitratos acompanhada do aumento de $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrato}}$ é indicador de mistura de nitratos com origem antropogénica (efluente ou pecuária), de acordo com Böttcher *et al.*(1990) e Mariotti *et al.*(1988).

Combinando o conhecimento hidrogeológico, hidroquímico e técnicas isotópicas é possível determinar, nos sistemas hidrológicos (subterrâneos e superficiais) e zonas ripícolas, quais os fenómenos dominantes em cada período e, desta forma, compreender melhor as oscilações sazonais da concentração de nitratos no SAGB.

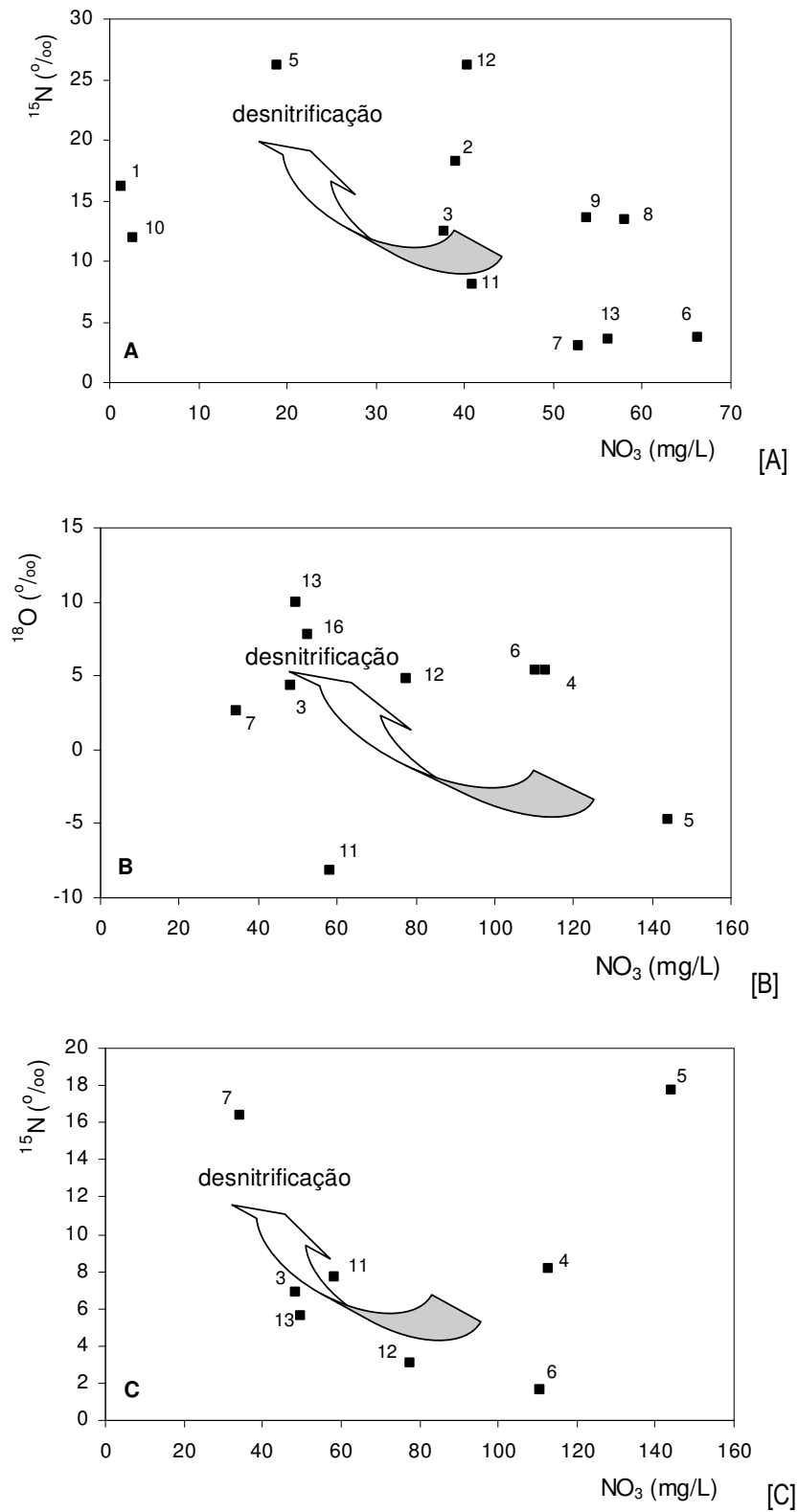


Figura 5.18- Tendências da concentração e da composição isotópica do nitrato. A - Dezembro 2004; B e C - Maio 2006.

Na figura 5.18A (Dezembro 2004) verifica-se uma tendência de desnitrificação no sentido indicado, com valores sucessivamente decrescentes de nitrato e crescentes de $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrato}}$. A amostra da ETAR de Beja é reveladora da eficiência do processo de tratamento com remoção praticamente total do nitrato.

Na figura 5.18B (Maio 2006) verifica-se um certo padrão local de desnitrificação nas origens analisadas que acompanha aproximadamente o escoamento subterrâneo local, de NE para SW. Nas origens 3, 13 e 16, que correspondem à fronteira Sul do sistema aquífero ou seja à zona de descarga da área de estudo, a redução do teor em nitratos por desnitrificação é evidente, com o correspondente aumento de $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrato}}$. Esta situação poderá estar relacionada com o tempo de circulação subterrâneo mais prolongado, com potenciação dos fenómenos naturais de atenuação do nitrato.

Na figura 5.18C (Maio 2006), verifica-se que, nas origens 4, 5 e 6 (poços) com teores de nitrato acima de 100 mg/L, os processos dominantes são a nitrificação dos compostos amoniacais dos fertilizantes. Os processos naturais de desnitrificação estão mais adiantados no poço 7 e ainda numa etapa intermédia para o conjunto de amostras 3, 11 e 13.

Dado que o caso de estudo corresponde a uma área bastante homogênea e de baixos gradientes hidráulicos, não são evidentes os padrões de desnitrificação ao longo das linhas de escoamento regional.

Aos processos locais do ciclo biogeoquímico do azoto com contribuição para a qualidade das origens de água sobrepõem-se também as misturas de água dos fluxos de montante, pelo que, a escala de amostragem e a localização relativa das amostras em relação ao modelo de escoamento subterrâneo e de ocupação do solo devem ser consideradas nos estudos isotópicos da contaminação por nitratos.

Verificou-se que as origens monitorizadas estão em diferentes fases do ciclo de transformação do Azoto no solo, consoante a época agrícola-hidrológica.

Existem vários factores nos ecossistemas que podem modificar significativamente os valores de $\delta^{15}\text{N}$. A mistura de fontes poluentes pontuais e difusas em zonas de escoamento pouco profundo, bem como os processos de desnitrificação, dificultam a identificação das origens.

6. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR PESTICIDAS

Seguidamente, aborda-se a contaminação por pesticidas que, nos casos de estudo considerados, não foram detectados com relevância, mas que, devido às alterações dos padrões culturais, das técnicas agrícolas e ainda à introdução de água como veículo de fertirrigação pode, no futuro, manifestar-se.

Paralelamente à problemática da contaminação difusa por nitratos de origem agrícola acresce ainda a situação da poluição por pesticidas, que na região do Alentejo é ainda mal conhecida.

Na situação actual, em que se assiste ao rápido crescimento das culturas regadas em substituição das tradicionais culturas de sequeiro (Plano de Rega do Alentejo/Projecto de Alqueva), aborda-se a questão da contaminação por pesticidas, numa perspectiva de prevenção, referindo-se o estado da arte actual em Portugal e os principais factores a considerar em estudos futuros na região.

A contaminação por nitratos em zonas de agricultura intensiva pode constituir um bom indicador do grau de contaminação dos aquíferos, pelo que pode ser indicador de uma provável contaminação por pesticidas.

Ryker & Williamson (1996) registaram, no estado de Washington (E.U.A.), uma correlação entre a detecção de pesticidas nas águas subterrâneas e o uso do solo, profundidade das captações e concentração em nitratos.

Druliner & McGrath (1996) determinaram um coeficiente de correlação de 70% entre a concentração em nitratos e a concentração em atrazina e utilizaram a concentração em nitratos, a profundidade das captações e o número de áreas regadas para prever a concentração em atrazina na área de estudo.

Batista (2003) descreve a presença simultânea de nitratos e pesticidas em captações agrícolas de diferentes profundidades, na região do Ribatejo e Oeste e correlaciona a distribuição espacial da contaminação com a vulnerabilidade aquífera.

Os pesticidas são produtos de origem farmacêutica destinados a destruir ou evitar a acção de organismos prejudiciais às culturas agrícolas (insectos, fungos e plantas infestantes), favorecendo o aumento da produção e garantindo alimento ao Homem.

Na verdade, sem a aplicação de produtos fitossanitários, não seria possível produzir alimentos de forma industrial para sustentar uma população mundial em acelerado crescimento. O mesmo princípio se aplica aos fertilizantes e agroquímicos em geral.

No entanto, os pesticidas apresentam valores elevados de toxicidade, são persistentes e, em muitos casos, apresentam uma elevada mobilidade no subsolo e na água.

As recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS), a partir da década de 1960 e as Directivas Comunitárias da década de 1980, posteriormente, excluíram do mercado os pesticidas mais tóxicos para o Homem e para o ambiente, como os compostos organoclorados e o paratião.

Para além da toxicidade para o Homem, os pesticidas afectam todo o sistema ecológico, com destaque para os ecossistemas aquáticos, com impactes sobre a fertilidade das populações faunísticas, no equilíbrio ecológico e na biodiversidade das zonas agrícolas (Fig. 6.1).

A disseminação dos pesticidas em extensas áreas constitui uma origem difusa, enquanto os derrames locais, lavagem do material de aplicação, retorno de caldas, resíduos e embalagens abandonadas, etc, constituem focos pontuais de poluição das águas subterrâneas.

Em condições normais, a quantidade de pesticida lixiviada é geralmente inferior a 1% da quantidade aplicada, podendo em certas condições atingir até 5% (Carter, 1999 *in* Batista, 2003)

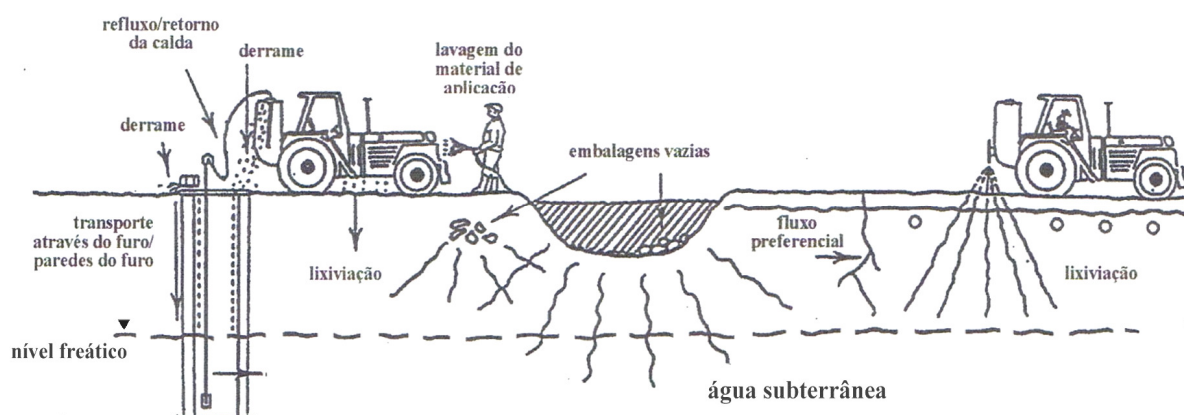


Figura 6.1- Origens da contaminação agrícola com pesticidas em campo agrícola (adaptado de Barceló & Hennion, 1997).

Os pesticidas classificam-se de acordo com a substância activa em simples, quando tem uma substância activa ou mistura, quando tem várias substâncias activas.

Os grupos de pesticidas correntes e respectivas famílias, de acordo com a composição química são (Silva-Fernandes, 2002a):

- Inseticidas - Organocloradaos, Organofosforados, Sulfonados, Carbamatos e Diversos;
- Herbicidas - Fenóis e Cresóis, Ariloxiácidos, Carbamatos, Ureias, Diazinas e Uracilas e Triazinas;
- Fungicidas - Origem mineral, Ditio, Derivados de Benzeno, Ftalamidas, Derivados de quinoleína, Corantes nitrados, Fungicidas diversos e Mercúrios;
- Produtos Diversos - Rodenticidas, Corvicidas e Nematocidas.

6.1. CONSUMOS DE PESTICIDAS

Em termos globais, os E.U.A. consumiam na década de 1970 cerca de 50% dos pesticidas consumidos anualmente no mundo e em 2001 aproximadamente 35%, com predomínio dos Herbicidas.

Segundo dados da DGA (1999), Portugal apresenta uma média de consumo de produtos fitofarmacêuticos próxima da média europeia, na ordem de 3,8 Kg/ha.

De acordo com Amaro (2003), no ano 2000 consumiram-se aproximadamente 15 470 Toneladas de pesticidas. Em 2002 comercializaram-se em Portugal 303 pesticidas, dos quais 66% simples e 34% misturas, correspondente a 223 substâncias activas. Os Fungicidas representam cerca de 70% do total de pesticidas consumidos em Portugal, seguidos dos Herbicidas (12%), Insecticidas (10%), dos Nematocidas (7%) e outros (1%).

Segundo a informação disponível no site da DGPC (2005), os Fungicidas mais utilizados em Portugal no ano 2000, de acordo com a substância activa são, por ordem decrescente de importância, os seguintes: Enxofre, Mancozebe, Zinebe, Cobre (sulfato), Cobre (oxicloreto), Folpete, Fosetil (alumínio) e Captana, entre outros.

Os Herbicidas mais utilizados em Portugal, de acordo com a substância activa são, por ordem decrescente de importância, os seguintes: Gilgosato, Alacloro, Atrazina, Propanil, Simazina, Molinato, Amitrol, Diurão e MCPA, entre outros

Os Fungicidas mais utilizados em Portugal, de acordo com a substância activa são, por ordem decrescente de importância, os seguintes: Óleo mineral, Endossulfão, Dimetoato, Clorpirifos, Fosmete, DNOC, Metidatião, Quinalfos, Carbofurão e Acefato, entre outros.

As culturas com maior impacte no consumo de pesticidas em Portugal no período de 1992 a 1996 são a vinha, os cereais, a batata, culturas fruteiras, milho e hortícolas.

Relativamente ao uso médio de pesticidas por unidade de área (Kg s.a./ha) por cultura, a vinha é também o principal consumidor, com quase 25 Kg s.a., acima do triplo das restantes culturas (Fig. 6.2). Para uma caracterização estatística mais pormenorizada sobre consumos de pesticidas e doseamentos por cultura *vide* Batista (2003).

As estatísticas oficiais de venda de pesticidas podem ser desajustadas, em especial nas regiões fronteiriças, em que os agricultores podem recorrer a Espanha para adquirir produtos fitofarmacêuticos.

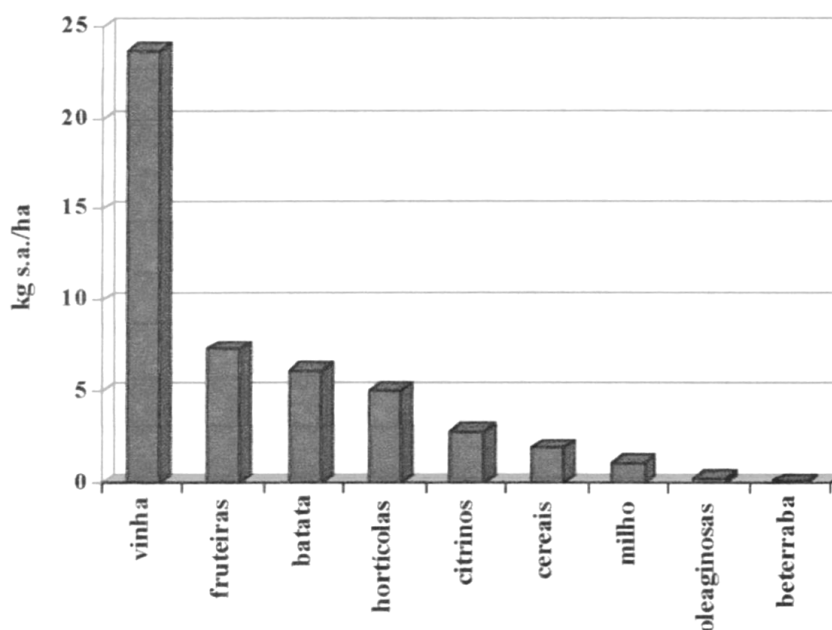


Figura 6.2- Uso médio de pesticidas por unidade de área (kg s.a./ha), por cultura, em Portugal, no período de 1992-1996 (EC & Eurostat, 2000 in Batista, 2003).

6.2. COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS

O comportamento ambiental e, nomeadamente, a lixiviação de pesticidas para a água subterrânea, dependem de um conjunto de factores interdependentes, relacionados com as propriedades intrínsecas dos compostos, as condições ambientais e as práticas agrícolas, como se enunciam no Quadro 6.1 (Cerejeira, 1993; Batista, 2003).

Durante e após a aplicação dos pesticidas ao ar livre, uma parte poderá ser arrastada pelo vento enquanto a maioria se deposita no solo. A eficiência do processo de tratamento depende de factores climáticos e das tecnologias disponíveis.

No solo, os pesticidas sofrem vários processos de transformação e transporte, migrando para a atmosfera (volatilização) ou sofrendo processos de biodegradação por microorganismos, escoamento (“runoff”), degradação por fotólise, adsorção na matriz mineral ou orgânica do solo e lixiviação, pela recarga ou rega para a zona radicular, vadosa e saturada, atingindo desta forma o aquífero.

Quadro 6.1 – Factores que afectam a lixiviação dos pesticidas.

Propriedades físico-químicas e de partição ambiental dos pesticidas	Factores Ambientais	Práticas Agrícolas
<ul style="list-style-type: none"> • Coeficientes de partição ambiental (K_{ij}) • Solubilidade na água (S) • Pressão de vapor (P) • Coeficiente de partição ar-água (K_{aw}) • Constante de ionização de ácidos ou bases (K_a e K_b) • Persistência e meia vida (DT_{50}) • Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) • Coeficiente de partição solo-água (K_d) • Coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de solo • Topografia • Material da zona não saturada • Profundidade da zona não saturada • Recarga dos aquíferos • Material do aquífero • Condutividade hidráulica • Clima 	<ul style="list-style-type: none"> • Método de aplicação • Dose • Período de aplicação • Rega • Mobilização do solo

Os princípios activos e os metabolitos de degradação dos pesticidas utilizados são inúmeros, o que dificulta a sua monitorização. Por vezes, os metabolitos resultantes da degradação dos pesticidas são ambientalmente mais perigosos que os compostos originais.

A figura 6.3 representa esquematicamente as relações que se estabelecem entre os vários compartimentos ambientais e os pesticidas (Cerejeira, 1993).

A caracterização das propriedades físico-químicas e de partição ambiental dos pesticidas será abordada seguidamente, a propósito da descrição dos parâmetros que intervêm nos índices de lixiviação de pesticidas.

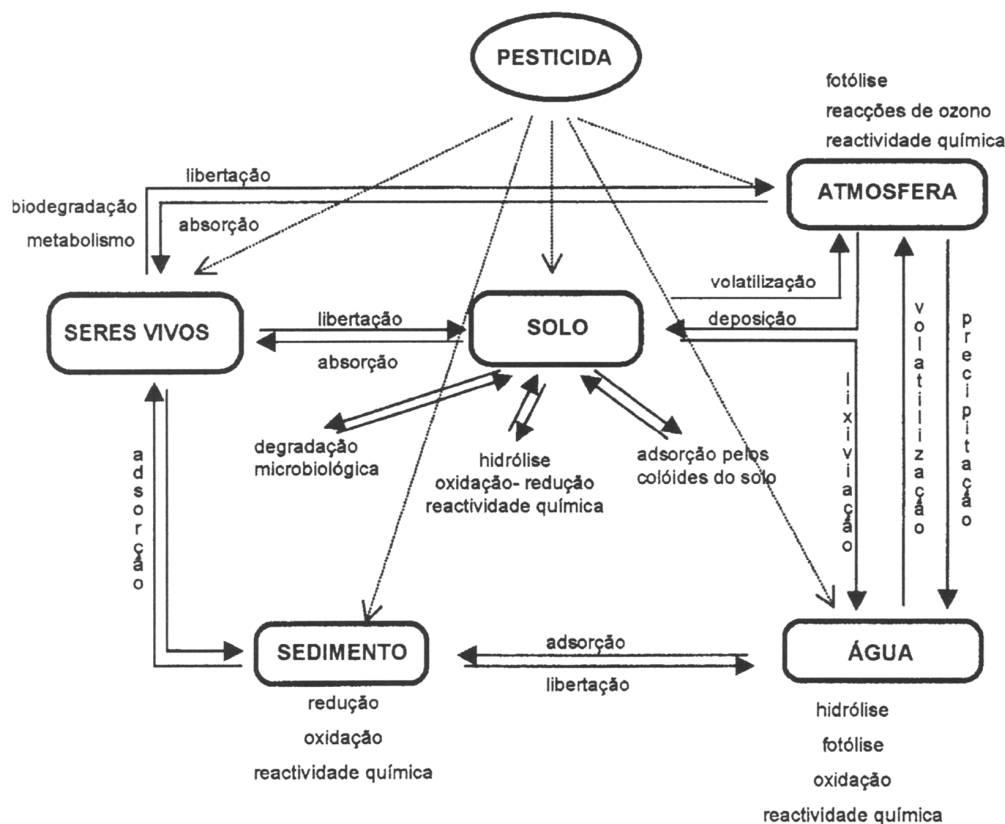


Figura 6.3- Principais processos de transporte e de transformação de pesticidas no ambiente. Adaptado de Cerejeira (1993).

6.3. MODELOS DE LIXIVIAÇÃO E PROPRIEDADES DOS PESTICIDAS

No sentido de prever o potencial de contaminação dos vários compostos orgânicos que constituem os pesticidas, existem vários modelos, mais ou menos sofisticados, que incluem as propriedades físico-químicas dos pesticidas e as condições ambientais, em particular do solo, para estimar índices de lixiviação (Laskowsky *et al.*, 1982; Gustafson, 1989; Bacci & Gaggi, 1993; Bacci, 1994).

Descrevem-se os métodos baseados em algoritmos simples, que dependem exclusivamente das propriedades físico-químicas dos pesticidas.

Pretende-se, posteriormente caracterizar o potencial de lixiviação dos compostos mais frequentemente utilizados nas culturas mais representativas dos casos de estudo.

a) Índice GUS – Groundwater Ubiquity Score

O Índice GUS foi desenvolvido por Gustafson (1989) para determinar a persistência e mobilidade dos pesticidas. Trata-se de um modelo empírico simples desenvolvido originalmente para descrever o potencial de contaminação da água subterrânea, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{GUS} = \log_{10} \text{DT}_{50\text{solo}} (4 - \log_{10} K_{oc}) \quad [\text{Eq. 6.1}]$$

em que $\text{DT}_{50\text{solo}}$ é o tempo de semi-vida no solo [T], o $n^{\circ} 4$ um parâmetro arbitrário e K_{oc} [L^3/M] representa o coeficiente de partição carbono orgânico-água.

O coeficiente de partição carbono orgânico-água, K_{oc} , representa a tendência de um determinado composto em solução aquosa para se fracionar no carbono orgânico do solo. Determina-se a partir da relação:

$$K_{oc} = (C_{oc}/C_w) = K_d/f_{oc} \quad [\text{Eq. 6.2}]$$

em que C_{oc} é a concentração de carbono orgânico no solo [L^3/M], C_w é a concentração da substância em equilíbrio na água [M/L^3], f_{oc} é a fração de carbono orgânico no solo [M/M] e K_d é o coeficiente de partição solo-água [L^3/M].

O coeficiente de partição carbono orgânico-água, K_{oc} , pode ser estimado a partir de várias relações empíricas, descritas na bibliografia, tanto a partir da solubilidade na água, S [M/L^3], como a partir do coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} [M/L^3], segundo as equações 5.14 e 5.15 (Hornsby *et al.*, 1996 e Karickhoff, 1981 *in* Batista, 2003):

$$\log K_{oc} = 3,1513 - 0,482 \log S \quad [\text{Eq. 6.3}]$$

$$K_{oc} = 0,41 K_{ow} \quad [\text{Eq. 6.4}]$$

O coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} é a razão entre a concentração da substância química, em equilíbrio na fase de octanol (C_0) e na fase aquosa (C_w) em dimensões [M/L^3]. Permite avaliar a hidrofobicidade ou tendência de partição da água para meios orgânicos, como os lipídios e a matéria orgânica.

As equações 6.2 e 6.3 são válidas apenas para os pesticidas hidrofóbicos, ou seja, com solubilidade inferior a 10^{-3} .

Se o índice $\text{GUS} > 2,8$ considera-se que os compostos são “lixiviáveis”; se o índice $\text{GUS} < 1,8$ consideram-se “não lixiviáveis”; se estiver no intervalo $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ são

considerados de “transição”.

O índice tem algumas limitações pelo facto de considerar apenas 2 parâmetros interrelacionados, pois o $DT_{50\text{solo}}$ também é dependente de K_{oc} (Cerejeira, 1993).

b) Índice LI – Leaching Index

O Leaching Index foi desenvolvido por Laskowsky *et al.*, (1982) e considera as propriedades físico-químicas dos pesticidas como a solubilidade na água (S), tempo de meia-vida no solo ($DT_{50\text{solo}}$), pressão do vapor (P) e o coeficiente de partição do carbono orgânico-água (K_{oc}), de acordo com a seguinte equação:

$$LI = (S DT_{50\text{solo}})/(P K_{oc}) \quad [\text{Eq. 6.5}]$$

O tempo de semi-vida (DT_{50}) é um indicador da persistência do pesticida à degradação e representa o tempo necessário para a degradação até metade da sua concentração inicial.

O parâmetro P é a pressão de vapor de uma substância em equilíbrio com a sua fase (líquida ou sólida), a uma dada temperatura. Este parâmetro dá-nos a medida da tendência do pesticida para se evaporar e se tornar num gás, ou seja, passar para a atmosfera.

Valores de pressão de vapor mais elevados que 1 Pa (1 Pascal) indicam, em geral, volatilidade elevada, enquanto abaixo de 10^{-6} Pa a afinidade para o ar é muito baixa. O valor de pressão de vapor de muitos pesticidas pode aumentar 3 a 4 vezes por cada acréscimo de 10°C de temperatura. Para definir com maior rigor a afinidade de uma substância para se volatilizar, pode usar-se também a constante da Lei de Henry (H) ou calcular o coeficiente de partição ar-água (Cerejeira, 1993), de acordo com as equações 6.6 a 6.8.

$$H = P/S \quad [\text{Eq. 6.6}]$$

$$K_{aw} = (P/RT)/S = (P/S) (1/RT) = H/RT \quad [\text{Eq. 6.7}]$$

$$H = K_{aw} RT \quad [\text{Eq. 6.8}]$$

em que P é a pressão de vapor [Pa], R a constante dos gases perfeitos [$8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$], T a temperatura absoluta [K] e K_{aw} é o coeficiente de partição ar-água [adimensional].

Resumindo, a informação sobre as propriedades dos pesticidas permite uma

avaliação preliminar da sua afinidade para os vários compartimentos ambientais.

Assim, admitindo que a afinidade para a água depende essencialmente da solubilidade da substância, a possibilidade de contaminação da água subterrânea é tanto maior se a solubilidade for elevada e a constante da Lei de Henry (H), o coeficiente de partição carbono orgânico-água ($\log K_{oc}$) e o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) forem baixos (Quadro 6.2).

Quadro 6.2 – Afinidade das substâncias orgânicas para os compartimentos ambientais em função das propriedades físico-químicas e de partição ambiental, (Vighi & Di Guardo, 1995).

Afinidade para o compartimento	Água S (g/L)	Ar H (Pa m ³ /mol)	Solo $\log K_{oc}$	Biota animal $\log K_{ow}$
Muito Elevada	> 1	> 10	> 5	> 5
Elevada ^a	1 – 10 ⁻²	10 – 10 ⁻¹	5 – 4	5 – 3,5
Média ^a	10 ⁻² – 10 ⁻³	10 ⁻¹ – 10 ⁻²	4 – 2	3,5 – 3
Baixa ^a	10 ⁻³ – 10 ⁻⁵	10 ⁻² – 10 ⁻⁴	2 – 1	3 – 1
Muito Baixa	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁴	< 1	< 1

a – influenciada por outros parâmetros

6.4. FACTORES AMBIENTAIS

Os factores ambientais que influenciam a dinâmica dos pesticidas, bem como de outros agroquímicos são o clima, a topografia, o tipo de solo e as características hidrogeológicas das zonas agrícolas (Aller *et al.*, 1987; Freeze & Cherry, 1979; Giuliano, 1995; Fetter, 1993; Waldron, 1997).

O **clima** relaciona-se com a frequência e intensidade dos episódios de precipitação, que são o principal factor de arrastamento e lixiviação dos pesticidas para o subsolo. Os avisos à lavoura do Ministério da Agricultura desaconselham a aplicação de pesticidas antes, durante e algum tempo após a ocorrência de chuvas importantes. A temperatura, o vento e a luminosidade afectam igualmente a degradação dos pesticidas.

A **topografia**, ou seja, o modelado da superfície do terreno controla os fenómenos de infiltração ou recarga e de escoamento superficial. Desta forma, zonas de baixos declives são mais sensíveis à lixiviação de pesticidas para as águas subterrâneas e as zonas de

maiores gradientes são mais propícias à exportação da contaminação de acordo com a rede de drenagem superficial.

No **solo** ocorrem os principais processos de transporte, adsorção e degradação química dos pesticidas.

O transporte no solo depende da porosidade, da textura e da estrutura dos sedimentos que influenciam a retenção, do escoamento superficial e da capacidade de infiltração da água.

A adsorção é considerado o principal processo de transformação em que os principais componentes são os minerais argilosos (com capacidade de adsorção de catiões), a matéria orgânica (com capacidade de adsorção de pesticidas apolares) e os óxidos e hidróxidos de alumínio e de sílica.

A degradação é, normalmente, mediada por organismos do solo, que desempenham um papel importante na dissipação dos pesticidas, enquanto o pH influencia a solubilização e ionização dos pesticidas.

A capacidade de atenuação do solo pode ser muito reduzida pela existência de fluxos preferenciais associados a fendas de natureza litológica ou macroporosidades de actividade biológica e raízes de plantas.

Os solos com maior percentagem de argilas e matéria orgânica correspondem a sistemas com maior capacidade de retenção de água e de adsorção de pesticidas. Esta situação verifica-se no caso de estudo dos Gabros de Beja.

Os **factores hidrogeológicos** que atenuam ou aumentam o risco de contaminação das águas subterrâneas por pesticidas relacionam-se com as propriedades intrínsecas do aquífero.

A mobilidade do pesticida é geralmente maior nas camadas mais profundas da zona vadosa, de acordo com vários factores:

- Material da zona vadosa
- Profundidade da zona vadosa
- Recarga
- Material do aquífero

O **material da zona vadosa** ou não saturada condiciona o transporte dos contaminantes, em especial as alternâncias de camadas de diferentes permeabilidades ou níveis argilosos mais ou menos contínuos, que funcionam como barreiras hidráulicas à percolação vertical da água e dos solutos transportados. O tempo de transporte vertical dos contaminantes é afectado pela porosidade, fracturação e permeabilidade primária da matriz.

Em maciços cristalinos fracturados, solos com fendas de retracção argilosa ou zonas cársicas, o potencial de contaminação dos aquíferos é maior, associado aos trajectos preferenciais potenciados pela permeabilidade secundária do reservatório geológico.

A **profundidade da zona não saturada** relaciona-se com a espessura de terreno que um contaminante atravessa até atingir a superfície freática.

Nos aquíferos livres ou freáticos, a espessura da zona vadosa é pequena e reduz-se grandemente durante o semestre húmido de recarga do aquíferos (tipicamente entre Dezembro e Abril na região de Beja).

No caso de aquíferos confinados, a espessura da zona vadosa varia pouco e corresponde à profundidade do topo do aquífero.

A **recarga** dos aquíferos desempenha um papel fundamental na percolação vertical dos contaminantes (Böhlke, 2002) e será abordada nesta dissertação com maior desenvolvimento, a propósito dos casos de estudo.

Pode definir-se recarga aquífera como a água que entra na zona saturada (aquífero), preferencialmente a partir da percolação vertical proveniente da zona vadosa, mas que também poderá ter origem no escoamento lateral a partir das fronteiras do sistema.

O volume de água disponível para infiltração profunda condiciona o transporte dos sais e solutos do solo e os processos de dispersão e diluição.

Em geral, quanto maior for a recarga, maior será o potencial de lixiviação de contaminantes. Um grande volume de recarga também provoca diluição, em situações pontuais, podendo atenuar a contaminação se a fonte do problema cessar.

A recarga varia de forma sazonal e geograficamente, pelo que os estudos de contaminação agrícola deverão estar sempre associados a estudos hidrogeológicos e à avaliação rigorosa da recarga, com base em modelos de balanço hídrico diários.

O **material do aquífero** é a matriz sólida do reservatório geológico que armazena a água subterrânea. Os aquíferos classificam-se em porosos, cristalinos (maciços ou mais ou menos fissurados), cársicos (cársico-fissurados) e mistos. O facto dos aquíferos serem do tipo livre, semi-confinado ou confinado garante protecção adicional em caso de contaminações a partir da superfície, mais eficiente no caso dos aquíferos confinados sem relação hidráulica directa com os escoamentos superficiais.

Os aquíferos porosos de textura mais grosseira apresentam maiores índices de condutividade hidráulica (K) ou permeabilidade, pelo que o potencial de atenuação da contaminação é menor. O mesmo se passa em maciços cristalinos muito fracturados e zonas cársicas.

As propriedades hidráulicas do aquífero e os gradientes hidráulicos estabelecidos controlam a migração das substâncias até às áreas de descarga, como nascentes ou linhas de água e rios.

Depois de atingir o meio saturado, a degradação de alguns pesticidas é muito lenta, com período de semi-vida de dezenas ou centenas de dias, pelo que poderão ocorrer em áreas afastadas da contaminação original, ou muito tempo após a cessação das cargas poluentes, conforme a hidrodinâmica do aquífero.

Após atingirem o meio aquático (i. e. água subterrânea), alguns pesticidas mantêm-se no sistema por longos períodos de tempo, pelo que o ênfase deverá ser na prevenção e correcta aplicação dos produtos fitofarmacêuticos, em especial nas zonas hidrogeologicamente vulneráveis.

6.5. PRÁTICAS AGRÍCOLAS

As práticas e técnicas agrícolas determinam grandemente a possibilidade de lixiviação dos pesticidas.

O **método de aplicação**, o **doseamento** e o **período de aplicação** influenciam as quantidades de substância disponível no solo e nas plantas. As técnicas de precisão na aplicação diminuem a possibilidade de lixivação. Em períodos muito húmidos e de previsão de chuvas é desaconselhada a aplicação de pesticidas.

Por vezes, a contaminação (pontual) deve-se a factores humanos relacionados com o

manuseamento das caldas, derrames acidentais, lavagens e desperdícios do material, etc.

O **excesso de rega** constitui também um factor acrescido de risco, pois promove a solubilidade das substâncias e facilita a percolação vertical em profundidade.

A **mobilização do solo**, isto é, a lavoura entre culturas ou durante a mesma cultura é susceptível de alterar a textura e arejamento do solo e promover a mineralização da matéria orgânica.

Desta forma, um solo mobilizado pode potenciar a mobilidade e lixiviação dos pesticidas em profundidade mais facilmente que um solo não mobilizado, onde a biodiversidade e o teor em matéria orgânica são, em princípio, mais elevados, promovendo a retenção de água, a biodegradação e a adsorção dos pesticidas.

6.6. ESTUDOS SOBRE PESTICIDAS EM PORTUGAL

Os primeiros registos sistemáticos sobre a ocorrência ambiental de pesticidas em Portugal estão relacionados com trabalhos de investigadores do Instituto Superior de Agronomia na Região do Ribatejo e Oeste, nomeadamente de Cerejeira (1993), Cerejeira *et al.* (1995), Silva-Fernandes *et al.* (1999), Batista *et al.* (2000) e Batista (2003), entre outros.

Os estudos da exposição da água subterrânea a pesticidas iniciaram-se com Cerejeira (1993) envolvendo análises de laboratório e de campo em ecossistemas de milho dos concelho da Chamusca e Golegã (Aluviões do Tejo). Observou-se que o herbicida atrazina estava presente em concentrações superiores a 0,1 µg/L em 40% das amostras de água subterrânea nos 110 furos de rega seleccionados em 1991-1992. Em captações públicas municipais pouco profundas na Azinhaga também se registaram resultados positivos, associados a níveis elevados de nitratos.

Cerejeira (1993) caracterizou a ocorrência de pesticidas nas águas subterrâneas dos concelhos de Golegã e Chamusca e assinalou a presença, em captações destinadas a rega de concentrações elevadas de atrazina, por vezes acima de 0,5 µg/L, ou seja, superior ao Limite Máximo Recomendado (LMR) de 0,1 µg/L.

Os trabalhos de Silva-Fernandes *et al.* (1999) na Zona Agrária do Ribatejo e Oeste, no

período de 1996 a 1998, identificaram a presença de alacloro, atrazina, metolacloro (em zonas de milho), simazina (vinha e pomares) e metribuzina (tomate e batata), dos quais o mais frequente era a atrazina.

De acordo com Baptista *et al.* (2000) e Baptista (2003), na despistagem de pesticidas em centenas de captações municipais e de rega do Ribatejo, Oeste e Beira Litoral entre 1996 e 2000, foram obtidos valores positivos em 59% das captações, pelo menos para um pesticida ou metabolito. Embora 40% das situações estejam associadas a teores inferiores a 0,1 µg/L, em 19% das captações os valores obtidos excediam o LMR. As substâncias que apresentam um potencial de contaminação mais elevado, devido às suas propriedades físico-químicas e de partição ambiental, e que ocorrem com mais frequência são a atrazina, DEA, DIA, simazina, alacloro, metolacloro e metribuzina. Nas captações de abastecimento público, os valores máximos recomendados pela OMS não foram ultrapassados. As análises temporais revelam também uma oscilação em função da época de aplicação e da prática da rega na região aluvionar do Tejo.

Em Paralta *et al.* (2002) refere-se que em Junho de 2001 se realizou uma despistagem de alguns pesticidas (alacloro, atrazina, molinato, metolacloro, paratião-etilo e simazina) em 13 furos, 15 poços e 1 nascente no Perímetro de Rega da Infra-estrutura 12 em Canhestros (Sistema Aquífero da Bacia de Alvalade), com resultados abaixo do limite de detecção em todas as amostras de água subterrânea. Numa amostra proveniente de uma albufeira obteve-se 39 ng/L de atrazina, 124 ng/L de metolacloro e 18 ng/L de alacloro. Posteriormente, e no âmbito dos mesmos trabalhos, realizou-se uma 2ª campanha em que foram analisadas 29 origens de água superficial e subterrânea e despistados 25 pesticidas e herbicidas. Obtiveram-se resultados positivos em 5 amostras.

Em Junho de 2004, o autor procedeu à colheita de águas subterrâneas em 8 origens situadas no caso de estudo (nos arredores de Beja) tendo sido analisados 25 pesticidas e metabolitos. Em apenas 1 origem se verificou um resultado positivo de 0,06 µg/L de simazina.

No aquífero da Póvoa do Varzim, Alpendurada & Gonçalves (2002), monitorizaram pesticidas em 23 poços em áreas hortícolas e milho. Em apenas 5 poços os resultados foram negativos. Nos registos positivos, o lindano foi o composto mais frequente (61%), com teores entre 2 ppt e 558 ppt, seguido do endossulfão em 48% das amostras.

O estudo de Pereira (2003) desenvolvido em ecossistemas orizícolas da Bacia do Baixo Sado, próximo de Alcácer do Sal, identificou alguns pesticidas em águas superficiais e no rio Sado. O pesticida que mais frequentemente ultrapassou os valores limite foi o insecticida endossulfão, que pertence à lista de substâncias prioritárias da DQA e que apresenta características de disruptor endócrino.

Em Duque (2005) refere-se que em Setembro de 2003 no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja se procedeu à despistagem de pesticidas em 30 origens de água (19 furos, 7 poços e 5 nascentes). Foram detectados apenas 2 pontos de água com resultados positivos. Uma origem com 1,52 µg/L de molinato e outra com molinato (656 ng/L) e terbutilazina (72 ng/L). O molinato situava-se acima do VMA de 0,1 µg/L para consumo humano de água subterrânea.

A frequência de detecção de pesticidas na água subterrânea é geralmente baixa em áreas pouco agricultadas e aumenta em zonas de agricultura intensiva e regadio, dependendo das propriedades físico-químicas das substâncias e das características hidráulicas dos solos, da recarga a partir da precipitação ou induzida pela rega e da profundidade da superfície freática.

Os estudos realizados até à data não apontam para a ocorrência sistemática de pesticidas nas águas subterrâneas do caso de estudo, no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja. Na situação actual, em que assistimos à mudança do paradigma do uso do solo e das técnicas agrícolas potenciada pelo Plano de Rega do Alentejo, valerá a pena simular os índices de lixiviação de pesticidas para as novas culturas regadas que progressivamente têm vindo a substituir a tradicional cultura cerealífera de sequeiro.

Relativamente ao caso de estudo, as culturas que neste momento se assumem com maior extensão na área de Beja são, para além do trigo de sequeiro, a beterraba sacarina, o girassol, o milho e o olival regado, intensivo e super intensivo.

6.7. RISCO DE UTILIZAÇÃO DE PESTICIDAS

As substâncias fitofarmacêuticas de utilização mais corrente serão objecto de parametrização dos índices de lixiviação LI (“Leaching Index”) e GUS (“Groundwater Ubiquity Score”).

Como se referiu anteriormente, não existe um histórico de rotinas de monitorização de pesticidas nas águas subterrâneas do Aquífero dos Gabros de Beja e os escassos resultados obtidos são maioritariamente negativos.

Até 2005 predominavam culturas de sequeiro, com rotação para culturas de regadio apenas em áreas favoráveis em termos aquíferos. No entanto, de 2005 até hoje, a situação da ocupação agrícola alterou-se consideravelmente. Actualmente assistimos à mudança do paradigma do uso do solo e das técnicas agrícolas potenciadas pelo Plano de Rega do Alentejo e pelo incremento das culturas destinadas a biocombustíveis.

Neste sentido, valerá a pena simular os índices de lixiviação de pesticidas para as novas culturas regadas que progressivamente têm vindo a substituir a tradicional cultura cerealífera de sequeiro, numa perspectiva de previsão de risco ambiental.

As substâncias activas para as associações culturais características do caso de estudo constam do Quadro 6.3. Acresce, também a considerar, a listagem de substâncias prioritárias definidas no âmbito da Directiva Quadro da Água como o alacloro, atrazina, clorfenvinfos, clorpirifos, diurão, endossulfão, lindano, simazina e trifluralina.

Para o conjunto de 15 herbicidas, 10 insecticidas e 4 fungicidas apresentam-se as propriedades físico-químicas e de partição ambiental obtidas na bibliografia de referência. Algumas substâncias tornam-se mais persistentes em contacto com a água do que outras. Nos sentido de comparar o risco de poluição do meio hídrico (superficial e subterrâneo) apresenta-se no Quadro 6.4 os valores de referência para o período de meia vida no solo e na água dos produtos fitofarmacêuticos considerados.

As substâncias de utilização mais corrente que serão objecto de caracterização dos índices de lixiviação LI (“Leaching Index” - Laskowsky *et al.*, 1982) e GUS (“Groundwater Ubiquity Score” - Gustafson, 1989) constam do Quadro 6.5.

Os valores obtidos são indicadores da tendência para a dispersão pelos compartimentos ambientais (ar, água e solo), ou seja, do potencial de contaminação dos vários compostos orgânicos que constituem os pesticidas (s.l).

A comparação dos resultados obtidos com as propriedades hidráulicas do solo, profundidade do nível freático e com os modelos de recarga diária, permitem classificar os pesticidas utilizados de acordo com uma hierarquia de risco e prever a utilização futura de modelos de previsão de risco ambiental mais robustos.

Quadro 6.3– Valores de propriedades físico-químicas dos pesticidas mais utilizados na área de estudo.

Pesticida	MM ⁽¹⁾ (g/mol)	P. Fusão ⁽¹⁾ (°C)	S _w ⁽²⁾ (mg/L)	P ⁽²⁾ (Pa)	Log K _{ow} ⁽¹⁾	K _{oc} ⁽²⁾ (mg/L CO)	pKa ⁽²⁾ (ou pKb)	DT _{50 solo} ⁽²⁾ (d)
Herbicida								
alacloro	269,8	41	240	1,87E-3	3,09	170	0,62 ⁽³⁾	15
atrazina	215,7	175,8	33	3,85E-5	2,5	100	(12,32)	60
desetiltrazina (DEA)	187,63 ⁽⁴⁾	-	3200 ⁽⁴⁾	1,24E-2 ⁽⁴⁾	1,51 ⁽⁴⁾	72 ⁽⁴⁾	-	45 ⁽⁴⁾
metribuzina	214,3	126	1220	5,8E-5 ⁽¹⁾	1,6	60	(13)	40
molinato	187,3	líquido ^b	970	7,47E-1	2,88	190	-	21
simazina	201,7	226	6,2	2,95E-6	2,1	130	(12,35)	60
terbutilazina	229,7	178	8,5 ⁽¹⁾	1,5E-4 ⁽¹⁾	3,21	220 ⁽⁴⁾	2 ⁽¹⁾	46 ⁽⁴⁾
terbutrina	241,4	104,5	22	2,8E-4	3,65	2000	(9,7)	42
trifuralina	335,3	48,75	0,3	1,47E-2	4,83	8000	-	60
glifosato	169,1	200	10500 ⁽¹⁾	1,31E-5 ⁽¹⁾	<-3,2	3631 ^{(3)a}	2,34 - 5,73 ⁽¹⁾	12 ⁽⁴⁾
MCPA	200,6	119,75	293,9 ⁽¹⁾	2,3E-5 ⁽¹⁾	-0,71	110 ⁽³⁾	3,73 ⁽¹⁾	25 ⁽⁴⁾
oxifluorfena	361,7	87,5	0,1	2,67E-5	4,47	100000	-	35
fenoxaprop-P-etilo	361,8	90	0,8	4,27E-6	4,58	9490	-	9
diflufenicão	394,3	160	0,05 ⁽⁴⁾	4,25E-6 ⁽¹⁾	4,9	3186 ⁽⁴⁾	-	315 ⁽⁴⁾
diurão	233,1	158,5	42	9,2E-6	2,85	480	-1 a -2 ⁽³⁾	90
Insecticida								
dimetoato	229,3	50,75	39800	3,33E-3	0,704	20	2 ⁽¹⁾	7
lambda-cialotrina	449,9	49,2	0,005	2E-7	7	180000	>9 ⁽¹⁾	30
carbofurão	221,3	153,5	351	8E-5	1,52	22	-	50
clorpirifos	350,6	42,75	0,4	2,27E-3	4,7	6070	-	30
malatião	330,4	2,85	130	1,07E-3	2,75	1800	-	1
clorfenvinfos								
Isômero Z	359,6	-21	121 ⁽¹⁾	0,53E-3 ⁽¹⁾	3,85	295 ⁽³⁾	-	30 ⁽⁴⁾
Isômero E	359,6	-21	7,3 ⁽¹⁾	0,53E-3 ⁽¹⁾	4,22	295 ⁽³⁾	-	30 ⁽⁴⁾
endossulfão								
Isômero alfa	406,9	109,2	0,32 ⁽¹⁾	2,27E-5	4,74	2884 ⁽³⁾	-	50
Isômero beta	406,9	213,3	0,33 ⁽¹⁾	2,27E-5	4,79	6761 ⁽³⁾	-	50
lindano	290,8	112,86	7	4,4E-3	3,5	1100	-	400
Fungicida								
carbendazime	191,2	304,5	8	6,53E-8	1,51	400	(9,52)	120
folpete	296,6	178,5	0,8 ⁽¹⁾	2,1E-5 ⁽¹⁾	3,11	1862 ⁽³⁾	-	4,3 ⁽¹⁾
fusilazol	315,4	54	54 ⁽¹⁾	3,9E-5 ⁽¹⁾	3,74	1664 ⁽⁴⁾	2,5 ⁽¹⁾	95 ⁽¹⁾
mancozebe	271,2	>172	6	1,3E-5 ⁽⁴⁾	0,26	997,5 ⁽⁴⁾	10,3 ⁽¹⁾	70

MM – massa molar; P. Fusão – ponto de fusão; Sw - solubilidade na água; P – pressão de vapor; log K_{ow} – logaritmo do coeficiente de partição octanol-água; log K_{oc} - coeficiente de partição carbono orgânico-água; pKa - constante de ionização de um ácido; pKb - constante de ionização de uma base; DT_{50 solo} - meia-vida no solo

(1)Tomlin (2006); (2) Hornsby *et al.* (1996); (3) Mackay *et al.* (1997); (4) <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>

a - valor médio; b - temperatura ambiente (25°C)

E - exponencial de base 10

Quadro 6.4– Valores de meia vida no solo e na água dos pesticidas mais utilizados na área de estudo.

Pesticida	Meia vida no solo (DT ₅₀ em dias)	Meia vida na água (DT ₅₀ em dias)
Herbicida		
alacloro	15 **	-
atrazina	60 **	DT ₅₀ na água subterrânea 105 ->200 ***
desetiltrazina (DEA)	45 *	-
metribuzina	40 **	41 *
molinato	21 **	4 *
simazina	60 **	46 *
terbutilazina	46 *	600 *
terbutrina	42 **	27 *
trifuralina	60 **	5 *
glifosato	12 *	2,5 *
MCPA	25 *	13,5 *
oxifluorfena	35 **	-
fenoxaprope-P-etilo	9 **	0,1 *
diflufenicão	315 *	-
diurão	90 **	8,8 *
Insecticida		
dimetoato	7 **	45,3 *
lambda-cialotrina	30 **	8 *
carbofurão	50 **	6,1 *
clorpirifos	30 **	5 *
malatião	1 **	9 *
clorfenvinfos		
Isómero Z	30 *	7 *
Isómero E	30*	7 *
endossulfão		
Isómero alfa	50 **	-
Isómero beta	50 **	-
lindano	400 **	36 *
Fungicida		
carbendazime	120 **	8,3 *
folpete	4,3 ***	0,02 *
fusilazol	95 ***	1 *
mancozebe	70 **	0,2 *

*<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>

**Hornsby *et al.* (1996)

***Tomlin (2006)

Quadro 6.5– Índices LI e GUS para os pesticidas mais utilizados na área de estudo.

Pesticida	Índice GUS	Índice LI
	Gustafson (1989)	Laskowsky <i>et al.</i> (1982)
Herbicida		
alacoloro	2.08	11324
atrazina	3.56	514286
desetiltrazina DEA	3.54	161290
metribuzina	3.56	14022989
molinato	2.28	144
simazina	3.35	970013
terbutilazina	2.76	11848
terbutrina	1.13	1650
trifuralina	0.17	0.15
glifosato	0.47	2648945
MCPA	2.74	2904150
oxifluorfena	-1.54	1.31
fenoxaprop-P-etilo	0.02	178
diflufenicão	1.24	1163
diurão	2.58	855978
Insecticida		
dimetoato	2.28	4183183
lambda-cialotrina	-1.85	4.17
carbofurão	4.52	9971591
clorpirifos	0.32	0.87
malatião	0.00	67
clorfenvinfos		
Isómero Z	2.26	23217
Isómero E	2.26	1401
endossulfão		
Isómero alfa	0.92	244
Isómero beta	0.29	108
lindano	2.49	579
Fungicida		
carbendazime	2.91	36753446
folpete	0.46	88
fusilazol	1.54	79050
mancozebe	1.85	32389

No sentido de definir as substâncias fitofarmacêuticas mais comuns na área de intervenção que apresentam maior potencial de lixiviação para as águas subterrâneas, considerou-se, numa primeira abordagem, a solubilidade da substância na água, ou seja, o valor de S_w (Quadro 6.3). Para valores de S_w superiores a 1 g/L considera-se que apresentam afinidade muito elevada para o compartimento água e entre 10^{-2} e 1 g/L, afinidade elevada. As substâncias fitofarmacêuticas aplicadas na área de estudo com maior afinidade para a água são, por ordem decrescente: dimetoato, gilfosato, DEA, metribuzina, molinato, carbofurão, MCPA, alacloro, malatião e clorfenvinfos (isómero Z).

Paralelamente à afinidade para a água é importante avaliar o grau de persistência dos pesticidas no solo e na água, ou seja, a resistência à degradação para metade da concentração inicial, definida pelo período de meia vida no solo ($DT_{50\text{solo}}$) e na água ($DT_{50\text{água}}$), conforme quantificado no Quadro 6.4. Verifica-se que alguns pesticidas e metabolitos aumentam consideravelmente a sua persistência ao atingir o meio hídrico, por vezes mais de 10 vezes em relação ao período de meia vida no solo. As substâncias fitofarmacêuticas aplicadas na área de estudo com maior persistência quando em contacto com o meio hídrico são, por ordem decrescente: terbutilazina, atrazina, dimetoato e malatião.

Relativamente ao Índice GUS e ao potencial de contaminação da água subterrânea, considera-se que para valores superiores a 2,8 são “lixiviáveis” e para $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ são “de transição”. De acordo com os resultados do Quadro 6.5, as substâncias com maior potencial de lixiviação são, por ordem decrescente, as seguintes: carbofurão, atrazina, metribuzina, DEA, simazina, terbutilazina e carbendazime. No grupo das substâncias de transição, observa-se, por ordem decrescente do potencial de lixiviação, as seguintes substâncias: MCPA, diurão, lindano, dimetoato, clorfenvinfos, alacloro e mancozebe.

Relativamente à aplicação do Índice LI, as substâncias com maior potencial de lixiviação são as seguintes, por ordem decrescente do seu potencial (Quadro 7.30): carbendazime, metribuzina, carbofurão, dimetoato, MCPA, gilfosato, simazina, diurão, atrazina e DEA.

Estudos e modelos mais aprofundados deverão ser realizados no futuro, de acordo com a tendência de substituição das culturas, o incremento do regadio e as substâncias activas utilizadas.

7. AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DOS AQUÍFEROS À CONTAMINAÇÃO: ESTUDO COMPARATIVO

7.1. CONCEITOS TEÓRICOS

7.1.1. Introdução

As ferramentas de prevenção da poluição e da contaminação das águas subterrâneas adquiriram, nas últimas duas décadas, cada vez maior importância na gestão integrada e sustentável dos recursos hídricos, não só devido ao aumento da pressão sobre os aquíferos pela diversificação e extensão geográfica das actividades antrópicas, mas também devido às limitações tecnológicas e aos altos custos que implicam a recuperação dos aquíferos.

Por vulnerabilidade entende-se a maior ou menor capacidade de atenuação das camadas superiores do aquífero à passagem dos poluentes, tomando em conta unicamente as características geológicas, hidrológicas e hidrogeológicas do meio, sendo, por isso, independente do tipo de poluente gerado pelas actividades antropogénicas. Trata-se, portanto, de uma propriedade intrínseca do sistema hidrogeológico (Aller *et al.*, 1987).

A noção de vulnerabilidade específica deverá ser utilizada sempre que se considera também as propriedades de um poluente específico e as suas relações com as componentes de vulnerabilidade intrínseca (i.e, nitratos, pesticidas, hidrocarbonetos etc).

Quanto ao risco, ele pode ser definido como sendo a probabilidade de ocorrência de determinado cenário de contaminação acima de valores limites pré-estabelecidos, tomando em conta a vulnerabilidade da área estudada.

Com a finalidade de manter a qualidade química das águas subterrâneas, criou-se um conjunto de ferramentas de que fazem parte os (1) mapas de vulnerabilidade, (2) os mapas de risco e a (3) delimitação de perímetros de protecção das captações (Gogu & Dassargues, 2000; Hirata & Rebouças, 1999).

Os primeiros pretendem definir espacialmente o grau de protecção de um aquífero à poluição de origem natural ou antrópica. Os segundos correspondem ao cruzamento dos mapas de vulnerabilidade com o inventário das zonas de poluição potencial das águas subterrâneas, que correspondem a focos de poluição pontual, linear ou difusa relacionados

ou não, com as actividades antrópicas. A terceira ferramenta, os perímetros de protecção sanitária das captações, tem como objectivo delimitar uma área em redor das captações na qual são restringidas parcial ou totalmente certos tipos de actividades poluentes.

Todas estas ferramentas têm limitações e dificuldades de aplicação. No entanto, estes métodos são complementares e o seu uso conjunto torna-os uma ferramenta versátil e imprescindível para os especialistas e responsáveis pela gestão dos recursos hídricos nas tomadas de decisão ao nível do planeamento e ordenamento do território.

Nesse sentido, a ferramenta será principalmente preventiva, visando mais a protecção do recurso hídrico subterrâneo, do que a recuperação do aquífero poluído.

De uma maneira geral, não existe nenhuma forma satisfatória de representar a vulnerabilidade dos aquíferos. De facto, não é possível representar num único mapa, sobretudo de pequena escala, todos os parâmetros geológicos, hidrogeológicos e hidroquímicos que exercem algum controlo sobre o comportamento dos contaminantes (Ribeiro, 2001).

Cada grupo de contaminantes é afectado por inúmeros factores que incluem o tipo e a espessura do solo, as características e a espessura da zona não saturada, a taxa de recarga, as características do aquífero, etc.

Assim, recorre-se frequentemente a índices que sintetizam a influência de um conjunto de factores que, directa ou indirectamente, contribuem para avaliar a vulnerabilidade dos aquíferos.

Os mapas de vulnerabilidade à poluição são geralmente elaborados a partir do cruzamento de vários níveis de informação (parâmetros geológicos e hidrogeológicos, ocupação do solo, etc.), aos quais podem ser atribuídos factores de ponderação em função da sua importância na contribuição para a vulnerabilidade do aquífero.

Foram já inventariados cerca de 7 dezenas de métodos de mapeamento de vulnerabilidade, para uso à escala local, regional e nacional e com diversos objectivos (Magiera, 2000).

Para pequenas escalas (1:1.000.000) são em geral utilizados métodos designados por hidrogeológicos, que entram em conta unicamente com o factor litologia. Nessa avaliação qualitativa, de natureza empírica e com grande carga subjectiva, faz-se em geral

corresponder às classes litológicas, graus de permeabilidade das formações hidrogeológicas analisadas, como é o caso do método EPPNA (INAG, 1998).

Existem também metodologias cuja orgânica se baseia na selecção de um conjunto de parâmetros, que se consideram representativos da avaliação do grau de vulnerabilidade. Em geral, são definidos em intervalos discretos ou de um modo natural. A cada intervalo é atribuído um valor ou uma classe de valores que reflectem o grau de sensibilidade à contaminação. Adicionalmente pode ser utilizado um sistema de ponderadores. Ao grupo desses métodos designados por paramétricos fazem parte o DRASTIC (Aller *et al.*, 1987), o AVI (Van Stempvoort *et al.*, 1993) e o GOD (Foster, 1987).

A primeira etapa de cartografia da vulnerabilidade consiste na discretização de cada parâmetro numa malha de resolução predefinida e a segunda etapa consiste na sobreposição dos vários níveis de informação. Para cada célula da malha é calculada a soma ponderada dos vários parâmetros, obtendo-se na malha final o respectivo valor do índice. As ferramentas informáticas, nomeadamente as de análise espacial em formato raster (SIG), são fundamentais nestes cálculos, essencialmente pela facilidade e rapidez de execução que permitem (Vrba & Zaporozec, 1994).

Apresenta-se de seguida uma abordagem teórica e crítica das várias metodologias de vulnerabilidade aquífera aplicadas aos casos de estudo, baseadas em índices empíricos, semi-empíricos e qualitativos descritos na bibliografia nacional e internacional (Aller *et al.*, 1987; Foster, 1987; Lobo-Ferreira & Oliveira, 1993; Ribeiro, 2000, 2005; Van Stempvoort *et al.*, 1993; EPPNA, 1998).

7.1.2. Método DRASTIC

O método DRASTIC foi desenvolvido pelo National Water Well Association (Aller *et al.*, 1987) em conjunto com a U.S. Environmental Protection Agency (EPA).

Em Portugal, foi desenvolvido pela primeira vez à escala nacional por Lobo-Ferreira & Oliveira (1993). Posteriormente foi aplicado no Plano de Bacia Hidrográfico da Bacia do Tejo, Sado, Mira e Ribeiras do Algarve e no Plano Nacional da Água (INAG, 2001).

Exemplos de aplicação do método DRASTIC a casos particulares de estudo em áreas afectadas pela poluição agrícola no Ribatejo, Alentejo e Algarve estão descritos em Paralta & Francés (2000ab), Paralta (2001), Paralta *et al.* (2001; 2002; 2005), Stigter & Dill (2001) e

Stigter *et al.* (2006).

O índice de vulnerabilidade DRASTIC corresponde ao somatório ponderado dos 7 parâmetros ou indicadores hidrogeológicos:

- Depth to water (D) – profundidade do nível freático
- Recharge (R) - recarga
- Aquifer media (A) - material do aquífero
- Soil media (S) – tipo de solo
- Topography (T) - topografia
- Impact of Vadose Zone (I) - impacto da zona não saturada
- Hydraulic Conductivity (C) – condutividade hidráulica

A **profundidade do nível freático** (D) indica a espessura da zona não saturada que é atravessada pelas águas de infiltração, as quais arrastam consigo o contaminante até ao aquífero. Nos períodos de maior precipitação atinge valores mais baixos (correspondendo à maior espessura do aquífero), os quais devem ser preferencialmente utilizados no cálculo do índice DRASTIC. Quanto menor for a profundidade do nível freático, maior será a probabilidade do contaminante atingir o aquífero. Geralmente, existe mais probabilidade de um contaminante sofrer atenuação quando maior for a profundidade do nível freático.

A **recarga** (R) é a quantidade de água por unidade de superfície do solo que contribui para alimentar o aquífero. É o principal veículo transportador do contaminante. A recarga resulta primariamente da fracção da precipitação que não é evapotranspirada nem escoada superficialmente. Quanto maior for a recarga, maior será a probabilidade do contaminante chegar ao nível freático.

O **material do Aquífero** (A) refere-se à capacidade de atenuação do aquífero que é função do material que o constitui. Quanto maior for o tempo de residência do contaminante no aquífero, mais atenuado será o seu efeito.

O **solo** (S) corresponde à parte superior da zona vadosa ou não saturada, que se caracteriza pela actividade biológica intensa. Em conjunto com o parâmetro A determina a quantidade de água de percolação que atinge a superfície freática. Por exemplo, os solos argilosos e/ou siltosos possuem maior capacidade de retenção da água e, portanto, aumentam o tempo de permanência do contaminante na zona não saturada, o que é particularmente verdade para os pesticidas. Os factores mais importantes na definição do poder de atenuação do solo são a percentagem de argilas que o constituem, o tamanho dos grãos e a quantidade de matéria orgânica.

A **topografia** (T) contribui para o cálculo do índice DRASTIC, em função do declive. Quanto maior for o declive menor será o potencial de poluição, devido à maior escorrência superficial.

O **impacto da zona não saturada** (I) está relacionado com o tipo de material da zona acima do nível freático que determina o tempo de percurso do poluente, permitindo a ocorrência de diversos processos de atenuação: biodegradação, neutralização, filtração mecânica, reação química, volatilização e dispersão. A fracturação facilita a percolação vertical do poluente até ao aquífero.

A **condutividade hidráulica** (C) determina a quantidade de água que atravessa o aquífero por unidade de tempo e por unidade de secção que, juntamente, com o gradiente hidráulico, controla o fluxo subterrâneo. Materiais muito permeáveis (detritos ou areias grosseiras e rochas carsificadas) encurtam o tempo que o contaminante leva a percorrer o aquífero, inversamente, materiais argilosos funcionam como aquitardos.

Cada parâmetro é subdividido em intervalos de valores ou em tipologias significativas, que são classificados entre 1 e 10, consoante o seu impacte relativamente ao potencial de poluição. Essas subdivisões estão representadas no Quadro 7.1.

O índice de vulnerabilidade DRASTIC corresponde ao somatório ponderado dos 7 parâmetros ou indicadores hidrogeológicos segundo a seguinte expressão:

$$\text{DRASTIC} = 5 \times D + 4 \times R + 3 \times A + 2 \times S + 1 \times T + 5 \times I + 3 \times C \quad [\text{Eq. 7.1}]$$

Cada um dos 7 parâmetros DRASTIC é dividido, quer em escalas, quer em tipos de meios significativos que condicionam o potencial de poluição. O índice pode variar entre 23 (pouco vulnerável) e 226 (muito vulnerável).

Os ponderadores utilizados, que podem tomar os valores de 1 a 5, foram determinados com base num painel Delphi de especialistas, cuja decisão se baseou na sua opinião relativamente à importância atribuída a cada um dos 7 parâmetros (Aller *et al.*, 1987).

Quanto maior o índice atribuído a uma certa área, maior é sua vulnerabilidade à contaminação. Os valores do índice DRASTIC entre 23 e 226 são distribuídos por 8 classes, fazendo-se corresponder a cada classe uma determinada cor.

Quadro 7.1- Escalas de parâmetros DRASTIC.

Parâmetro DRASTIC	Pontuação	Parâmetro DRASTIC	Pontuação
D - Profundidade da zona não saturada (m)		T – Topografia / Declive (%)	
<1,5	10	<2	10
1,5 – 4,6	9	2 – 6	9
4,6 – 9,1	7	6 – 12	5
9,1 – 15,2	5	12 – 18	3
15,2 – 22,9	3	>18	1
22,9 – 30,5	2		
>30,5	1	I – Impacte da zona não saturada	
R - Recarga do aquífero (mm/ano)		Calcário carsificado	8 – 10 (10*)
>254	9	Basalto	2 – 10 (9*)
178 – 254	8	Areia e balastro	6 – 9 (8*)
102 – 178	6	Areia e balastro com percentagem significativa de limo e argila	4 – 8 (6*)
51 – 102	3	Arenito, calcário e argilito estratificados	4 – 8 (6*)
<51	1	Arenito	4 – 8 (6*)
A – Material do aquífero		Calcário	2 – 7 (6*)
Calcário carsificado	9 – 10 (10*)	Rocha metamórfica/ígnea	2 – 8 (4*)
Basalto	2 – 10 (9*)	Xisto argiloso, argilito	2 – 5 (3*)
Areia e balastro	4 – 9 (8*)	Argila/Limo	2 – 6 (3*)
Calcário maciço	4 – 9 (8*)	Camada confinante	1
Arenito maciço	4 – 9 (6*)	C – Condutividade hidráulica (m/d)	
Arenito, calcário e argilito estratificados	5 – 9 (6*)	>81,5	10
"Till" glacial	4 – 6 (5*)	40,7 – 81,5	8
Rocha metamórfica/ígnea alterada	3 – 5 (4*)	28,5 – 40,7	6
Rocha metamórfica/ígnea	2 – 5 (3*)	12,2 – 28,5	4
Xisto argiloso, argilito	1 – 3 (2*)	4,1 – 12,2	2
		<4,1	1
S – Tipo de Solo			
Fino ou ausente	10		
Balastro	10		
Areia	9		
Turfa	8		
Argila agregada e/ou expansível	7		
Franco arenoso	6		
Franco	5		
Franco limoso	4		
Franco argiloso	3		
Lodo	2		
Argila não agregada e não expansível	1		

* valor típico

7.1.3. Método DRASTIC PESTICIDE

Este método é derivado do precedente. Foram apenas modificados os factores de ponderação atribuídos aos parâmetros DRASTIC, tendo em conta os processos de atenuação dos pesticidas nos solos e na zona vadosa (Aller *et al.*, 1987).

A ponderação é a que se indica no Quadro 7.2.

Quadro 7.2- Ponderadores do método DRASTIC PESTICIDE.

Parâmetro	D	R	A	S	T	I	C
Ponderador	5	4	3	5	3	4	2

7.1.4. Método GOD

No método GOD, desenvolvido por Foster (1987), são considerados unicamente 3 parâmetros:

- **G**roundwater occurrence – Ocorrência de água subterrânea
- **L**ithology of the **O**verlying layers – Litologia das camadas superiores
- **D**epth of groundwater - profundidade do nível freático

O cálculo do seu valor resulta de um conjunto de operações sequenciais definidas em Foster (1987). Primeiramente selecciona-se o parâmetro G (tipo de aquífero), multiplicando-se em seguida pelo valor atribuído ao parâmetro O (litologia). O resultado desta operação será multiplicado finalmente pelo valor atribuído a D (Fig. 7.1).

Esses valores serão divididos em 5 classes a que correspondem graus de vulnerabilidade diferentes (Quadro 7.3).

Quadro 7.3- Índices GOD e classes de vulnerabilidade.

Índice GOD	Grau de vulnerabilidade
0,7 – 1,0	Extrema
0,5 – 0,7	Alta
0,3 – 0,5	Moderada
0,1 – 0,3	Baixa
0,0 – 0,1	Desprezável

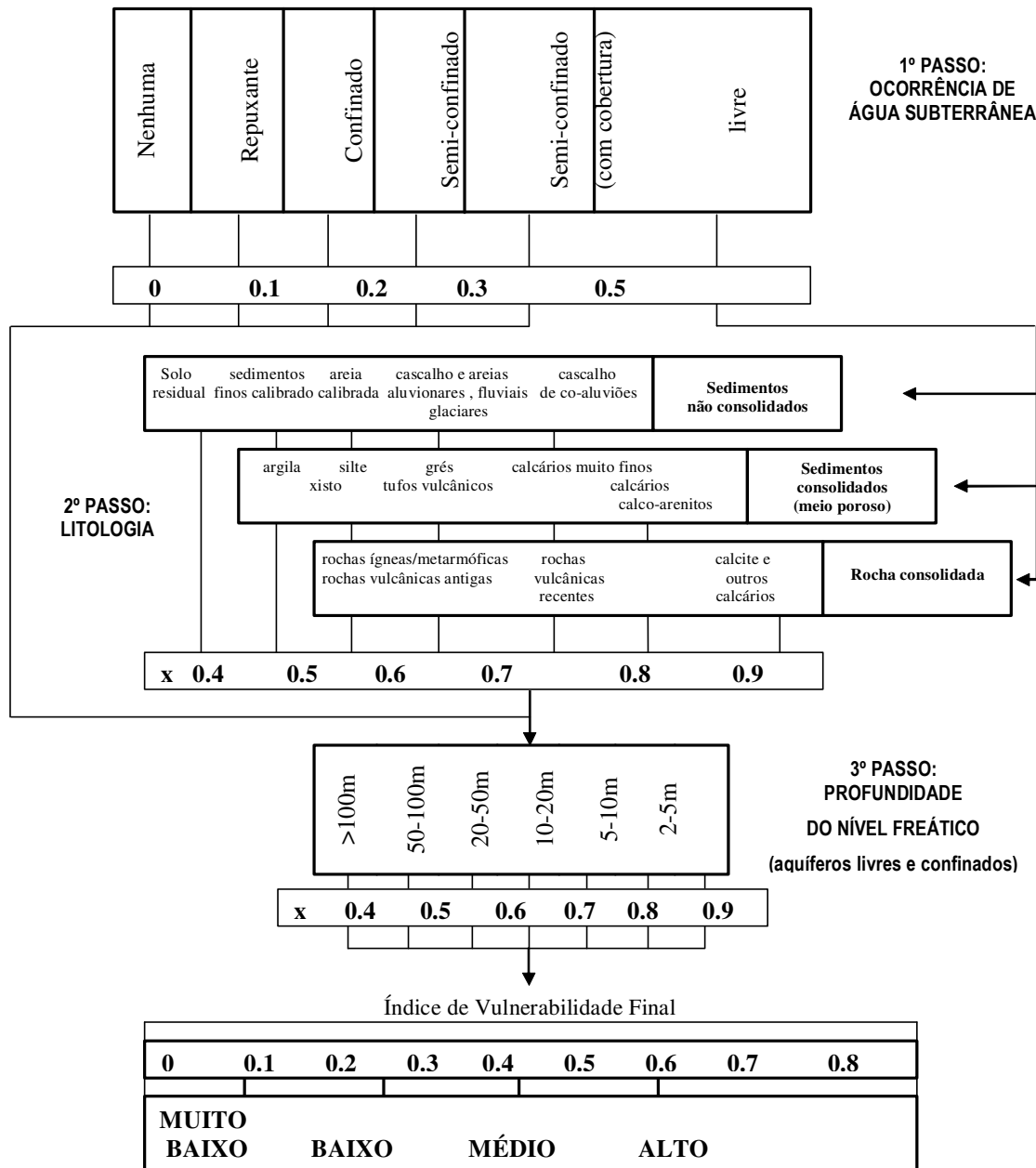


Figura 7.1- Organigrama do método GOD (Foster, 1987).

7.1.5. Método AVI

O índice de vulnerabilidade de aquífero (Aquifer Vulnerability Index) foi proposto por Van Stempvoort *et al.* (1993), e baseia-se unicamente em dois parâmetros:

- espessura de cada camada j acima do aquífero superior (E_j),
- condutividade hidráulica estimada em cada camada (K_j)

O factor teórico é definido por:

$$c = \sum_j \frac{E_j}{K_j} \text{ para as camadas 1 a } j \quad [\text{Eq. 7.2}]$$

que representa a resistência de um aquífero ao fluxo vertical, em unidades [T] e significa o tempo aproximado da passagem de um poluente por advecção através das diferentes camadas aquíferas.

O valor c ou o seu logaritmo são utilizados para produzir cartas de iso-resistência, definindo classes de magnitude de vulnerabilidade (Quadro 7.4).

Quadro 7.4- Classes de vulnerabilidade segundo a metodologia AVI.

c (anos)	Log c	Vulnerabilidade
0 a 10	< 1	Extremamente alta
10 a 100	1 a 2	Alta
100 a 1000	2 a 3	Moderada
1000 a 10000	3 a 4	Baixa
>10000	> 4	Extremamente baixa

Estes parâmetros são retirados dos logs litológicos com vista a fornecer uma estimativa razoável da resistência hidráulica das diferentes camadas mais ou menos permeáveis, que se encontram acima do aquífero para o qual se está a avaliar a sua vulnerabilidade.

As regiões AVI apresentam-se sob a forma de cartas de iso-vulnerabilidade (extremamente baixa, baixa moderada, alta ou extremamente alta).

Este índice está vocacionado para sistemas multicamada, compostos por sucessivos aquíferos, mas pode, por simplificação, ser aplicado a um sistema freático, idêntico aos dois casos de estudo, admitindo apenas uma camada (espessura da zona vadosa).

7.1.6. Método EPPNA

A avaliação da vulnerabilidade de um aquífero à poluição pode também ser realizada a partir de metodologias qualitativas, baseadas nas características litológicas dos aquíferos ou das formações hidrogeológicas.

O método EPPNA é baseado na classificação dos graus de vulnerabilidade intrínseca das formações hidrogeológicas com critérios exclusivamente litológicos. Trata-se de um método expedito desenvolvido por especialistas da Equipa do Projecto do Plano Nacional da Água EPPNA (1998) de Portugal, com o intuito de obter um instrumento de planeamento mais simples, evitando outros parâmetros que não os de natureza geológica, de modo a dispensar exercícios de estimação de parâmetros.

No Quadro 7.5 estão descritas as 8 classes de vulnerabilidade por tipo litológico utilizadas no método EPPNA.

Quadro 7.5- Classes de vulnerabilidade segundo critérios litológicos (EPPNA, 1998).

Classe	Tipo de aquífero	Risco
V1	Aquíferos em rochas carbonatadas de elevada carsificação	Alto
V2	Aquíferos em rochas carbonatadas de carsificação média a alta	Médio a Alto
V3	Aquíferos em sedimentos não consolidados com ligação hidráulica com a água superficial	Alto
V4	Aquíferos em sedimentos não consolidados sem ligação hidráulica com a água superficial	Médio
V5	Aquíferos em rochas carbonatadas	Médio a baixo
V6	Aquíferos em rochas fissuradas	Baixo a variável
V7	Aquíferos em sedimentos consolidados	Baixo
V8	Inexistência de aquíferos	Muito baixo

Faz-se corresponder, de uma forma directa, a maior ou menor permeabilidade das formações hidrogeológicas à sua maior ou menor potencialidade em atenuar uma possível contaminação, como ilustrado para Portugal continental na figura 7.2.

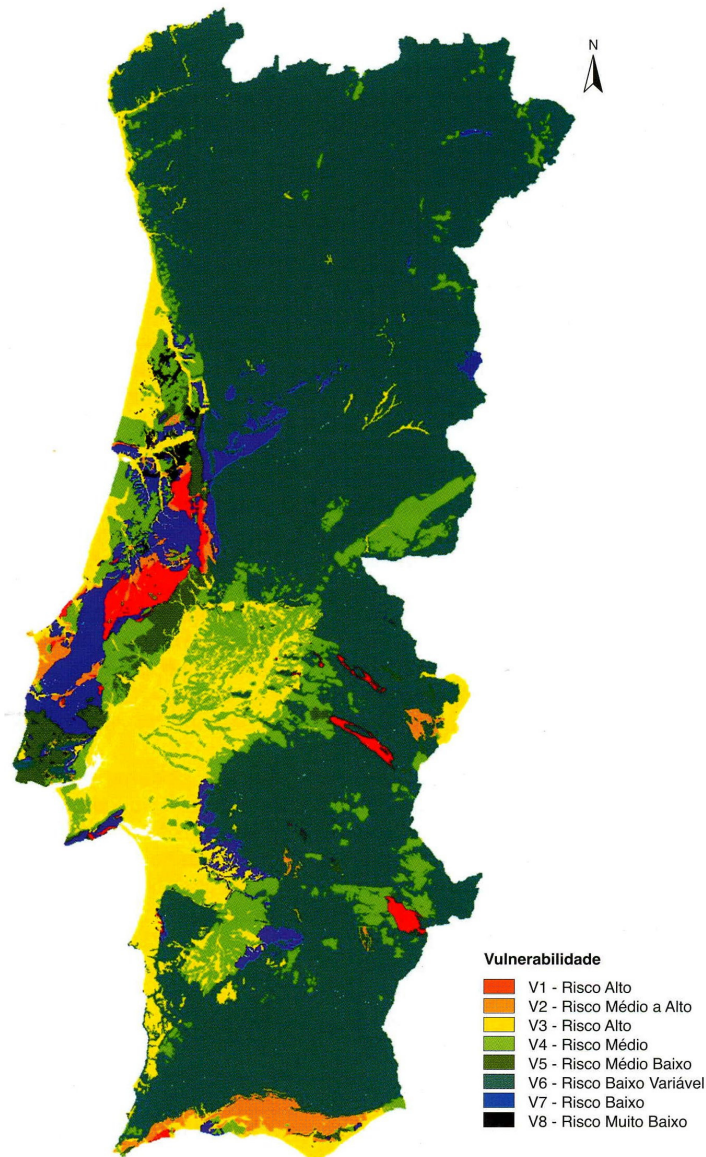


Figura 7.2- Mapa de vulnerabilidade EPPNA (INAG, 2001).

Esta abordagem apresenta algumas vantagens relativamente aos métodos empíricos, uma vez que permite incorporar o conhecimento de inúmeras variáveis hidrogeológicas e do comportamento das principais formações para gerar classes de vulnerabilidade correspondentes a um determinado nível de risco.

7.1.7. Índice de Susceptibilidade

O Índice de Susceptibilidade (IS) foi definido por Ribeiro (2000; 2005), como abordagem à vulnerabilidade específica.

Exemplos de aplicação do IS a casos particulares de estudo em áreas afectadas pela poluição agrícola no Ribatejo, Alentejo e Algarve estão descritos em Paralta & Francés (2000ab), Paralta *et al.* (2001; 2002; 2005) e Stigter *et al.* (2006).

O Índice de Susceptibilidade, é calculado a partir da soma ponderada de alguns parâmetros comuns: a profundidade do nível das águas subterrâneas (D), a taxa anual de recarga (R), a natureza litológica do aquífero (A), a topografia (T) e o tipo de ocupação do solo (OS).

Os pesos atribuídos a cada parâmetro foram modificados em relação ao método DRASTIC (Aller *et al.*, 1987), depois da consulta de vários técnicos e especialistas em hidrogeologia (Quadro 7.6). Os quatro primeiros parâmetros foram seleccionados do método DRASTIC, tendo sido conservados os mesmos intervalos e as mesmas classes para cada parâmetro. Os valores paramétricos correspondentes a estas classes e intervalos foram também mantidos, tendo sido somente reajustados por razões de maior facilidade de interpretação do resultado final. O valor final do Índice de Susceptibilidade varia entre 0 e 100 (da mais baixa para a mais alta susceptibilidade).

Quadro 7.6- Pesos atribuídos a cada parâmetro do Índice de Susceptibilidade.

Parâmetro	D	R	A	T	OS
Ponderador	0.186	0.212	0.259	0.121	0.222

O parâmetro D, **profundidade do nível das águas subterrâneas**, determina a distância que um contaminante tem de percorrer até chegar à zona saturada, existindo maior probabilidade de um contaminante sofrer atenuação para profundidades maiores (Quadro 7.7). Pode-se considerar este facto verdadeiro para os nitratos, dado que com o aumento da profundidade na zona vadosa a taxa de oxigenação diminui, o que promove a desnitrificação. Por outro lado, a quantidade de matéria orgânica disponível na zona vadosa e na zona saturada diminui também com a profundidade, e a desnitrificação pode não

ocorrer em meio redutor se não houver presença de matéria orgânica.

Quadro 7.7- Valores paramétricos dos intervalos de profundidade do nível das águas subterrâneas.

Profundidade (m)	<1,5	1,5-4,6	4,6-9,1	9,1-15,2	15,2-22,9	22,9-30,5	>30,5
Parâmetro D	100	90	70	50	30	20	10

A **recarga do aquífero (R)** é um dos conceitos mais polêmicos para a avaliação da vulnerabilidade, pois pode contribuir de modo negativo ou positivo para a contaminação dos aquíferos através dos mecanismos de transporte vertical, de dispersão e de diluição dos poluentes.

De uma maneira geral, tende a considerar-se que quanto maior for a taxa de recarga maior será a quantidade de contaminantes lixiviados para a zona saturada (Quadro 7.8).

Quadro 7.8- Intervalos de recarga e valores paramétricos correspondentes.

Recarga (mm/ano)	<51	51-102	102-178	178-254	>254
Parâmetro R	10	30	60	80	90

Admite-se que o efeito de diluição induzido pela recarga está aquém do efeito de lixiviação dos contaminantes para a zona saturada.

Apesar de Aller *et al.* (1987) referirem que a partir de um certo valor o efeito de diluição dos contaminantes nas águas subterrâneas pode ser predominante sobre o efeito de lixiviação, os autores reconhecem que este efeito atenuador não foi considerado para a atribuição dos valores paramétricos às classes de recarga. De facto, a lixiviação é promovida por uma maior taxa de recarga, mas o conceito de diluição é mais difícil de quantificar.

O **material do aquífero (A)** refere-se à capacidade de atenuação do aquífero que é função do material que o constitui. Os factores considerados preponderantes para a parametrização de cada litologia são indicados no Quadro 7.9 e a respectiva pontuação típica entre parêntesis.

Quadro 7.9- Classes de natureza litológica e valores paramétricos correspondentes.

Material do Aquífero	Parâmetro A
Calcário carsificado	90 – 100 (100)
Basalto	20 – 100 (90)
Areia e balastro	40 – 90 (80)
Calcário maciço	40 – 90 (80)
Arenito maciço	40 – 90 (60)
Arenito, calcário e argilito estratificados	50 – 90 (60)
“Till” glacial	40 – 60 (50)
Rocha metamórfica/ígnea alterada	30 – 50 (40)
Rocha metamórfica/ígnea	20 – 50 (30)
Xisto argiloso, argilito	10 – 30 (20)

A **Topografia** define as zonas de forte declive, onde os poluentes são mais facilmente transportados pelo escoamento superficial, e as zonas planas, nas quais a probabilidade de serem arrastados pelas águas de percolação até a zona saturada é maior (Quadro 7.10).

Quadro 7.10- Intervalos de declives e valores paramétricos correspondentes.

Declive (%)	<2	2-6	6-12	12-18	>18
Parâmetro T	100	90	50	30	10

A **Ocupação do Solo** (OS) baseia-se nas classes da carta Corine Land Cover (CNIG). A parametrização foi realizada a partir da consulta de vários especialistas sobre o impacto dos diferentes tipos de usos do solo no meio hídrico subterrâneo. Os parâmetros estão representados no Quadro 7.11.

Relativamente ao meio rural, a parametrização está de acordo com as considerações feitas nos capítulos anteriores sobre os contaminantes de origem agrícola.

Quadro 7.11- Classes de uso do solo Corine e valores paramétricos correspondentes.

Código	Designação Corine	Parâmetro OS
1000	TERRITÓRIOS ARTIFICIALIZADOS	
1100	Zonas com dominância de habitação	
1110	Tecido urbano contínuo	75
1120	Tecido urbano descontínuo	70
1200	Zonas com revestimento predominantemente artificializado	75
1210	Espaços de actividades industriais, comerciais e de equipamentos gerais	75
1220	Infra-estruturas da rede de auto-estradas e da rede ferroviária	75
1230	Zonas portuárias	75
1240	Aeroportos	75
1300	Zonas alteradas artificialmente, sem vegetação	
1310	Pedreiras, zonas de extracção de areia, minas a céu aberto	80
1320	Descargas industriais, zonas de espalhamento de lixos	100
1330	Estaleiros	80
1400	Zonas verdes ordenadas	75
1410	Espaços verdes urbanos	75
1420	Zonas com equipamentos desportivos e de ocupação de tempos livres	75
2000	ÁREA COM OCUPAÇÃO AGRÍCOLA	
2100	Áreas agrícolas com culturas anuais	90
2110	Zonas de utilização agrícola fora dos perímetros florestais	90
2120	Perímetros regados	90
2130	Arrozais	90
2200	Culturas permanentes	70
2210	Vinhas	70
2211	Vinha + Pomar	
2212	Vinha + Olival	
2220	Pomares	70
2221	Pomar + Vinha	
2222	Pomar + Olival	
2230	Olivais	70
2231	Olival + Vinha	
2232	Olival + Pomar	
2300	Pastagens	50
2310	Pastagens	50
2400	Zonas Agrícolas heterogéneas	50
2410	Culturas anuais associadas às culturas permanentes	50
2420	Sistemas culturais e parcelares complexos	50
2430	Terras ocupadas principalmente por agricultura com espaços naturais importantes	50
2440	Territórios agroflorestais	50
3000	FLORESTAS E MEIOS SEMINATURAIS	
3100	Florestas	0
3110	Folhosas	0
3111	Sobreiro	0
3112	Azinhreira	0
3113	Sobreiro / Azinhreira	0
3114	Castanheiro	0
3115	Carvalho	0
3116	Eucalipto	0
3120	Resinosas	0
3121	Pinheiro Bravo	0

3122	Pinheiro Manso	0
3130	Floresta com mistura de várias espécies florestais	0
3200	Zonas com vegetação arbustiva ou herbácea	0
3210	Pastagens pobres, trilhos	0
3220	Landes e matagal	0
3230	Vegetação esclerofítica (por exemplo: maquial, carrascal e esteval)	0
3240	Espaços florestais degradados	0
3300	Zonas descobertas sem ou com pouca vegetação	0
3310	Praias, dunas, areais e solos sem cobertura vegetal	0
3320	Rochas nuas	0
3330	Estepes subdesérticas	0
3340	Zonas incendiadas recentemente	0
3350	Neves eternas e glaciares	0
4000	MEIOS AQUÁTICOS	
4100	Zonas húmidas continentais	50
4110	Zonas apaúladas	50
4120	Turfeiras	50
4200	Zonas húmidas marítimas	50
4210	Sapais	50
4220	Salinas	50
4230	Zonas intertidais	50
5000	SUPERFÍCIES COM ÁGUA	
5100	Zonas de água doce	0
5110	Linhas de água	0
5120	Planos de água, lagos	0
5200	Zonas de água salgada	0
5210	Lagunas e cordões litorais	0
5220	Estuários	0
5230	Mar e Oceano	0

Não foram considerados na construção do IS os factores impacte da zona vadosa, tipo de solo e permeabilidade do meio aquífero. Este último é relativamente difícil de quantificar espacialmente e pode considerar-se que já está representado no parâmetro A (Material do Aquífero), através dos factores grau de fracturação e granulometria. O efeito do tipo de solo está indirectamente representado pelo tipo de ocupação do solo.

7.1.8. Análise Crítica

Como se disse, não existe nenhuma forma satisfatória de representar num único mapa, sobretudo de pequena escala, todos os parâmetros geológicos, hidrogeológicos e hidroquímicos que exercem algum controlo sobre o comportamento dos contaminantes.

No entanto, dependendo da escala de análise (local, regional ou nacional) é possível seleccionar e simplificar num único índice a sensibilidade dos aquíferos à poluição.

Estas simplificações não são pacíficas entre os especialistas e frequentemente ocorrem polémicas académicas relacionadas com a generalização dos conceitos e métodos.

De acordo com Andersen & Gosk (1987), metodologias capazes de gerar mapas de vulnerabilidade universais (i.e. para todos os tipos de contaminantes) não deverão ser bem sucedidos.

No mesmo sentido, Foster (1987), apoia o conceito de vulnerabilidade específica, pois, em termos científicos, é mais consistente avaliar a vulnerabilidade associada a cada classe de poluentes individualmente (nutrientes, microbiológicos, metais pesados, etc.), ou, se não for viável, por classes de actividade poluentes (efluentes sanitários, práticas agrícolas, efluentes industriais, etc.).

Os factores a considerar variam se estivermos em presença de um contaminante conservativo, cuja lixiviação do solo até à zona saturada é inevitável, ou de um contaminante pouco persistente, tal como bactérias patogénicas, para o qual o tempo de chegada até à zona saturada é primordial.

Devido à complexidade dos sistemas hidrogeológicos, Foster (1987) considera que os estudos de contaminação podem seguir duas vias:

- estudos hidrogeológicos avançados, com vista a definir uma série de parâmetros específicos tais como perfis da concentração de contaminantes no solo e na zona não saturada, percentagem de matéria orgânica no solo e na zona não saturada, estudos microbiológicos, etc. Este procedimento implica elevados custos económicos, intervenção de uma equipa especializada e multidisciplinar, estudos de campo, trabalhos de laboratório, etc., e são muitas vezes demasiado complexos para serem utilizados pelos decisores do ordenamento do território.
- a segunda via passa por uma simplificação do sistema hidrogeológico e pela avaliação da vulnerabilidade a partir de parâmetros hidrogeológicos de base, geralmente existentes e disponíveis para a maior parte das zonas aquíferas. Este modelo simplificado tenciona dar uma visão global da vulnerabilidade de um aquífero de modo padrão, sendo calculada rapidamente a baixos custos.

Foster (1987) considera que no caso de poluentes móveis persistentes, o papel da zona vadosa não é importante, pois apenas atrasa a chegada ao meio saturado sem atenuação apreciável e, nos casos em que se verifica alguma atenuação, esta depende do regime de fluxo (velocidade de escoamento subterrâneo) e do tempo de residência.

Além dos processos de depuração no aquífero, que implicam a degradação dos contaminantes, os processos de diluição são primordiais nos processos de contaminação e descontaminação dos aquíferos. Um aquífero pouco espesso, com uma taxa de recarga importante, terá um tempo de residência pequeno e uma grande capacidade de reabilitação (Andersen & Gosk, 1987). Neste caso, a vulnerabilidade será baixa, dado que os contaminantes poderão ser removidos rapidamente.

Relativamente ao Índice DRASTIC têm sido apontadas algumas limitações, das quais se destacam as seguintes:

- 1- Na maioria dos casos a estimação dos parâmetros é realizada a partir de informação hidrológica ou hidrogeológica escassa ou nula, gerando sempre níveis de incerteza elevados;
- 2- A estimação de alguns parâmetros baseia-se em conceitos especulativos (por exemplo: efeito da topografia nos valores de infiltração);
- 3- Existe redundância no cálculo de variáveis relacionadas entre si que figuram como se fossem independentes, i.e. tipo de aquífero e condutividade hidráulica;
- 4- O sistema de ponderação dos parâmetros é arbitrário baseado num consenso de um painel Delphi e resulta de uma realidade que tem pouco a ver com os casos de aplicação;
- 6- O modelo DRASTIC não estima todos os factores determinantes na sensibilidade de uma região à contaminação das águas subterrâneas, tais como o tipo, proporção e a persistência do contaminante.

O efeito de escala na elaboração dos mapas de vulnerabilidade tem implicações na dimensão da *grid* e do parâmetro a atribuir a cada propriedade que resulta do valor médio obtido. Assim, os mapas de pequena escala (1: 500 000 ou menor) são pouco rigorosos e portanto as previsões de vulnerabilidade e a respectiva correlação com os resultados medidos no campo não é evidente.

Para efeitos de ordenamento do território e planeamento municipal deverão utilizar-se mapas de pequena escala ou seja até 1: 50 000.

A comparação dos resultados obtidos com o método DRASTIC e IS em casos particulares de estudo de contaminação agrícola na Campina de Faro, revelou a adequação do IS e a fraca correlação do DRASTIC com os valores medidos no campo (Stigter *et al.*, 2006).

A vulnerabilidade intrínseca tal como está parametrizada no método DRASTIC deve ser analisada com conhecimento hidrogeológico das situações, pois o risco de contaminação dependerá do tipo de contaminante (maior ou menor persistência), frequência e quantidade de aplicação.

No âmbito dos estudos para os PBH, optou-se por criar uma alternativa ao método DRASTIC, utilizando uma abordagem de divisão em classes de vulnerabilidade que fizesse corresponder classes de permeabilidade dos aquíferos ou das formações hidrogeológicas de maneira a reflectir a maior ou menor potencialidade daqueles em atenuar uma possível contaminação.

A metodologia proposta, designada método EPPNA (1998), foi aplicada com bons resultados nos PBH e no Plano Nacional da Água (INAG, 2001).

No projecto de Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo (ERHSA, 2001), aplicou-se igualmente o método do IS, que constitui uma abordagem mais específica, considerando a ocupação do solo.

Outros índices, especialmente vocacionadas para a vulnerabilidade aquífera em zonas agrícolas foram posteriormente objecto de análise e aplicação a casos de estudo no Alentejo, como seja o caso do Índice Ramolino (Ramolino, 1988; Ribeiro *et al.*, 2003).

7.2. APLICAÇÃO

Apresenta-se uma abordagem da vulnerabilidade aquífera do SAGB com base em índices empíricos, semi-empíricos e qualitativos descritos na bibliografia nacional e internacional, para efeitos comparativos entre si.

7.2.1. Método DRASTIC

Para a determinação do Índice DRASTIC segundo uma malha de 250x250 m, foram seguidos os seguintes critérios (Quadro 7.12).

Quadro 7.12– Parâmetros do método DRASTIC para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

Parâmetro (Ponderador)	Classe DRASTIC	Índice
D - Profundidade do topo do aquífero (5)	Variável (<1,5 a 15,2 m)	5 a 10
R - Recarga (4)	51 - 102 mm/ano	3
A - Material do aquífero (3)	Rocha metamórfica/ígnea alterada	4
S - Tipo de solo (2)	Variável (carta de solos)	3 a 7
T - Topografia (1)	Modelo Digital de Terreno (MDT)	1 a 10
I - Impacto da zona não saturada (5)	Rocha metamórfica/ígnea	4
C - Condutividade hidráulica (3)	< 4,1 m/dia	1

A cada malha do modelo 250x250 m corresponde um valor obtido da média ponderada dos parâmetros referidos, segundo a sua importância relativa. O processamento foi realizado em SIG (ArcView 3.2[®]).

O índice DRASTIC para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja varia entre 91 e 127 com a maior parte da área (80%) incluída na classe 3 (100 a 119), o que representa uma vulnerabilidade baixa (Figura 7.3).

O índice determinado é independente da carga poluente. No caso de se pretender determinar o risco de uma área à contaminação, é necessário considerar igualmente o tipo de cargas poluentes, intensidade de aplicação e persistência do contaminante, no caso de estudo representado pelos fertilizantes azotados e pesticidas.

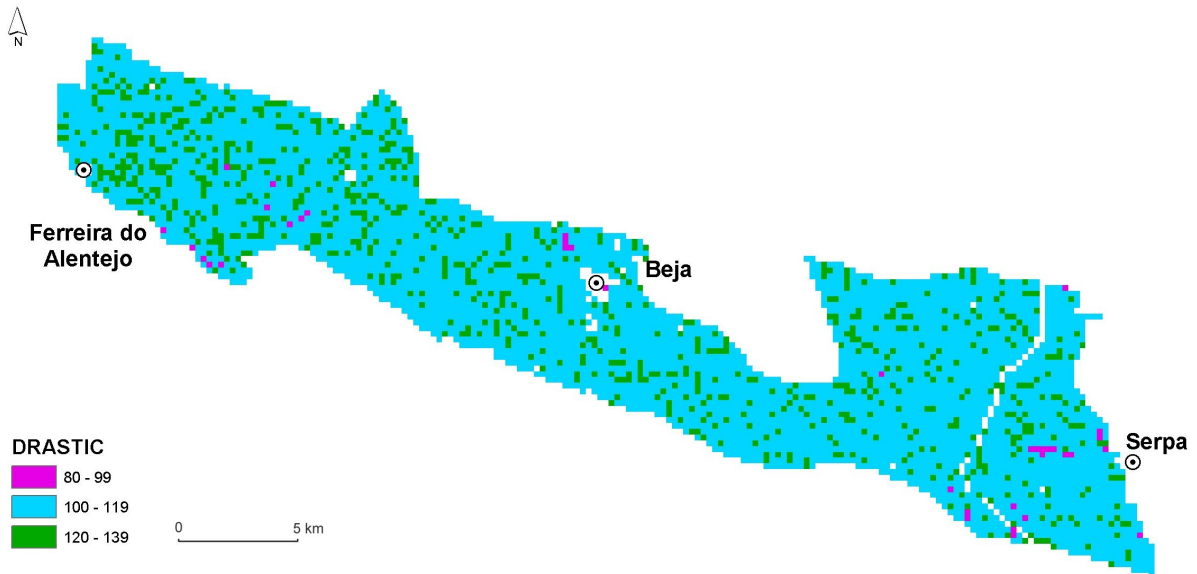


Figura 7.3- Mapa DRASTIC para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

7.2.2. Método DRASTIC PESTICIDE

O índice DRASTIC PESTICIDE para a área de estudo varia entre 101 e 172, com 82% da área do modelo incluída na classe 4 (120 a 139), o que representa uma vulnerabilidade baixa a média, relativamente à contaminação dos aquíferos freáticos a partir da aplicação de pesticidas na agricultura (Fig. 7.4).

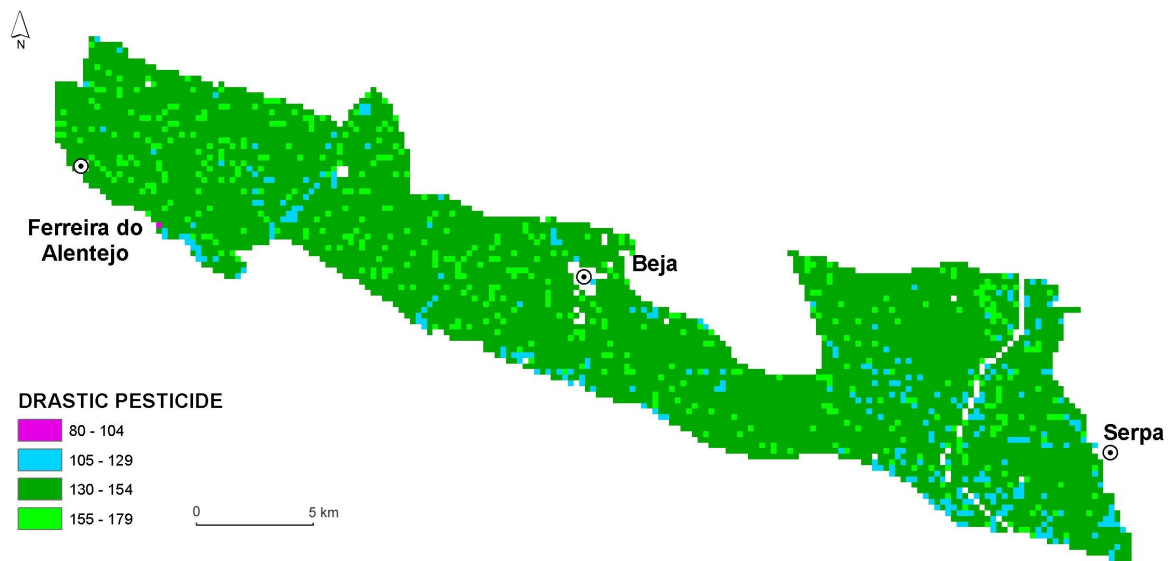


Figura 7.4- Mapa DRASTIC PESTICIDE para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

7.2.3. Índice de Susceptibilidade

A Ocupação do Solo (OS) foi obtida a partir de informação de satélite disponibilizada pelo CNIG (Corine Land-Cover, 1985/1987), tendo sido definidas as classes e os respectivos índices para cada tipo de ocupação do solo através de processamento em SIG (ArcView 3.2[®]).

Na área do modelo, a ocupação agrícola maioritária era a monocultura extensiva de trigo (70%), o olival (14%), produções agroflorestais diversas (3,5%) e ainda algum matagal (3%), áreas urbanas (2%), etc.

O resultado final da aplicação do IS para a área do SAGB, com base no Corine Land-Cover de 1985/1987, varia entre 33% e 67%, com a maior parte da área (58%) incluída na classe 55% a 65%, que representa uma susceptibilidade média, e ainda 29% incluídos na classe de 65% a 75 % de média-alta susceptibilidade (Fig. 7.5).

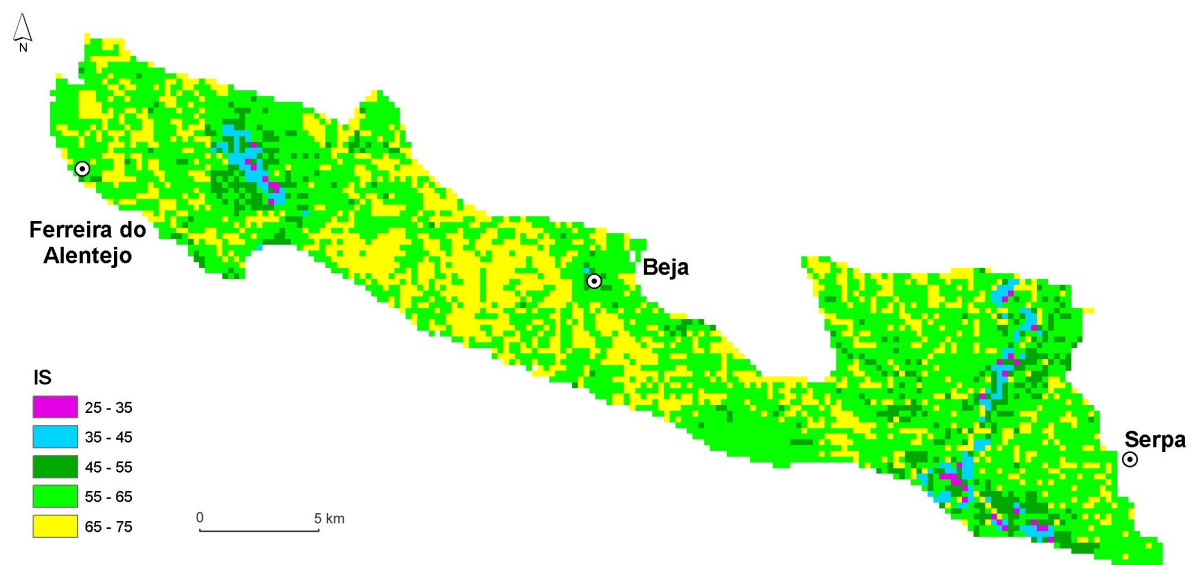


Figura 7.5– Mapa IS para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

Actualmente, a ocupação do solo processa-se no sentido da substituição das áreas tradicionais de cereais de sequeiro por regadio (olival, beterraba, girassol, algodão, etc), pelo que será necessário actualizar a cartografia do IS com base em novos dados culturais.

As últimas informações obtidas junto de várias entidades agrárias de Beja indicam que as áreas de regadio ocupam já cerca de 10 % da área do SAGB, com tendência para aumentar.

7.2.4. Índice AVI

Com base no conhecimento actual das propriedades hidráulicas dos solos de Barros Pretos e da zona vadosa podemos dizer que a esmagadora maioria dos casos se situa no intervalo $0,1 \text{ m/d} < K < 3 \text{ m/d}$. Entrando com a espessura da zona vadosa, que se situa entre 1 m ou menos (próximo das linhas de água) e 10 m (nos interflúvios mais pronunciados), o sistema pode ser modelado (de forma simplificada) como sendo apenas uma camada.

Em situação de solos pouco permeáveis, com predominância de argilas e reduzida espessura de alteração ($K= 0,1 \text{ m/d}$), obtém-se intervalos de valores para o Índice AVI entre 10 a 100 anos, nas zonas de aquíferos menos espessas e nas áreas de interflúvio, respectivamente.

Num cenário extremo de maior permeabilidade ($K= 3 \text{ m/d}$), correspondentes a zonas mais alteradas e carbonatadas, obtém-se intervalos de valores para o Índice AVI entre 120 dias a 3,3 anos, nas zonas de aquíferos menos espessas (1 m) e nas áreas de interflúvio (10 m), respectivamente.

De acordo com a metodologia proposta, verifica-se que no SAGB podem coexistir áreas de vulnerabilidade extremamente alta e alta.

7.2.5. Índice GOD

O resultado da aplicação desta metodologia para o SAGB resulta em valores de índice GOD entre 0,2 e 0,4 correspondentes às classes de vulnerabilidade baixa a moderada.

7.2.6. Índice EPPNA

A avaliação da vulnerabilidade de um aquífero à poluição pode também ser realizada a partir de metodologias qualitativas, baseadas nas características litológicas dos aquíferos ou das formações hidrogeológicas, de acordo com o método EPPNA (1998) descrito anteriormente.

O presente caso de estudo do SAGB enquadra-se na classe de vulnerabilidade V6 (Risco Baixo a Variável).

Conclui-se, portanto, que, de acordo com diferentes metodologias empíricas e critérios hidrogeológicos, o SAGB classifica-se como área de vulnerabilidade baixa a extremamente alta à poluição agrícola (Quadro 7.13).

Quadro 7.13- Análise comparativa da Vulnerabilidade do SA dos Gabros de Beja.

Avaliação da Vulnerabilidade Aquífera	Referência	Tipo de Índice	Classe dominante	Classificação da Vulnerabilidade
Índice DRASTIC	Aller <i>et al.</i> , 1987	numérico	100-119	baixa
Índice DRASTIC PESTICIDE	Aller <i>et al.</i> , 1987	numérico	120-139	baixa a média
Índice de Susceptibilidade	Ribeiro, 2000	numérico	55% - 65%	média-alta
Índice AVI	Van Stempvoort <i>et al.</i> , 1993	numérico	< 2	alta a extremamente alta
Índice GOD	Foster, 1987	numérico	0,2 a 0,4	baixa a moderada
Crítérios Litológicos	EPPNA, 1998	qualitativo	V6	risco baixo a variável

À luz dos conhecimentos actuais sobre os fenómenos de recarga e hidrodinâmica do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja, os índices de vulnerabilidade que mais se aproximam da situação actual de contaminação difusa generalizada são os índices AVI e IS.

8. REDES DE MONITORIZAÇÃO

8.1. INTRODUÇÃO

As redes de monitorização de água subterrânea: redes piezométricas e de caudais de nascentes e redes de qualidade, são fundamentais para o acompanhamento da evolução quantitativa e qualitativa dos aquíferos, permitindo o planeamento e gestão destes recursos. Possibilitam ainda, em tempo útil, a implementação de medidas minimizadoras da sua degradação sempre que situações de sobreexploração e de poluição o justifiquem.

As redes de monitorização podem ser de dois tipos:

- redes de referência - para caracterizar quantitativa e qualitativamente os diferentes sistemas aquíferos;
- redes específicas - para controlar situações pontuais de maior risco para os recursos hídricos subterrâneos como perímetros de rega, zonas industriais, aterros sanitários e congéneres, etc.

Face à necessidade de se dar cumprimento às exigências da legislação nacional e aos normativos comunitários sobre qualidade das águas subterrâneas (Directiva 91/676/CEE, 2000/60/CEE, 2006/118/CE) torna-se necessário implementar redes específicas de monitorização de qualidade dos recursos hídricos.

As densidades estimadas das redes de monitorização geral para meios hidrogeológicos do tipo poroso, segundo o INAG, deverão ser de 1 piezómetro por cada 20 Km². No caso das redes específicas de qualidade, a densidade de cobertura depende do problema em estudo.

Em termos gerais, a periodicidade das medições piezométricas deverá ser no mínimo, trimestral e as nascentes mais representativas devem ter um registo contínuo de caudais.

No âmbito da qualidade, considera-se que a periodicidade deve ser no início semestral, com uma campanha de medições na estação de águas altas e outra na estação de águas baixas. Para um conjunto de parâmetros críticos, predefinidos, a frequência deverá ser trimestral.

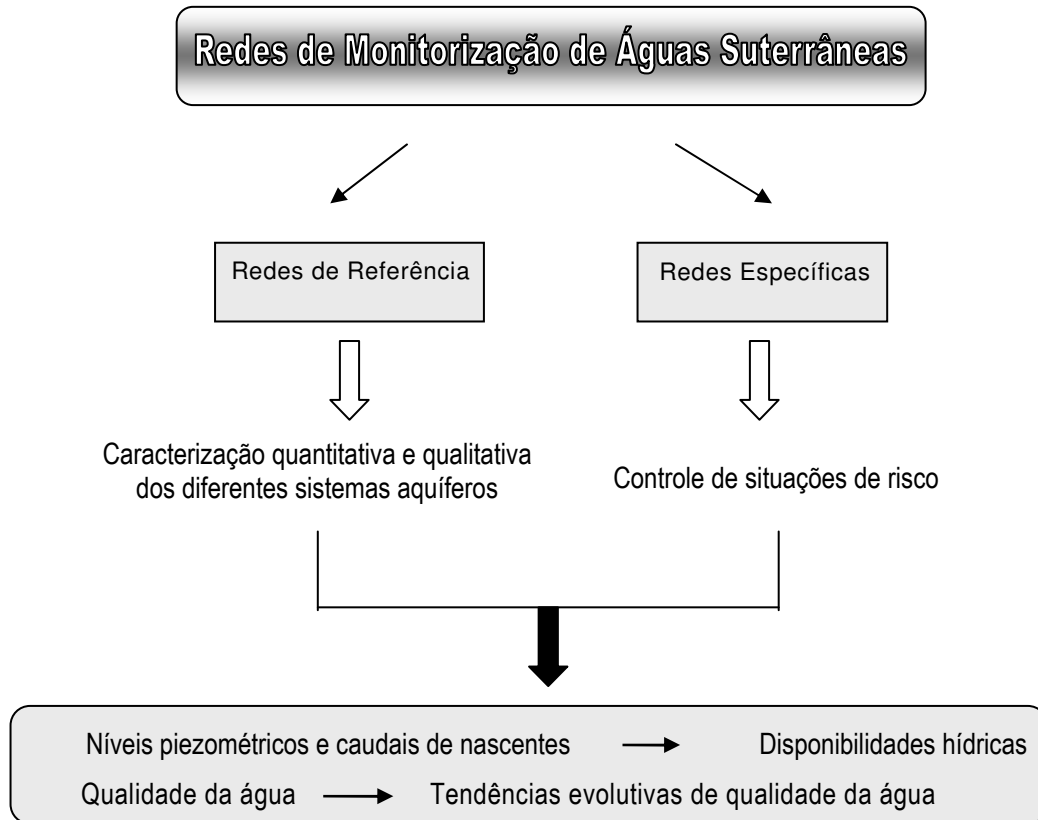


Figura 8.1- Esquema conceitual das redes de monitorização de águas subterrâneas.

Segundo Ribeiro (2001), a implementação das redes de monitorização deve desenvolver-se segundo as seguintes etapas:

- a) Inventário hidrogeológico;
- b) Definição da rede de monitorização de referência (rede geral);
- c) Avaliação das principais acções antropogénicas que influenciam os sistemas aquíferos;
- d) Avaliação da representatividade no domínio espaço – temporal das redes piezométricas;
- e) Análise da representatividade no domínio espaço – temporal das redes de qualidade da água subterrânea;

-
- f) Optimização das redes de referência com selecção de novos pontos de amostragem ou omissão de outros, bem como, selecção do conjunto de parâmetros a monitorizar assim como da frequência de amostragem;
 - g) Mapeamento temático das tendências sazonais detectadas nas séries disponíveis;
 - h) Classificação preliminar dos piezómetros e das estações de qualidade com base em padrões temporais semelhantes.

As redes de monitorização de águas subterrâneas, nas suas vertentes de quantidade e qualidade, constituem instrumentos primordiais para o conhecimento da evolução espaço-temporal dos níveis piezométricos e caudais de nascentes, bem como da qualidade da água subterrânea.

Importa também referir que as redes de monitorização são dinâmicas, pelo que, os pontos a monitorizar, periodicidades e parâmetros a analisar, devem ser ajustados de acordo com os resultados obtidos. De acordo com o conhecimento hidrogeológico e/ou a ocupação do solo pode revelar-se a necessidade de aumentar ou diminuir a densidade da rede.

No Anexo V da DQA indica-se o tipo de parâmetros a monitorizar, frequência da monitorização e a organização das redes de monitorização do estado quantitativo e químico das águas subterrâneas.

Segundo a DQA, “a rede de monitorização será concebida de modo a proporcionar uma panorâmica coerente e completa do estado químico das águas subterrâneas em cada bacia hidrográfica, bem como detectar a presença de tendências a longo prazo, antropogenicamente induzidas, para o aumento da concentração de poluentes”.

8.2. ANÁLISE DAS REDES DE MONITORIZAÇÃO DO AQUÍFERO DOS GABROS DE BEJA

Há vários anos que o Instituto da Água, por intermédio das direcções regionais (CCDR, actual ARH Alentejo), tem vindo a operar uma rede de monitorização de qualidade da água subterrânea nos Sistema Aquífero dos Gabros de Beja, que tem sido usada como indicador para avaliação da qualidade do aquífero, em especial no que respeita à poluição difusa.

Actualmente, a ARH Alentejo (ex-CCDR Alentejo) é responsável por uma rede de monitorização de referência da qualidade que iniciou actividade em 2000 com 9 estações, complementada por uma rede de monitorização específica da poluição difusa (i.e. nitratos) que iniciou actividade em Outubro de 2002. Actualmente, funciona uma rede geral de qualidade com cerca de 30 estações de monitorização.

A frequência de amostragem da rede de referência da qualidade relativamente aos nitratos é aproximadamente semestral.

A figura 8.2 indica a distribuição espacial das estações de amostragem de controle da poluição difusa que constituem actualmente a rede de qualidade.

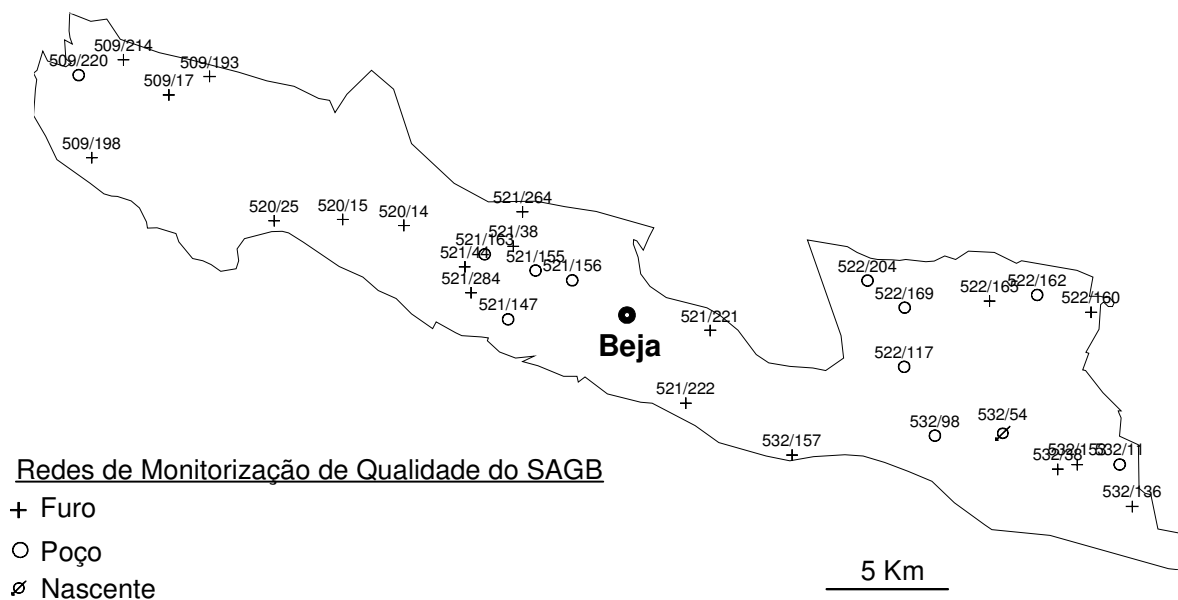


Figura 8.2– Redes de monitorização do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

Constata-se que a rede de monitorização da qualidade tem uma densidade de amostragem na ordem de 1 estação/11 Km².

Dado que o sistema hidrogeológico é relativamente homogéneo, a densidade da Rede de Monitorização deverá ser suficiente, no entanto verifica-se uma cobertura não homogénea da totalidade do aquífero, nomeadamente com concentração de estações a ocidente de Beja e escassez na área de Trigaches-Mombeja-Peroguarda e na zona de Serpa-Brinches (Margem Esquerda do rio Guadiana).

Relativamente à Rede de Monitorização actualmente em funcionamento, a sua representatividade espacial depende das condições agro-ecológicas em que se insere e das alterações do uso do solo provocadas pela recente tendência de substituição da agricultura de sequeiro por regadio.

O Quadro 8.1 resume os principais indicadores estatísticos da rede de monitorização de qualidade, a operar no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja, desde o Verão de 2000.

Uma análise dos indicadores estatísticos do Quadro 8.1 mostra que os valores mínimos se situam entre 13 e 53 mg/L NO₃ e os valores máximos podem variar entre 78 e 373 mg/L NO₃, conforme a época das campanhas.

Os valores mais frequentes (mediana) interanuais variam entre 52 e 82 mg/L NO₃ para o período de 2000 a 2008, correspondente a 20 campanhas de medição.

Verifica-se que os valores da mediana da poluição difusa por nitratos se situam, em todas as campanhas de monitorização, acima do valor paramétrico de 50 mg/L e que os registos no final da estação húmida (Abril e Maio) são em geral mais elevados que no final da estação seca (Setembro/Outubro).

Ao nível da análise de tendências temporais, as séries disponíveis não permitem ainda uma análise robusta das tendências (teste de ANOVA, Mann-Kendall, etc), tal como recomendado pelo documento técnico da DQA (WFD-GW, 2001) devido à irregularidade das medições e frequências variáveis de ano para ano. No caso de séries temporais longas, recomenda-se que a análise de tendências seja realizada sobre os últimos 15 anos de cada série.

Apesar das limitações, realizou-se uma análise de tendências por regressão linear. A análise de tendências incidiu sobre 31 estações de qualidade que possuem registos de nitratos desde o Verão de 2000 até meados de 2008, no sentido de concluir sobre a tendência inter-anual de evolução dos nitratos nas origens consideradas (Quadro 8.2).

Tendências de descidas verificam-se apenas em 9 estações, embora mais 4 apresentem tendência ligeira de descida.

Tendências de subidas verificam-se em 12 estações da Rede de Monitorização, embora mais 5 apresentem tendência ligeira de subida.

Quadro 8.1- Indicadores estatísticos da rede de monitorização de qualidade do SAGB relativamente aos nitratos (2000-2008).

Medições	Nº de Estações	Nitratos (mg/L)				
		Mínimo	Mediana	Média	Máximo	Desvio Padrão
Jul / Ago 2000	9	53	67	75	110	18,7
Out / Nov 2000	9	40	64	60	87	15,1
Mai / Jun 2001	9	44	58	61	86	13,1
Mai 2002	9	38	52	54	78	11,9
Outubro 2002	36	13	52	71	206	46,7
Abril 2003	30	18	66	79	219	41,9
Outubro 2003	28	30	67	77	213	39,6
Mai 2004	27	30	74	85	373	63,2
Novembro 2004	26	29	64	69	136	26,4
Março 2005	9	32	55	56	89	18,1
Mai 2005	15	30	78	82	142	30,9
Outubro 2005	27	26	67	74	146	28,5
Mai 2006	29	27	68	74	149	29,4
Outubro 2006	26	21	71	73	124	26,9
Março 2007	17	28	64	73	140	29,7
Abril 2007	11	37	79	83	166	39,3
Setembro 2007	11	27	79	76	131	30,6
Novembro 2007	19	41	65	70	134	22,4
Abril 2008	16	26	68	74	172	33,4
Mai 2008	9	46	82	84	126	27,7

Na globalidade, pode dizer-se que 55% das estações apresentam tendência geral de aumento da concentração em nitratos e 45% apresentam tendência geral de descida da concentração em nitratos.

No sentido de obter uma imagem espacial da distribuição do teor em nitratos no SAGB, com base na rede oficial de monitorização da qualidade da água subterrânea operada pela CCDR/ARH Alentejo, elaborou-se um mapa de isovalores, a partir das medianas das 31 estações no período de 2000 a 2008.

Quadro 8.2– Evolução temporal do teor em nitratos em 31 estações de monitorização de qualidade do SAGB (2000-2008).

Estações	Período	Nº de medições	Nitratos (mg/L)				Amplitude inter-anual	Tendências
			Mínimo	Mediana	Média	Máximo		
509/17	2000-08	16	32	44	44	58	26	Descida
509/193	2002-08	11	23	63	59	86	63	Subida
509/198	2000-08	16	37	53	52	66	29	Subida
509/220	2002-08	10	81	109	135	219	138	Descida ligeira
509/214	2002-08	12	91	131	130	159	68	Descida
520/14	2002-08	11	26	37	37	41	15	Subida
520/15	2002-08	12	32	61	62	107	75	Descida ligeira
520/25	2002-08	9	94	99	108	133	39	Descida
521/38	2002-08	10	18	80	69	90	72	Subida
521/44	2002-08	12	52	83	81	95	43	Subida ligeira
521/147	2000-08	17	24	51	49	58	34	Subida ligeira
521/155	2000-08	16	38	47	47	63	25	Descida ligeira
521/156	2000-08	17	48	72	72	84	36	Subida
521/163	2002-08	11	50	58	70	112	62	Descida
521/221	2002-08	12	48	85	82	107	59	Subida ligeira
521/222	2002-08	11	38	57	55	67	29	Subida ligeira
521/264	2002-08	10	101	130	149	373	272	Descida
521/284	2002-08	9	60	71	70	81	21	Descida
522/117	2002-08	12	53	84	81	86	33	Descida ligeira
522/160	2002-08	12	50	75	72	79	29	Subida
522/162	2002-08	12	13	30	29	37	24	Subida
522/165	2002-08	12	61	93	87	109	48	Subida ligeira
522/169	2002-08	12	69	110	110	145	76	Subida
522/204	2002-08	12	88	137	136	172	84	Subida
532/11	2000-08	16	50	68	70	90	40	Estável
532/38	2000-08	14	50	65	74	110	60	Descida
532/54	2000-08	12	34	60	60	98	64	Descida
532/98	2002-08	10	21	35	39	65	44	Descida
532/136	2001-08	12	31	40	43	61	30	Subida
532/153	2003-08	9	58	67	65	68	10	Subida
532/157	2002-08	10	64	68	70	76	12	Subida

O mapa foi elaborado por interpolação linear e processado em SIG (ArcView 3.2[®]), com malha de 250x250 m.

O resultado final aponta para valores entre 30 e 136 mg/L, com a quase totalidade da área (96%) acima de 50 mg/L de nitrato (Fig 8.3-A). Adoptando um conjunto de classes de menor amplitude, constata-se que 4% da área do sistema se situa abaixo de 50 mg/L de nitrato. Aproximadamente 50% corresponderá à classe entre 50 e 70 mg/L NO₃ e 36% inclui-se na classe de 70 a 90 mg/L NO₃. A partir desta cartografia verifica-se que cerca de 10% do aquífero corresponde a valores superiores a 90 mg/L (Fig 8.3-B).

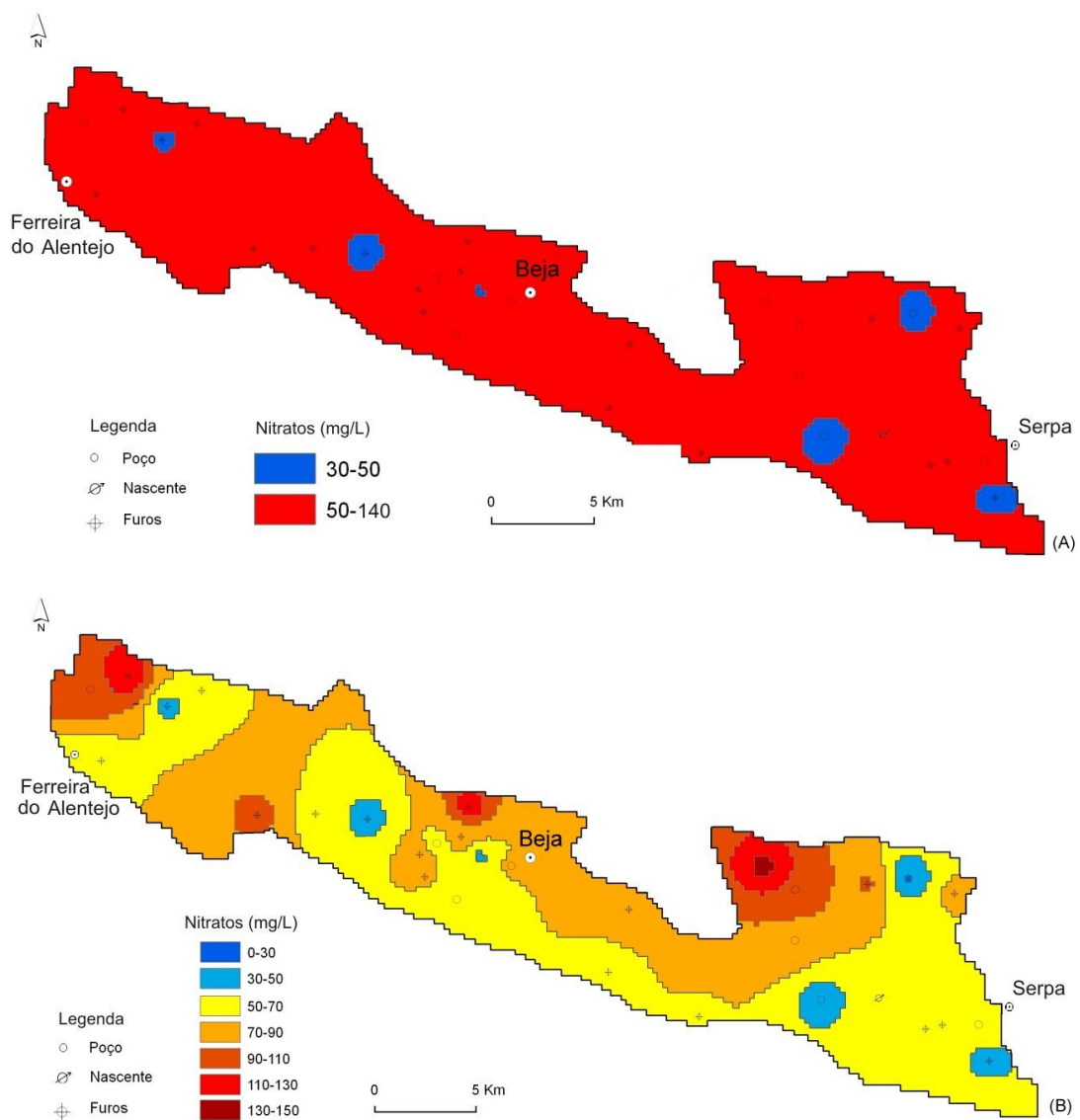


Figura 8.3– Mapa de isovalores da mediana da rede de monitorização oficial do SAGB.

A comparação dos mapas de vulnerabilidade com os mapas obtidos da rede de monitorização oficial indicam uma desadequação entre a cartografia do método DRASTIC e o mapa resultante das redes de monitorização.

O Índice AVI aponta, em termos teóricos, para valores de vulnerabilidade alta a extremamente alta, que se ajustam melhor à situação da realidade de contaminação generalizada do aquífero.

O Índice IS aponta para valores de susceptibilidade média-alta, com base na ocupação do solo proveniente do Corine Land-Cover de 1985/1987. Os resultados obtidos aproximam-se mais da realidade que os obtido pelo método DRASTIC, mas carecem de actualização, com base no novo paradigma de regadio e alternativas de culturas, no âmbito do EFMA.

Para a elaboração de mapas de isovalores da contaminação por nitratos do SAGB mais fiáveis e baseados na relação espacial entre as amostras através de algoritmos, como a Krigagem (Matheron, 1972), e análises de tendências mais robustas (teste de ANOVA, Mann-Kendall, etc), recomenda-se a revisão da Rede de Monitorização da seguinte forma:

- a) Aumentar a densidade da rede, com especial incidência nas zonas de regadio (incluindo olival regado) e garantir que a envolvente é representativa, do ponto de vista agrícola e de paisagem natural, do sector de monitorização que se pretende caracterizar, sem influências de contaminações externas, fossas, gado ou outros dejectos orgânicos;
- b) Aumentar a cobertura espacial, de forma mais homogénea, evitando amplas zonas de lacunas de investigação;
- c) Desenvolver a Rede de Monitorização considerando as cartas de vulnerabilidade e susceptibilidade à contaminação disponíveis nas instituições de investigação e trabalhos académicos;
- d) Manter uma regularidade de monitorização semestral, correspondente ao final do período seco (Setembro/Outubro) e ao final do período húmido (Abril/Maio), a que correspondem normalmente os valores mais elevados de nitratos na água subterrânea;

-
- e) Proceder à recolha da totalidade das amostras no mesmo período de amostragem, i.e. num intervalo de tempo correspondente a condições hidrológicas semelhantes (sem episódios de recarga relevantes).

Passados 5 anos sobre a implementação das medidas e compensações agroambientais à agricultura na Zona Vulnerável dos Gabros de Beja, no âmbito da publicação da Portaria 1100/2004, de 3 de Setembro, não é evidente um decréscimo generalizado do teor em nitratos na Rede de Monitorização operada pela CCDR/ARH Alentejo.

A situação merece atenção especial por três ordens de razões:

- i) Os recursos hídricos do aquífero são fonte de abastecimento público de 3 concelhos, em especial em época de secas prolongadas;
- ii) O Plano de Rega do Alentejo assenta sobretudo nos solos de barros na área geográfica do aquífero;
- iii) A DQA aponta a data de 2015 para atingir o bom estado químico e ecológico das massas de água em risco.

Estas evidências obrigam a delinear uma estratégia integrada para a recuperação do aquífero, em que intervenham especialistas da área das Geociências e da Agricultura e um esforço de optimização das Redes de Monitorização e de regularidade das campanhas de amostragem.

Os gráficos temporais relativos ao teor em nitratos da rede de monitorização oficial do SAGB para as 31 estações de qualidade operadas pela CCDR/ARH do Alentejo encontram-se listados no Anexo IV.

9. CONCLUSÕES

A presente dissertação desenvolve uma abordagem inovadora e multidisciplinar no estudo da poluição agrícola, ao analisar conjuntamente os processos de recarga a partir do balanço hídrico sequencial diário, os índices de vulnerabilidade e o impacto da poluição difusa na água subterrânea, baseado na importância relativa das fontes de nitrato determinadas por isótopos de Azoto e de Oxigénio.

A água é um recurso escasso fundamental numa região deprimida como o Alentejo, cuja base económica está fortemente ligada à agricultura.

Desta forma, os Recursos Hídricos na sua globalidade (águas subterrâneas e águas de superfície), devem ser objecto de uma exploração racional, numa perspectiva de desenvolvimento sustentado.

Na área de Beja, a que se refere esta Dissertação, a ocupação agrícola dominante a partir da década de 1930 baseou-se na monocultura cerealífera extensiva, apoiada por importantes dotações de fertilizantes azotados (150 a 200 kg/ha/ano), que se prolongou sem grandes alterações até final do século XX. A vulnerabilidade do sistema aquífero e as práticas agrícolas conduziram progressivamente a uma degradação da qualidade da água subterrânea para diferentes fins, nomeadamente o abastecimento público. Actualmente, verifica-se a presença persistente de nitratos acima de 50 mg NO₃/L na maioria das origens de água subterrânea.

Constata-se uma situação crítica de evolução da contaminação difusa por nitratos de origem agrícola, normalmente acima do valor paramétrico, que pode ser relacionada com a evolução do ano hidrológico e do ano agrícola. A mediana relativa a 3 anos de monitorização, entre 1997 e 2000, situava-se entre 53 e 86 mg NO₃/L.

Estas evidências indicam que o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja constitui um aquífero em risco, sujeito a contaminação difusa por nitratos de origem agrícola, que importa continuar a monitorizar.

Paralelamente será necessário implementar o Código de Boas Práticas Agrícolas (MADRP, 1997) no sentido de inverter a situação actual até 2015, de acordo com as directivas nacionais e europeias, em especial a Directiva Quadro da Água (2000/60/EC) a

Directiva relativa à protecção das águas contra a poluição por nitratos (Directiva 91/676/CEE de 12 de Dezembro de 1991) e ainda da Directiva filha da DQA para as águas subterrâneas (2006/118/CE).

A extensão e persistência da contaminação difusa depende em larga medida da intensidade e frequência da aplicação de fertilizantes, tipo de culturas, extensão da área regada, características pedológicas e hidrogeológicas dos terrenos (espessura da zona vadosa, drenagem, etc.), factores climáticos, etc.

Em aquíferos freáticos e pouco profundos, como é o caso dos Gabros de Beja, a remobilização e lixiviação dos agro-químicos e fertilizantes em excesso no solo até à zona saturada, que se encontra normalmente a pouca profundidade, é relativamente rápida. Os eventos de recarga episódica e concentrada durante o semestre húmido coincidem com as épocas de fertilização (adubação de cobertura no trimestre Jan-Mar/Abril), provocando a lixiviação precoce dos fertilizantes do solo para a zona saturada.

Esta situação conduziu à declaração de Zona Vulnerável para a área do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (também conhecido por Barros de Beja) na Portaria 1100/2004, de 3 de Setembro. A Zona Vulnerável nº 6 dos Gabros de Beja constitui a mais extensa zona vulnerável de Portugal (aproximadamente 330 km²), abrangendo os concelhos de Serpa, Beja e Ferreira do Alentejo. Curiosamente, a maior parte do aquífero está abrangido pelo Plano de Rega do Alentejo.

O desenvolvimento recente, em Portugal, de técnicas de análise isotópica, permitiu realizar conjuntamente determinações de $\delta^{18}\text{O}$ e de $\delta^{15}\text{N}$ em nitratos. A aplicação destas técnicas permite identificar as diferentes origens da contaminação antropogénica dos recursos hídricos.

De acordo com o modelo conceptual da poluição difusa na região rural de Beja e com a experiência de campo de anos anteriores, admite-se que a principal origem dos nitratos na água subterrânea seria a fertilização química de vastas áreas de monocultura cerealífera.

No entanto, os resultados não são conclusivos relativamente à origem agrícola do N-nitrato nas águas subterrâneas. A maior parte das amostras enquadra-se na zona de sobreposição/mistura entre o azoto natural do solo e o azoto de origem amoniacal (fertilizantes) e da pecuária, tornando inconclusiva a determinação da principal fonte do ião

nitrato. A mistura de fontes poluentes pontuais e difusas em zonas de escoamento pouco profundo, bem como os processos de desnitrificação, dificultam a determinação das origens.

De acordo com o modelo EARTH, a recarga do Aquífero dos Gabros de Beja, em ano hidrológico médio, situa-se entre 10 a 20%, ou seja, entre aproximadamente 50 e 100 mm e, eventualmente, superior. Este intervalo afigura-se a abordagem mais conservativa para estudos hidrogeológicos e balanço hídrico deste sistema aquífero.

Outra evidência muito importante que resulta da análise das curvas piezométricas, é que a recarga aquífera no sistema dos Gabros de Beja, em ano hidrológico normal, só ocorre normalmente a partir dos finais de Dezembro e prolonga-se por 3 a 4 meses.

A partir dos modelos calibrados do balanço hídrico sequencial diário e, por conseguinte, da recarga diária, é possível estimar o volume de fertilizantes e pesticidas lixiviados em função das culturas, técnica de aplicação e das dotações e frequência de aplicação, em colaboração com as estruturas agrárias locais. A validação dos métodos empíricos de avaliação da vulnerabilidade com os registos da monitorização revela que apesar de algumas metodologias apontarem para baixa vulnerabilidade, as práticas agrícolas acumuladas durante o século XX foram responsáveis pela contaminação generalizada do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja por nitratos de origem agrícola.

As redes de monitorização actualmente em funcionamento, relativamente aos aspectos de controle sazonal da poluição difusa por nitratos, dispõem de 31 estações e iniciaram actividade no Verão de 2000, dispondo já de alguma informação suficiente para uma análise de tendências simples.

A maioria das estações regista valores de nitratos acima do valor paramétrico de 50 mg/L. As tendências sazonais observadas desde o Verão de 2000, indicam uma tendência geral de descida em 45% da Rede de Monitorização.

Será necessário continuar um programa de monitorização, pelo menos trimestral e manter uma densidade de amostragem das águas subterrâneas especialmente direccionada para as zonas consideradas mais sensíveis do ponto de vista hidrogeológico.

Para a elaboração pormenorizada de cartografia digital das áreas de risco deverão ser igualmente considerados os aspectos de ocupação do solo, a partir de cadastro actualizado, e incorporada a informação relativa às dotações médias de fertilizantes e pesticidas, bem

como os volumes de água e eficiência dos sistemas de rega das culturas dominantes e alternativas.

A avaliação das condições hidrogeológicas, da vulnerabilidade à poluição das águas subterrâneas e a análise dos impactes das actividades humanas relacionadas com as alterações de uso do solo e o incremento do regadio, são essenciais para a implementação dos planos de gestão ambiental e das respectivas redes de monitorização (geral e específica).

O futuro próximo do Alentejo depende em larga medida do mega-projecto de Alqueva e das sinergias que conseguir criar. O plano de regadio baseado na Barragem de Alqueva propõe-se distribuir água por 110 000 hectares através de uma rede de canais de 4 400 Km.

Os impactes microclimáticos e os impactes sobre os recursos hídricos subterrâneos serão consideráveis e não será demais prevenir, através de estudos ambientais rigorosos e redes de monitorização apropriadas, situações irreversíveis de desastre ambiental.

A utilização de águas para rega provenientes de várias estruturas hidráulicas, como previsto no Plano de Rega do Alentejo, constitui um impacte mal conhecido relativamente às consequências ao nível dos equilíbrios químicos da água subterrânea (precipitação, modificações do pH, troca iónica, etc).

Também o incremento de fertilizantes e produtos fitofarmacêuticos nos futuros perímetros regados do empreendimento de Alqueva devem ser estudados e objecto de monitorização a longo prazo.

Estudos e modelos mais aprofundados deverão ser realizados no futuro, de acordo com a tendência de substituição das culturas, o incremento do regadio e as substâncias activas utilizadas nos pesticidas.

Os resultados obtidos nesta dissertação permitiram obter informação importante na parametrização futura de modelos mais complexos de escoamento, recarga, movimento de água e solutos no solo, e também no caso de modelos mais robustos de lixiviação de pesticidas.

BIBLIOGRAFIA

- Abrunhosa, M. J. (1988) - Síntese Hidrogeológica da Bacia Hidrográfica do Rio Ave (Portugal). Barcelona, 22º Curso Internacional de Hidrologia Subterrânea.
- Alexandre, C. (1990) - Apontamentos da Classificação de Solos da FAO - UNESCO. Disciplina de Solos e Fertilidade II, Departamento de Geociências, Universidade de Évora, Évora, pp. 2-5.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D. & Smith, M. (1998) – Crop evapotranspiration – Guidelines for computing crop water requirements. FAO, Irrigation and Drainage Paper, nr. 56.
- Aller, L., Bennet, T., Lerh, J.H., Petty, R.J. and Hackett, G. (1987) - DRASTIC: a Standardized System for Evaluation Ground Water Pollution Potential Using Hydrogeologic Settings, EPA/600/2-87/035. U.S. Environmental Protection Agency, 455 pp.
- Almeida, C. (1979) - CEDEVAP: programa automático para cálculo do balanço hídrico sequencial mensal. FCUL, Lisboa.
- Almeida, C.A.C. (1985) - Hidrogeologia do Algarve Central. Lisboa, Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para obtenção do grau de Doutor em Geologia.
- Almeida, C. & Silva, M. L. (1987) - Incidence of agriculture on water quality at Campina de Faro (south Portugal). IV Simposio de Hidrogeología de la Asociación Española de Hidrología Subterrânea, Palma de Mallorca, 5 a 9 de Octubre de 1987.
- Almeida, C. (1990) - SENTHEIS: programa automático para interpretação de ensaios de bombagem. FCUL, Lisboa.
- Alpendre, P. F. (2001) - Eficiência da adubação azotada na redução de custo de produção de um cereal. Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, Évora, 451 pp.
- Alpendurada, M.F. & Gonçalves, C. (2002) - Determinação de pesticidas e seus produtos de degradação em águas subterrâneas. Actas 6º Congresso da Água, Centro de Congressos da Alfândega, Porto, 18-22 Março 2002, 13p.
- Alves, J. A. C. A. (1995) – Dinâmica Cársica e Implicações Ambientais nas Depressões de Alvados e Minde. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do grau de Doutor em Geologia especialidade de Geologia do Ambiente. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa Departamento de Geologia. 394 pp.
- Amaro, P. (2003) - A Protecção Integrada. ISA/Press, Lisboa, 446p.
- Andersen, L.J. & Gosk, E. (1987) - Applicability of vulnerability maps. In: W.v. Duijvenbooden and H.G.v. Waegeningh (Editors), Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. Proceedings and Information. TNO Committee on Hydrological Research, The Hague, pp. 321-332.
- Andrade, A. S. (1983) - Contribution à l'analyse de la suture hercynienne de Beja (Portugal), perspectives métallogéniques. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy, 137 pp.

-
- APDA (2006) – Quem é Quem, Revista da Associação Portuguesa de Distribuidores de Água, Lisboa, 2006, 154 pp.
 - Appelo, C. A. & Postma, D. (1996) - Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, 536 pp.
 - Araújo, A. (1995) - Estrutura de uma Geotransversal Entre Brinches e Mourão (Zona de Ossa Morena): Implicações na Evolução Geodinâmica da Margem Sudoeste do Terreno Autóctone Ibérico. Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, Évora.
 - Araújo, A. & Ribeiro, A. (1995) - Tangential Transpressive Strain Regime in the Évora-Aracena Domain (Ossa Morena Zone). Buletin Geológico y Minero, Vol. 106-2, pp. 111 - 117.
 - Aravena R., Evans M.L. and Chenry J.A. (1993) - Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. Ground Water 31, 180-186.
 - Aravena R. & Robertson W.D. (1998) Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: case study of nitrate from a large-flux septic system plume. Ground Water 36, 975-982.
 - AVISO n.º 11960/2009 de 7 de Julho (2009) – Programa de acção para todas as zonas vulneráveis de Portugal continental. Diário da República, Série II de 7/07/2009.
 - Azevedo, M. T. M. (1982) - O sinclinal de Albufeira - evolução pós-miocénica e reconstituição paleogeográfica. Dissertação de doutoramento. Universidade de Lisboa. 302 p.
 - Bacci, E. (1994) - Ecotoxicology of organic contaminants. CRC Press/Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Florida, USA, 165p.
 - Bacci, E. & Gaggi, C. (1993) - Simple models for ranking pesticide mobility from soils. In: A.M. Del Re, E. Capri, S.P. Evans, P. Natali & M. Trevisan (Ed.) - Proc. IX Symposium on Pesticide Chemistry. Mobility and degradation of xenobiotics. Piacenza, Italy, 12-13 October 93: 209-219.
 - Barceló, D. & Hennion, M.C. (1997) - Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Ebevier, Amsterdam, The Netherlands, 542p.
 - Batista, S. B. (2003) – Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos em ecossistemas agrícolas do Ribatejo e Oeste e da Beira Litoral. Tese de Doutoramento em Engenharia Agronómica. Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 2003, 464 pp.
 - Batista, S., Cerejeira, M.J., Silva, E., Viana, P. & Seródio, L. (2000) -Contaminação de águas subterrâneas no Ribatejo e Oeste e no Centro Litoral com pesticidas e nitratos, in 5º Congresso da Água - A Água e o Desenvolvimento Sustentável: Desafios para o Novo Século, APRH, Lisboa, pp. 12.
 - Bigeleisen, J. (1962) - Correlation of tritium and deuterium isotope effects. Tritium in the Physical and Biological Sciences, Vol. 1, IAEA, Vienna, 161-168.
 - Böhlke J.K. and Denver J.M. (1995) - Combined use of ground-water dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fale of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. Water Resour. Res. 31. 2319-2339.

-
- Böhlke J.K., Eriksen G.E. & Revesz K. (1997) Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern Califórnia, USA. *Chem. Geol. (Isot. Geosci Sect.)* 136, 135-152.
 - Bohlke, J.K. (2002) - Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal*, 10: 153-179, (2002).
 - Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S. & Schmidt H.L. (1990) - Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer./*Hydrol.* 11,413-424.
 - Burger, L.L. (1979) - Distribution and reactions of tritiated hydrogen and methane. *Behaviour of Tritium in the Environment*. IAEA, Vienna, 47-64.
 - Cameira, M.R. (1999) - Balanço de água e azoto em milho regado no Vale do Sorraia: discussão dos processos de transferência e aplicação do modelo RZWQM98. Diss. Dout, ISA, UTL, Lisboa, 272p.
 - Canter, J. W. (1997) – Nitrates in groundwater. Lewis Publishers & CRC Press, Boca Raton, 263 pp.
 - Cardoso, J. (1965) – Os solos de Portugal: Sua classificação, caracterização e génese, Vol I – A sul do Tejo. Direcção Geral dos Serviços Agrícolas. Secretaria de Estado da Agricultura. Lisboa.
 - Carter, A.D. (1999) - Leaching mechanisms. In: G.T. Brooks & T.R. Roberts (Ed.) - *Pesticide chemistry and bioscience: The food-environment challenge*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK: 291-301
 - Carvalho, M. R. & Almeida, C. (1989) - HIDSPEC, um programa de especificação e cálculo de equilíbrios água/rocha. *Geociências, Rev. Universidade de Aveiro*, vol. 4, fasc. 2, pp. 1-22.
 - Casimiro Mendes, J. & Bettencourt, M. L. (1980) - O clima de Portugal. Contribuição para o estudo do balanço climatológico de água no solo e classificação climática de Portugal continental. Fascículo XXIV, Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, Lisboa, 287 pp.
 - Castany, G. (1975) – *Prospeccion y Explotacion de las Águas Subterráneas*. E. Omega. Barcelona.
 - CCRA (1997) - Estudo para a definição de uma base económica para a região Alentejo – Volume I e II, Comissão de Coordenação da Região Alentejo, Évora.
 - CCRA (1999) - Estudo de transportes da região Alentejo (Conclusão). Comissão de Coordenação da Região Alentejo, Fase 1 - Diagnóstico - Relatório Síntese, Évora.
 - CE (1987) - Directiva 97/57/CE do Conselho, de 22 de Setembro de 1997, que estabelece o Anexo VI da Directiva 91/414/CEE relativa à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado, *J. Ofic.*, n.º L 265 de 27/09/1997: 87-109.
 - CE (1992) - Resolução do Conselho, de 25 de Fevereiro de 1992, relativa à futura política comunitária em matéria de águas subterráneas. *J. Ofic.*, n.º C 59 de 06/03/1992: 2.

-
- CE (1995) - Directiva 95/36/CE da Comissão, de 14 de Julho de 1995, que altera a Directiva 91/414/CEE relativa à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado. J. Ofic., n.º L 172 de 22/07/1995:8-20.
 - CE (1995) - Resolução do Conselho, de 20 de Fevereiro de 1995, relativa à protecção das águas subterrâneas. J. Ofic. n.º C 49 de 28/02/1995:1.
 - CE (1998) - Directiva 98/83/CE do Conselho, de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade de água destinada ao consumo humano. J. Ofic., n.º L 330 de 05/12/1998: 32-54.
 - CE (2000a) - Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água. J. Ofic., n.º L 327 de 22/12/2000: 1-72.
 - CE (2000b) - Proposta de Decisão do Parlamento Europeu e do Conselho que estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da água. J. Ofic., n.º L 177 de 27/06/2000: 74-85.
 - CE (2001) - Decisão n.º 2455/2001/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de Novembro de 2001, que estabelece a lista de substâncias prioritárias no domínio da política da água e altera a Directiva 2000/60/CE. J. Ofic., n.º L 331 de 15/12/2001: 1-5.
 - CE (2006) - Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro de 2006. Jornal Oficial da União Europeia, L372, pp. 19-31. Bruxelas.
 - CEE (1980) - Directiva 80/68/CEE do Conselho, de 17 de Dezembro de 1979, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição causada por certas substâncias perigosas. J. Ofic., n.º L 20 de 26/01/1980: 43-48.
 - CEE (1980) - Directiva 80/778/CEE do Conselho, de 15 de Julho de 1980, relativa à qualidade das águas destinadas ao consumo humano. J. Ofic., n.º L 229 de 30/08/1980: 11-29.
 - CEE (1991) - Directiva 91/414/CEE do Conselho, de 15 de Julho de 1991, relativa à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado. J. Ofic., n.º L 230 de 19/08/1991: 1-32.
 - CEE (1991) - Directiva 91/676/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. J. Ofic., n.º L 375 de 31/12/1991: 1-8.
 - CEE (1991) - Directiva 91/692/CEE do Conselho, de 23 de Dezembro de 1991, relativa à normalização e à racionalização dos relatórios sobre a aplicação de determinadas directivas respeitantes ao ambiente. J. Ofic., n.º L 377 de 31/12/1991: 48-54.
 - CEE (1999) – Calculating and Mapping of Critical Thresholds in Europe. Posh, M.; de Smet, P. A.; Hettelingh, J. & Downing, R. J. (Eds). ECC Stuuatus Report. Coordinating Centre for Effects, Bilthoven, The Netherlands, 1999.
 - Cerejeira, MJ. (1993) - Estudo da distribuição e destino final dos pesticidas no ambiente numa abordagem integrada. Caso da atrazina na Zona Agrária da Chamusca. Diss. Dout., ISA, UTL, Lisboa, 222p.

-
- Cerejeira, M.J., Silva-Fernandes, A., Viana, P. & Bacci, E. (1995) - Atrazine and nitrates levels in the ground water of irrigation wells in the agricultural area of Chamusca (Portugal), *Toxicol. Environ. Chem.*, 49, 1995, pp. 123-128.
 - Cerejeira, M.J., Silva-Fernandes, A, Bacci, E. & Matos, J. (1995a) - Atrazine and nitrates in the drinking ground water of the Chamusca agricultural area (Portugal). *Toxicol. Environ. Chem.*, 51: 153-160.
 - Céron, J. C., Pulido-Bosch, A. & Vílchez-Quero, J. L. (1997) - Algunos aspectos de la evolucion de nitratos en las aguas del acuífero de la Cubeta de Pulpí (Almeria), *Geogaceta*, nº 21, pp. 75-76.
 - Chambel, A. (1992) - Estado da Água Subterrânea em Rochas Fissuradas da Região de Évora, in *Anais do 1º Congresso da Água, APRH*.
 - Chambel, A. & Almeida, A. (1998) - Aspectos hidroquímicos das águas subterrâneas do concelho de Mértola *Actas 4º Congresso da Água, FIL, Lisboa, 23-27 Março 1998, 11p*
 - Chambel, A. & Duque, J. (1999) - Hard rock aquifers of Alentejo region (south Portugal): Contribution to the water land use management. In: Fendeková, M., Fendek, M. (eds), *Proceedings of XXIX IAH Congress – Hydrogeology and land use management, Bratislava, Slovak Republik*, pp. 171-176.
 - CNA (1971) - Atlas do Ambiente. Reprodução da Carta dos Solos do Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário, à escala 1:1 000 000, delineada por J. Carvalho Cardoso, M. Teixeira Bessa e M. Branco Marado. Comissão Nacional do Ambiente.
 - CNA (1974) – Atlas do Ambiente. Precipitação Anual, à escala 1:1 000 000. Comissão Nacional do Ambiente.
 - CNA (1978) - Carta dos Solos. Atlas do Ambiente. Reprodução da Carta dos Solos do Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário, delineada por J.C. Cardoso, M.T. Bessa e M. B. Marado, 1971
 - CNA (1979) - Atlas do Ambiente. Carta de acidez e Alcalinidade dos Solos, à escala 1:1 000 000, Coordenada por F. Câmara Freitas, Estação Agronómica Nacional. Comissão Nacional do Ambiente.
 - Cortez, R. (2004) - Recharge assessment and groundwater modelling of the Pisos aquifer (Beja - Portugal), *ITC, Enschede*, 86 pp.
 - Costa, F. Esteves (1983) - Carta hidrogeológica do Sul de Portugal, escala 1:200000, *Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa*.
 - Costa, J. Botelho (1979) – Caracterização e constituição do solo. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 1979.
 - Coutagne, A. (1954) – Quelques considérations sur le pouvoir évaporant de l'atmosphère, le déficit d'écoulement effectif et le déficit d'écoulement maximum. *La Houille Blanche*, pp. 360-369.
 - Craig H (1961) – Standart for reporting concentrations of deuterium and oxigen-18 in natural waters. *Science* 133, nº 3467, 1833-1834

-
- Cupeto, C.A. (1991) - Contribuição para o conhecimento hidrogeológico do maciço calcário de Estremoz-Cano-Sousel. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada.
 - Custódio, E & Llamas, M. R. (1996) - Hidrologia subterranea, 2ª edição, Tomo I e II, ediciones Omega, Barcelona, 2350 pp.
 - Dansgaard, W. (1964) - Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16: 436-468.
 - Decreto-Lei n.º 47802, de 19 de Julho (1967) - Estabelece o regime de comercialização dos produtos fitofarmacêuticos destinados à defesa da produção vegetal, com exclusão dos adubos químicos e dos correctivos agrícolas. *Diário da República I Série*, n.º 167 de 19/07/1967: 1369-1372.
 - Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março (1990) - Aprova as normas de qualidade da água. *Diário da República I Série*, n.º 55 de 07/03/1990: 981-1024.
 - Decreto-Lei n.º 284/94, de 11 de Novembro (1994) - Transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva 91/414/CEE, do Conselho, de 15 de Julho, relativa à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado. *Diário da República I Série-A* n.º 261 de 11/11/1994:
 - Decreto-Lei n.º 180/95, de 26 de Julho (1995) - Regula os métodos de protecção e produção integradas das culturas agrícolas. *Diário da República I Série*, n.º 171 de 26/07/1995: 4753-4755.
 - Decreto-Lei n.º 110/96, de 2 de Agosto (1996) - Altera o Decreto-Lei n.º 180/95, de 26 de Julho (estabelece um regime periódico de base relativo aos métodos de protecção da produção agrícola). *Diário da República I Série*, n.º 178 de 02/08/1996: 2267.
 - Decreto-Lei n.º 239/97, de 7 de Setembro (1997) - Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos. Revoga o Decreto-Lei n.º 310/95, de 20 de Novembro. *Diário da República I Série*, n.º 208 de 09/09/1997: 4775-4780.
 - Decreto-Lei n.º 94/98, de 15 de Abril (1998) - Adota as normas técnicas de execução referentes à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado. *Diário da República I Série-A*, n.º 88 de 15/04/1998: 1625-1689.
 - Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto (1998) - Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. *Diário da República I Série-A*, n.º 176 de 01/08/1998: 3676-3722.
 - Decreto-Lei n.º 94/98, de 15 de Abril (1998) - Adota as normas técnicas de execução referentes à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado. *Diário da República I Série-A*, n.º 88 de 15/04/1998: 1625-1689.
 - Decreto-Lei n.º 341/98 de 4 de Novembro (1998) - Estabelece os princípios uniformes relativos à avaliação e autorização dos produtos fitofarmacêuticos para a sua colocação no mercado. *Diário da República I Série-A*, n.º 255 de 04/11/1998: 5832-5846.
 - Decreto-Lei n.º 235/97 de 3 de Setembro (1997) - transpõe para o direito interno a Directiva 91/676/CEE do Conselho, de 12/12/1991 relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. *Diário da República I Série-A*. n.º 203 de 03/09/1997: 4640-4644.

-
- Decreto-Lei n.º 68/99, de 11 de Março (1999) - Altera o Decreto-Lei n.º 335/97, de 3 de Setembro, que transpõe para o direito interno a Directiva 91/676/CEE do Conselho, de 12/12/1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. Diário da República I Série-A, n.º 59/99 de 11/03/1999:1372-1373.
 - Decreto-Lei n.º 240/99, de 25 de Julho (1999) - Altera o Decreto-Lei n.º 180/95, de 26 de Julho, que regula os métodos de protecção e produção integradas das culturas agrícolas, com a nova redacção que lhe foi dada pelo Decreto-Lei n.º 110/96, de 2 de Agosto. Diário da República I Série, n.º 146 de 25/06/1999: 3878-3879.
 - Decreto-Lei n.º 382/99, de 22 de Setembro (1999) - Estabelece perímetros de protecção para captações de águas subterrâneas destinadas ao abastecimento público. Diário da República I Série-A, n.º 222 de 22/09/1999: 6623-6627.
 - Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro (2001) - Aprova normas relativas à qualidade da água destinada ao consumo humano transpondo para o direito interno a Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Diário da República I Série-A, n.º 206 de 05/09/2001: 3676-3722.
 - Decreto-Lei n.º 226-A/2007 de 31 de Maio (2007) - Revoga o Decreto-Lei n.º 46/94, de 22 de Fevereiro. Aprova um novo regime sobre as utilizações dos recursos hídricos e respectivos títulos. Diário da República I Série n.º 105 de 31/05/2007: 3644(24-48).
 - Decreto-lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto (2007)– Revoga e actualiza o DL n.º 243/2001, de 5 de Setembro, e adaptação a legislação de qualidade da água para consumo humano à Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro. Diário da República, I Série — N.º 164 — 27 de Agosto de 2007: 5747-5765.
 - Decreto-Lei n.º 97/2008 de 11 de Junho (2008) – Aprova o regime económico e financeiro dos Recursos Hídricos. Diário da República I Série n.º 111 de 11/06/2008: 3395-3403.
 - Decreto-Lei n.º 172/2009 de 3 de Agosto (2009) - Cria o Fundo de Protecção dos Recursos Hídricos. Diário da República I Série n.º 148 de 3/08/2009: 4993-4996.
 - Delgado Rodrigues, J. (1987) - Estudo das águas subterrâneas da bacia do rio Ave. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, DG-NP.
 - DGA (1999) – Relatório do Estado do Ambiente. Direcção Geral do Ambiente, Lisboa, 1999.
 - Diário do Alentejo (1936) - Colecção de artigos do Diário do Alentejo, Ano de 1936, Biblioteca Municipal de Beja.
 - Doherty, J. (2002) - *PEST: Model-Independent Parameter Estimation*. User Manual (4th ed.). Watermark Numerical Computing, Brisbane, Queensland, Austrália, 249 p.
 - D'Orval (1973) - Etude Preliminaire a L'evaluation des Ressources en Eau Souterraine de la Peninsule de Setubal. Ministério das Obras Públicas. Direcção Geral dos Serviços Hidráulicos. 39 pág.
 - Druliner, A.D. & McGrath, T. S. (1996) - Predicting nitrate-nitrogen and atrazine contamination in the High Plains Aquifer in Nebraska. USGS Water-Resources Investigations Report 95-4202.

-
- Duque, J. M. (1997) – Caracterização hidrogeológica e modelação matemática do aquífero dos Gabros de Beja. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Lisboa, 210 pp.
 - Duque, J. M. (2005) - Hidrogeologia do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja. Tese de Doutoramento. Univ. de Lisboa, 2005. 419 pp
 - EC & EUROSTAT (2000) - Plant protection in the EU - Consumption of plant protection products in the European Union. Data 1992-1996. European Commission, Eurostat European Communities, Luxembourg, 205p.
 - Egmond Klass Van; Bresser, Tom & Bonwman, Lex (2002). The European Nitrogen Case - *Ambio*, Vol 31, Nº 2, March 2002, 72 – 78 pp.
 - EPPNA (1998) - Informação Cartográfica dos Planos de Bacia. Sistematização das Figuras e Cartas a Imprimir em Papel. Equipa de Projecto do Plano Nacional da Água. versão de Outubro de 1998, 29 pp., Lisboa, 1998.
 - ERHSA (2001) – Projecto de Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo. CD & Atlas. CCDR Alentejo. Évora, 2000.
 - EXTOUNET (2003) - EXTOUNET: The EXtenston TOXicology NETwork. University of California-Davis, Oregon State University, Michigan State University, Cornell University, University of Idaho, USA (<http://ace.orst.edu/info/extounet/>)
 - Feio, M. (1951) - A evolução do Relevo do Baixo Alentejo e Algarve. Com. Serv. Geol. Port., Lisboa. 32 pp..
 - Feio, M. (1983) - Le Bas Alentejo et l'Algarve. INIC. Centro de Ecologia da Universidade de Évora. Évora, 207 pp.
 - Fernandes, L.F. (2001) - Recursos hídricos e impactos antrópicos na Bacia do Rio Fervença (Bragança). Dissertação apresentada na Universidade de Lisboa para a obtenção do grau de Doutor em Hidrogeologia.
 - Fetter, C.W. (1993) - Contaminant Hydrogeology. Prentice-Hall, New Jersey, 458 pp.
 - Fetter, C. W. (1994) – Applied hydrogeology. Prentice Hall, New Jersey, 691 pp.
 - Fixen, P. E. & West, F. B. (2002) – Nitrogen Fertilizers: Meeting Contemporary Challenges. *Ambio*, Vol 31, Nº 2, March 2002, 169 – 176 pp.
 - Fogg G.E., Rolston D.E., Decker D.L., Louie D.T. & Grismer M.E. (1998) Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water* 36. 418-426.
 - Fonseca, P., Dallmeyer, R. D., Ribeiro, A. & Quesada, C. C. (1990) - Tectonothermal evolution of the Beja-Acebuches Ophiolite: Field characteristics and ⁴⁰Ar/³⁹Ar mineral age constraints. Abstract. Paleozoic Orogens in Central Europe, International Geological Correlation Program-Project 233, Terranes in the Circum - Atlantic Paleozoic Orogens. Göttingen (Abstract).
 - Fonseca, P. & Ribeiro, A. (1992) - The Tectonics of Beja-Acebuches Ophiolite: a major suture in the Iberian Variscan Fold Belt. *Geologische Rundschau*, Spec sue, Iberian Variscan Fold Belt.

-
- Fonseca, P. (1995) - Estudo da Sutura Varisca no SW Ibérico nas Regiões de Serpa – Beja – Torrão e Alvito – Viana do Alentejo. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Lisboa, 325 pp.
 - Fontes, J.-Ch., Pouchan, P., Saliege, J.F. & Zuppi, G.M. (1980) - Environmental isotope study in the groundwater systems of the Republic of Djibouti. *Arid-Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques*. IAEA, Vienna, 237-262.
 - Foster S.S.D. (1987) – "Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy", in W. van Duijvanbooden & H.G. van Waegeningh (eds.), *Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollution, Proceedings and Information No. 38 of the International Conference held in the Netherlands, in 1987, TNO Committee on Hydrological Research, Delft, The Netherlands.*, Proc. 38: 69-86.
 - Francés, A., Paralta, E., Fernandes, J. & Ribeiro, L. (2001) – Development and application in the Alentejo region of a method to assess the vulnerability of groundwater to diffuse agriculture pollution: the susceptibility index. 3rd International Conference on Future Groundwater Resources at Risk, Unesco, Lisbon 2001, 9 pp.
 - Francés, A. P. (2008) – Spatio-temporal groundwater recharge assessment: a data-integration and modelling approach. ITC. Enschede, The Netherlands, 57 pp.
 - Freeze, R. A. & Cherry J. A. (1979) – *Groundwater*. Prentice-Hall, 604 pp.
 - Freitas, F.C. (1984) - Notícia Explicativa do Atlas do Ambiente, Acidez e Alcalinidade dos Solos. Estação Agronómica Nacional e Comissão Nacional do Ambiente, Lisboa, 22 p.
 - Galloway, James & Cowling, B. Ellis (2002a) – Special issue: Optimizing Nitrogen Management in Food and Energy Productions, and Environmental Change. *Ambio*, Vol 31, Nº2, March 2002.
 - Galloway, James & Cowling, B. Ellis (2002b) – Reactive Nitrogen and the World: 200 years of Change. *Ambio*, Vol 31, Nº 2, March 2002, 64 – 71 pp.
 - Giuliano, G. (1995) - Groundwater vulnerability to pesticides: An overview of approaches and methods of evaluation. In: M. Vighi & E. Funari (Ed.) - *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA: 101-118.
 - Gogu, R.C. & Dassargues, A. (2000) - Current trends and future challenges in groundwater vulnerability assessment using overlay and index methods. *Environmental Geology*, 39(6): 549-559.
 - Gormly J.R. & Spalding R.F. (1979) - Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the Central Platte Region, Nebraska. *Ground Water* 3, 291 -301.
 - Gourcy L. L., Groening M. & Aggarwal P.K. (2007) – *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Futures of a Developing Science*, eds P.K. Aggarwal, J. R. Gat & K. F. O. Froehlich, pp. 39-51, IAEA, Vienna 2007.
 - Gouveia, M.L., Martins, I. & Sousa, A. (1994) – A Poluição das águas de Consumo pelos Nitratos – um programa de acção necessário, in *Anais 2º Congresso Nacional da Água*, vol.2: APRH, Lisboa 1994. 287-296 pp.
 - Gouveia, M. L.; Sousa, A.; Ramalho, A. & Paralta, E. (2004) - Nitratos nas Águas de Consumo do Distrito de Beja – A investigação multidisciplinar em Saúde Pública como instrumento operativo da melhoria da qualidade da água de consumo – O paradigma dos

- Nitratos. 8ª Conferência Nacional do Ambiente, Centro Cultural de Belém, Lisboa 27-29 de Outubro de 2004, 15 pp.
- Gouweleeuw B. T. (2000) – Satellite passive microwave surface moisture monitoring. Thesis, Vrije Universiteit, Amsterdam. The Netherlands.
 - Grosse, A. V., Johnston, W. M., Wolfgang, R.L. & Libby, W.F. (1951) - Tritium in Nature. *Science* 113, 1-2.
 - Gustafson, D.I. (1989) - Ground water ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8(4): 339-357.
 - Heaton T.H.E. (1986) - Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chem. Geol. S*, 87-102.
 - Heitor, A. M. (1999) - Estudo dos efeitos da fertilização na qualidade da água, in Seminário sobre Águas Subterrâneas. LNEC, Lisboa, 1999.
 - Heitor, A.M.F. (2000) - Efeitos da fertilização na qualidade das águas - zona das masseiras. *Actas 5.º Congresso da Água, Culturgest, Lisboa, 25-29 Setembro 2000*, 11 p
 - Hill A.R. (1978) - Factors affecting the export of nitrate-nitrogen from drainage basins in southern Ontario. *Water Res.* 12, 1045-1057.
 - Hirata, R. & Rebouças, A. (1999) - La protección de los recursos hídricos subterráneos: una visión integrada, basada en perímetros de protección de pozos y vulnerabilidad de acuíferos. *Boletín Geológico y Minero*, 110(4): 423-436.
 - Hornsby. A.G., Wauchope R.D. & Herner A.E. (1996) - Pesticide properties in the environment. Springer-Verlag, New York, USA, 227p.
 - Hübner H. (1986) - Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: The Terrestrial Environment*, eds. P. Fritz and J.-C. Fontes, Vol. 2, pp. 361-425. Elsevier, Amsterdam.
 - IAEA (2000) - Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. W.G. Mook Ed.. *International Hydrological Programme*, nº 39, Vol IV – Groundwater, 196 pp.
 - IGME (1985) - Calidad y Contaminación de las Aguas Subterráneas en España. Informe de Síntesis.
 - INAG (1998) – Informação Cartográfica dos Planos de Bacia. Sistematização das Figuras e Cartas a Imprimir em Papel. Equipa de Projecto do Plano Nacional da Água, versão de Outubro de 1998, 29 pp., Lisboa.
 - INAG (2000) - Sistemas Aquíferos de Portugal Continental. Almeida, C.; Mendonça, J. J.; Jesus, M. R., Gomes, A. J. Instituto da Água. Lisboa, 2000, 661 pp.
 - INAG (2001) - Plano Nacional da Água – Introdução, caracterização e diagnóstico da situação actual dos recursos hídricos. INAG, Lisboa 2001, 542 pp.
 - INAG (2002) - Poluição e Qualidade da Água. Instituto da Água, MCOTA, Ed. Noémia Guerreiro e Paula de Brito Pereira, Lisboa, 2002, 506 pp.
 - INAG (2004) – Recursos Hídricos Subterráneos de Portugal Continental, Instituto da Água. MCOTA, Ed. Luís Ribeiro, Lisboa, 2004.

-
- INE (1999b) - Recenseamento Geral da Agricultura. Instituto Nacional de Estatística.
 - INE (2004) - Anuário Estatístico da Região Alentejo .Instituto Nacional de Estatística, INE. Lisboa, 2004.
 - International Atomic Energy Agency (1992) - Statistical Treatment of Environmental Isotope Data in Precipitation. Technical Reports Series 331, IAEA, Vienna, 781 pp.
 - Kaplan N. & Magaritz M. (1986) - A nitrogen-isotope study of the sources of nitrate contamination in groundwater of the Pleistocene coastal plain aquifer, Israel. *Water Res.* 20, 131-135.
 - Karickhoff, S.W. (1981) - Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10: 833-849.
 - Kendall C. (1998) -Tracing sources and cycling of nitrate in catchments, In *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, eds. C. Kendall and J. J. McDonnell, pp. 519-576. Elsevier, Amsterdam.
 - Kendall C. & Aravena R. (2000) - Nitrate isotopes in groundwater systems. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, eds. Peter Cook and Andrew Herczeg, Cap. 9, pp. 261-297. Kluwer, Academic Publishers, 552 pp.
 - Keys, W. S. (1990) - Borehole geophysics applied to groundwater investigations. *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey. Book 2, Chapter E2*, 150 pp.
 - Komor S.C. & Magner J.A. (1996) - Nitrate in groundwater and water sources used by riparian trees in an agricultural watershed: a chemical and isotopic investigation in southern Minnesota. *Water Resour. Res.* 32, 1039-1050.
 - Kreitler C.W. (1979) - Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial sand aquifers in Texas. *J. Hydrol.* 42, 147-170.
 - Kreitler C.W. & Jones D.C. (1975) - Natural soil nitrate: the cause of the nitrate contamination of groundwater in Runnels County, Texas. *Ground Water* 13, 53-61.
 - Kroopnick P.M. & Craig H. (1972) - Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science* 175, 54-55.
 - Lacroix, M. & Blavoux, B. (1995) - Irrigation en Basse Durance: effets bénéfiques de l'agriculture. *Hydrogéologie* (1), pp. 13-20.
 - Laskowsky, D.A., Goring, C.A.I., MacCall, P.J. & Swann, R.L. (1982) - Terrestrial environment. In: R.A. Conway (Ed.) - *Environmental risk analysis for Chemicals*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, USA: 198-240.
 - Leal, G. (1995) - Necessidades de água para rega no continente. Situação actual e previsão da evolução futura. Lisboa, Ministério da Agricultura/IEADR.
 - Lehmann, B.E., Davis, S.N. & Fabryca-Martin, J.T. (1993) - Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating. *Water Resour. Res.* 29, 2027-2040.
 - Lencastre A. & Franco, F. M. (2006) – Lições de Hidrologia. Fundação FCT da Universidade Nova de Lisboa. 3ª Edição, 451 pp.

-
- Lerner, D.N., Issar, A.S. & Simmers, I. (1990) - Groundwater Recharge - A Guide to Understanding and Estimating Natural Recharge. International Association of Hydrogeologists, International Contributions to Hydrogeology, vol. 8., Hannover, Heise.
 - LNEC (2001) – Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Tejo. 1ª Fase – Análise e Diagnóstico da Situação Actual. Anexo temático 4 – Recursos Hídricos Subterrâneos, Tomos A (Caracterização Hidrogeológica) e B (Caracterização do Balanço Hídrico) da autoria de Oliveira, M. M., Moinante, M. J., Lobo-Ferreira, J. P. & Novo, M. E. Lisboa, Agosto de 2001
 - LNEC (1999a) - Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Sado. 1a Fase. Caracterização dos Recursos Hídricos Subterrâneos da Área Abrangida pelo Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Sado. Anexo Temático 4 - Recursos Hídricos Subterrâneos. Autoria de Lobo Ferreira, J.P.C., Moinante, MJ., Oliveira, M.M., Leitão, T.E., Novo, M.E., Moreira, P. e Henriques, M. J. Relatório Interno. LNEC-GIAS, Outubro de 1999, 258 pp.
 - LNEC (1999b) - Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Mira. 1a Fase. Caracterização dos Recursos Hídricos Subterrâneos da Área Abrangida pelo Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Mira. Anexo Temático 4 - Recursos Hídricos Subterrâneos. Autoria: Lobo Ferreira, J.P.C., Moinante, MJ., Oliveira, M.M., Leitão, T.E., Novo, M.E., Moreira, P. e Henriques, M. J. Relatório Interno. LNEC-GIAS, Setembro de 1999, 128 pp.
 - Lobo Ferreira, J.P. (1981) - Mathematical Model for the Evaluation of the Recharge of Aquifers in Semiarid Regions with Scarce (Lack) Hydrogeological Data. Proceedings of Euromech 143/2-4 Setp.1981, Rotterdam, A.A. Balkema (Ed. A. Verruijt e F.B.J. Barends). Também 1982, Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Memória N° 582.
 - Lobo Ferreira, J. P. & Oliveira M. M. (1993) - Desenvolvimento de um inventário das águas subterrâneas de Portugal – Caracterização dos recursos hídricos subterrâneos e mapeamento DRASTIC da vulnerabilidade dos aquíferos de Portugal. Lisboa, LNEC, Relatório 179/93 – GIAS, 1993.
 - Lobo-Ferreira J. P. & Oliveira, M. M. (1993) - Desenvolvimento de um inventário das águas subterrâneas de Portugal – Caracterização dos recursos hídricos subterrâneos e mapeamento DRASTIC da vulnerabilidade dos aquíferos de Portugal. Lisboa, LNEC, Relatório 179/93 – GIAS.
 - Lopo Mendonça, J J. (1990) - "Sistema Aquífero Aluvionar do Vale do Tejo (V.N. Barquinha a Alverca): Características e Funcionamento Hidráulico". Coimbra, Tese de Doutoramento, Centro de Geociências da Universidade de Coimbra.
 - Lotze, F. (1945) - Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta. Geotekkt Forsch 6, pp. 78-92.
 - Lubczynski M. W. & Gurwin J. (2005) - Integration of various data sources for transient Groundwater modeling with spatio-temporally variable fluxes – Sardon study case, Spain. Journal of Hydrology, 306 (2005)1-4, pp. 71-96.
 - Mackay, D., Shiu, W. & Ma, K. (1997) - Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume V Pesticide chemicals, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, USA, 812p.

-
- MADRP (1997) – Código de Boas Práticas Agrícolas para a protecção da água contra a poluição com nitratos de origem agrícola. Ministério da Agricultura Desenvolvimento Rural e Pescas. Lisboa.
 - Magiera (2000) - Methoden zur Abschätzung der Verschmutzungsempfindlichkeit des Grundwassers – Grundwasser 3/2000: 103-114
 - Mariotti A. (1986) - Denitrification in groundwaters, principles and methods for its identification. A review. *J. Hydrol.* 88, 1-23.
 - Mariotti A., Mariotti F., Amarger N., Pizelle G., Ngambi J.M., Champigny M.L. & Moyse A. (1980) - Fractionnements isotopique de l'azote atmosphérique par les plantes. *Physiol. Veg.* 18, 163-181.
 - Mariotti A., Landreau A. & Simon B. (1988) - ¹⁵N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1869-1878.
 - Mariotti A. & Letolle R. (1977) - Application de l'étude isotopique de l'azote en hydrologie et en hydrogéologie-analyse des résultats obtenus sur un exemple précis: Le Bassin de Melarchez (Seine-et-Marne, France). *J. Hydrol.* 33, 157-172.
 - Mariotti, A. (1994) - Dénitrification in situ dans les eaux souterraines, processus naturels ou provoqués: une revue. *Hydrogéologie* (3), pp. 43-68.
 - Marques da Costa, A. (1987) - Exploração racional dos recursos hídricos subterrâneos para reforço do abastecimento público a Beja. Livro do 2º Congresso sobre o Alentejo, Beja, I volume, pp. 383-388.
 - Marques da Costa, A. (2008) – Modelação matemática dos recursos hídricos subterrâneos da região de Moura. Tese de Doutoramento. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2008, 205 pp.
 - Marques da Silva, M.A. (1990) - Hidrogeología del Sistema Multiacuífero Cretácico del Bajo Vouga-Aveiro (Portugal). Barcelona, Universidad de Barcelona, Facultad de Geología. Tesis Doctoral.
 - Martínez, M. & Iglesias Lopes, A. (1984) - Pozos y Acuíferos, técnicas de evaluación mediante ensayos de bombeo. *Inst. Geol. y Min. de España.* Madrid.
 - Matheron, G. (1971) – The Theory of Regionalized Variables and Its Applications. Ecole de Mines. Fontainebleau. France 1971, 212 pp.
 - Matson P.; Lohse, K.A. & Hill, S. J. (2002) – The Globalization of Nitrogen Deposition: Consequences for Terrestrial Ecosystems. *Ambio*, Vol 31, Nº 2, March 2002, 113 – 119 pp.
 - Mayer B. (2007) – Assessing sources and transformations of sulphate and nitrate in the hydrosphere using isotope techniques. *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Futures of a Developing Science*, eds P.K. Aggarwal, J. R. Gat & K. F. O. Froehlich, pp. 67-89, IAEA, Vienna 2007.
 - McMahan P.B. & Böhlke J.K. (1996) Denitrification and mixing in a stream-aquifer system: effects on nitrate loading to surface water. *J. Hydrol.* 186, 105-128.

-
- Melo, M.T. Condesso, Cabano, G. & Silva, M.A. Marques da (2002) - Evolução hidrogeoquímica do sistema multiaquífero quaternário de Aveiro. Actas 6.º Congresso da Água, Centro de Congressos da Alfândega, Porto, 18-22 Março 2002, 17p.
 - Mendonça J. J. L. (1996) - Características hidráulicas do aquífero terciário do Tejo e do Sado na região da Lezíria de Vila Franca de Xira. Recursos Hídricos, Vol. 17, nº 2 e 3, pp. 53-66.
 - Mengis M., Schiff S.L., Harris M., English M.C., Aravena R., Elgood R.J. & MacLean A. (1999) - Multiple geochemical and isotopic approaches for monitoring ground water NO₃-elimination in a riparian zone. Ground Water 37, 448-475.
 - Michel, R.L. (1976) - Tritium inventories of the world oceans and their implications. Nature 263, 103-106.
 - Michel R. L. (2007) – Tritium in the hydrologic cycle. Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Futures of a Developing Science, eds P.K. Aggarwal, J. R. Gat & K. F. O. Froehlich, pp. 53-66, IAEA, Vienna 2007.
 - Monteiro, J.P.G. (1993) - Hidrogeologia da Formação Carbonatada de Escusa (Castelo de Vide). Lisboa, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Departamento de Geologia, Dissertação de Mestrado.
 - Monteiro, J.P. (2001) - Characterisation of a carbonate aquifer for the application of a regional discrete continuum flow model (Castelo de Vide carbonate aquifer - Alentejo, Portugal). Thesis presented to the Faculty of Sciences of the Neuchâtel University to fulfil the requirements for the title of Docteur és Sciences; 143 pp.
 - Munhá, J., Barriga, F. & Keerrich, R. (1986) - High ¹⁸O ore forming fluids in volcanic hosted base metal massive sulfide deposits: geologic ¹⁸O/¹⁶O, and D/H evidence from the Iberian Pyrite Belt.; Crandon, Wisconsin; and Blue Hill, Maine. Econ. Geol., nº 81, pp. 530-582.
 - Nadelhoffer K.J. & Fry B. (1994) Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, eds. K.Lajtha and R.M. Michener, pp.22-44. Blackwell Scientific Publishers, Oxford.
 - Nascimento, J., Ribeiro, L., Veiga da Cunha, L. & Oliveira, R. (2005) - Efeitos das alterações climáticas na disponibilidade hídrica e da qualidade da água subterrânea da região Alentejo - in Actas do 7º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa, ed. CDRM, APRH, Évora, Portugal.
 - Nunes L. & Ribeiro L. (1999) - Permeability Fields Estimation by Conditional Estimations of Geophysical Data; in Stauffer, Kinzelbach, Kovar & Hoehn (editors), Proc. of MODEL CARE 99 – Calibration and Reliability in Groundwater Modeling: Coping with Uncertainty, IAHS publ. no 265, pp. 117-123.
 - Nunes, L. M., Paralta, E., Cunha, M. C. & Ribeiro, L. (2004) - Groundwater nitrate monitoring network optimisation with missing data. Water Resources Research Vol. 40, W02406, doi:10.1029/2003WR002469, 2004.
 - Oliveira, J. T., Oliveira, V. & Piçarra, J. M. (1991) - Traços Gerais da Evolução tectono-estratigráfica da Zona de Ossa Morena, em Portugal: síntese crítica do estado actual dos conhecimentos. Comun. Serv. Geol. Portugal t. 77, pp. 3-26.

-
- Oliveira, M.M., Lobo Ferreira, J.P. (1994) - Desenvolvimento de um inventário das águas subterrâneas de Portugal - Metodologias de análise da recarga de aquíferos. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Relatório 319/94 - GIAS.
 - Oliveira, M.M., Moinante, M.J. & Lobo Ferreira, J.P. (1997) - Cartografia Automática da Vulnerabilidade de Aquíferos com Base na Aplicação do Método DRASTIC. Relatório Final. Lisboa, LNEC, Relatório 60/97-GIAS, 535 pp.
 - Oliveira, M.M. (2006) – Recarga de Águas Subterrâneas - Método de avaliação. Tese de Doutoramento. LNEC/FCUL, Lisboa, 2006, 440 pp.
 - Oliveira, J. T., Andrade, A. S., Antunes, M. T., Araújo, A., Castro, P., Carvalho, D., Carvalhosa, A., Dias, R., Feio, m., Fonseca, O., Martins, L.T., Manuppella, G., Marques, B., Munhá, J., Oliveira, V., Pais, J., Piçarra, J. M., Ramalho, M., Rocha, R., Santos, J. F., Silva, J. B., Brum da Silveira, A., Zbyszewski, G. (1992) - Carta Geológica de Portugal, escala 1:200.000, Folha 8 e respectiva Notícia Explicativa, Serv. Geol. Port., Lisboa., 91 pp.
 - Pacheco Figueiredo M., Ribeiro L. & Ferreira Lemos J.M.P. (1999) - Simultaneous estimation of transmissivity (or conductivity), storage coefficient (or porosity) and effective recharge in a stochastic framework; in Stauffer, Kinzelbach, Kovar & Hoehn (editors), Proc. of MODEL CARE 99 – Calibration and Reliability in Groundwater Modeling: Coping with Uncertainty, IAHS publ. no 265, pp. 124-130.
 - Pais Quina & Capucho, J. A. (1977) – Estudo do reforço do abastecimento de água de Beja. – Relatório do Curso Internacional de Hidrologia Subterrânea.
 - Paralta, E. (1995) - Contribuição para o Estudo Hidrogeológico da Bacia de Ourém. Relatório de Estágio Profissionalizante, FCUL/ICAT, Lisboa, 1995, 151 pp.
 - Paralta, E. (1997) – Caracterização hidrogeológica da bacia da Rib^a da Chaminé (Aquífero dos Gabros de Beja) - Resultados preliminares. Seminário sobre Águas Subterrâneas, LNEC, Lisboa, 1997, 15 pp.
 - Paralta, E. (2000a) - Ficha de Aquífero do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (Região Ocidental de Beja). Relatório do Projecto ERHSA, IGM, 105 pp.
 - Paralta, E. (2000b) - Ficha de Aquífero do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (Região de Serpa). Relatório do Projecto ERHSA, IGM, 102 pp.
 - Paralta, E. (2001) – Hidrogeologia e Modelação Estocástica da Contaminação por Nitratos do Aquífero Gabro-diorítico da Região de Beja. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Georrecursos. IST/Centro de Geo-Sistemas, Lisboa, 2001, 157 p.
 - Paralta, E. & Ribeiro, L. (1998) - Estudo geoestatístico da contaminação por nitratos na área da Rib^a da Chaminé – resultados preliminares. V Congresso Nacional de Geologia, vol. 2, Lisboa, 1998, pp. 57- 60.
 - Paralta, E. & Ribeiro, L. (2000) - Análise variográfica e cartografia de risco da contaminação por nitratos na região de Beja. Recursos Hídricos, APRH, vol. 21, nº3, Lisboa, pp. 47 – 58.
 - Paralta, E. & Francés, A. (2000a) - Avaliação da vulnerabilidade à poluição DRASTIC e cartografia de risco do aquífero gabro-diorítico da região de Beja. 5º Congresso da Água, Lisboa, 25 a 29 de Setembro de 2000, 15 pp.

- Paralta, E. & Francés, A. (2000b) - Caracterização hidrogeológica e avaliação da vulnerabilidade à poluição do complexo gabro-diorítico de Serpa-Brinches (sector oriental do sistema aquífero dos Gabros de Beja). *GeoNovas*, nº14, pp 27-35, Porto.
- Paralta, E., Stigter, T. Y. & Salgueiro, A. R. (2000c) - Caracterização hidroquímica do complexo gabro-diorítico da região de Beja e modelação hidrogeoquímica PHREEQC da composição da água sob influência climática. 5º Congresso da Água, Lisboa, 25 a 29 de Setembro de 2000, 15 pp.
- Paralta, E., Oliveira, M. M., Batista, S. B., Francés, A., Ribeiro, L. F. & Cerejeira, M. J. (2001) – Aplicação de SIG na Avaliação da Vulnerabilidade Aquífera e Cartografia da Contaminação Agrícola por Pesticidas e Nitratos na Região do Ribatejo. Seminário “A Hidroinformática em Portugal”, LNEC, 15-16 de Novembro de 2001, 16 pp.
- Paralta, E. & Ribeiro, L. (2001) - Stochastic modelling and probability risk maps of nitrate pollution in the vicinities of Beja (Alentejo, south Portugal). 3rd International Conference on Future Groundwater Resources at Risk, Unesco, Lisbon, 11 pp.
- Paralta, E.; Francés, A.; Marques da Costa; Sarmiento P. & Ribeiro, L. (2002) – Estudos Hidrogeológicos e Redes de Monitorização do Bloco de Rega de Canhestros (Alentejo) no Contexto das Preocupações Agroambientais e da Directiva Quadro da Água. Publicações do III Congresso Ibérico sobre Gestión y Planificación del Agua, Sevilha, 13-17 de Novembro de 2002, 8 pp.
- Paralta, E.; Oliveira, M.; Lubczynski, M. & Ribeiro, L. (2003) – Avaliação da recarga do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja segundo critérios múltiplos – disponibilidades hídricas e implicações agro-ambientais. Publicações do VI Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (SILUSBA), Vol. 2. Cabo-Verde, Praia, 10 a 13 de Novembro de 2003, 501-516 pp.
- Paralta, E. & Ribeiro, L. (2003) - Monitorização e Modelação Estocástica da Contaminação por Nitratos do Aquífero Gabro-diorítico na Região de Beja – Resultados, Conclusões e Recomendações. Publicações do Seminário sobre Águas Subterrâneas. APRH/ LNEC, Lisboa, 27-28 de Fevereiro de 2003, Lisboa, 30 pp.
- Paralta, E., Francés, A. & Ribeiro, L. (2005) – Avaliação da Vulnerabilidade do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja e Análise Crítica das Redes de Monitorização no Contexto da Directiva Quadro da Água. Actas/CD do VII Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (SILUSBA), Évora, 30 de Maio a 2 de Junho de 2005, 16 pp.
- Paralta, E.; Fernandes, R.; Carreira, P & Ribeiro, L. (2006a) – Utilização de Isótopos de Azoto na Avaliação e Caracterização do Impacte da Agricultura na Qualidade da Água Subterrânea – Resultados preliminares do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja. Actas/CD do 8º Congresso da Água, Figueira da Foz, 13-17 de Março de 2006, 14 pp.
- Paralta, E.; Francés, A. & Ribeiro, L. (2006b) - Modelação da recarga do aquífero livre miocénico da Bacia de Alvalade e implicações ao nível da contaminação agrícola (um caso de estudo na Infra-estrutura 12 – Bloco de Rega de Canhestros/Ferreira do Alentejo). Actas/CD do 5º Congresso Ibérico – Gestão e Planeamento da Água. Faro, 4-8 de Dezembro de 2006, 12 pp.
- Paralta, E.; Carreira, P & Ribeiro, L. (2007) – Assessing Agriculture Pollution in the Beja Aquifer Using Nitrogen Isotopes (South Portugal). International Symposium on Advances

in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management (IHS-2007), 21-25 May 2007, Vienna, Austria.

- Paralta, E.; Carreira, P. & Ribeiro, L. (2008a) – Utilização de isótopos ambientais e isótopos de azoto na avaliação do impacte da agricultura na qualidade da água subterrânea do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja. Actas/CD do 9º Congresso da Água, Cascais, 2 a 4 de Abril de 2008, 15 pp.
- Paralta, E.; Francés, A. & Ribeiro, L. (2008b) – Modelação da recarga do aquífero livre miocénico da Bacia de Alvalade e do sistema aquífero dos Gabros de Beja. Actas/CD do 9º Congresso da Água, Cascais, 2 a 4 de Abril de 2008, 12 pp.
- Parkhurst, D. L. (1995) - User`s Guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations. Water- Res. Inv. Report, 95-4227, 143 pp.
- Pekny, V. & Skorepova, I. (1999) - Impact on diffuse agricultural pollution sources on groundwater quality in the Czech Republic. Hydrogéologie (2), pp. 71-77.
- Pereira, T. (2003) - Impacte da utilização de pesticidas em ecossistemas orizícolas sobre a qualidade de águas superficiais. Diss. Doutoramento Eng. Agronómica, ISA, UTL, Lisboa, 394p.
- Picardie, A.d.l. (1999) - L'eau souterraine. Les cahiers de l'Agence de l'eau Artois Picardie, Douai, 43 pp.
- Pimentel, N. L. & Brum da Silveira, A. P. (1991) - Paleogénico e caliços no Baixo-Alentejo Ocidental - caracterização e distinção. Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. da Univ. de Coimbra, nº 112, Parte B (1991), pp. 413-426.
- Pio, S.; West, C. A. & Henriques, A. G. (2000) – Protecção das águas de superfície contra a poluição por substâncias perigosas no âmbito da Directiva Quadro da Água. 5º Congresso da Água, Lisboa, 25 a 29 de Setembro de 2000, 16 pp.
- Portaria n.º 563/95, de 12 de Junho (1995) - Estabelece normas de homologação, autorização, colocação no mercado, utilização, controlo e fiscalização de produtos fitofarmacêuticos. Diário da República I Série-B, n.º 135 de 12/06/1995: 3790-3798.
- Portaria n.º 65/97, de 28 de Janeiro (1997) - Aprova o Regulamento dos Métodos de Protecção das Culturas. Diário da República I Série, n.º 23 de 28/01/1997: 479-481.
- Portaria n.º 1037/97, de 1 de Outubro (1997) - Aprova a lista e a carta que identificam as águas e áreas a que alude o n.º 1 do artigo 4º do Decreto-Lei n.º 235/97, de 3 de Setembro. Diário da República I Série-B, n.º 227 de 01/10/1997: 5380.
- Portaria n.º 546/98, de 18 de Agosto (1998) - Aprova o programa de acção para a zona vulnerável n.º 1, constituída pelo aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde. Diário da República I Série-B, n.º 189 de 18/08/1998: 4080-4082.
- Portaria n.º 622/98, de 28 de Agosto (1998) - Aprova o programa de acção para a zona vulnerável n.º 2, constituída pelo aquífero quaternário de Aveiro. Diário da República I Série-B, n.º 198 de 28/08/1998: 4463-4464.
- Portaria n.º 683/98, de 1 de Setembro (1998) - Aprova o programa de acção para a zona vulnerável n.º 3, constituída pela área de protecção do aquífero miocénico e jurássico da campina de Faro. Diário da República I Série-B, n.º 201 de 01/09/1998:4549-4551.

- Portaria n.º 61/2001, de 30 de Janeiro (2001) - Aprova o regulamento de controlo e certificação dos géneros alimentícios derivados de produtos agrícolas obtidos através da prática da protecção integrada. Diário da República I Série, n.º 25 de 30/01/2001: 536-537.
- Portaria n.º 704/2001, de 11 de Julho (2001) - Aprova o programa de acção para a zona vulnerável n.º 3 -Área de protecção do aquífero miocénico e jurássico da campina de Faro. Revoga a Portaria n.º 683/98. de 1 de Setembro. Diário da República I Série-B, n.º 159 de 11/07/2001:4183-4186.
- Portaria n.º 705/2001, de 11 de Julho (2001) - Aprova o programa de acção para a zona vulnerável n.º 2 - Área de protecção do aquífero quaternário de Aveiro. Revoga a Portaria n.º 622/98, de 28 de Agosto. Diário da República I Série-B, n.º 159 de 11/07/2001: 4186-4190.
- Portaria n.º 706/2001, de 11 de Julho (2001) - Aprova o programa de acção para a zona vulnerável n.º 1 -Área de protecção do aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde. Revoga a Portaria n.º 546/98, de 18 de Agosto. Diário da República I Série-B, n.º 159 de 11/07/2001:4190-4193.
- Portaria n.º 1100/2004, de 3 Setembro (2004) – Aprova a lista das zonas vulneráveis e as cartas das zonas vulneráveis do território português e das regiões autónomas e revoga a Portaria n.º 258/2003, de 19 de Março. Diário da República I Série-B, n.º 208 de 03/09/2004.
- Portaria n.º 833/2005 de 16 de Setembro (2005) – Rectifica a delimitação da zona vulnerável n.º 1, Esposende-Vila do Conde e cria duas novas zonas vulneráveis para os aquíferos de Elvas-Vila Boim e Luz-Tavira. Diário da República I Série-B, n.º 179 de 16/09/2005.
- Portaria n.º 1433/2006, de 27 de Dezembro (2006) – Rectifica a delimitação da zona vulnerável n.º 1, Esposende-Vila do Conde e alarga os limites da zona vulnerável n.º5 do Tejo. Diário da República I Série, n.º 247 de 27/12/2006:8568-8569.
- Portaria n.º 1366/2007, de 18 de Outubro (2007) – Rectifica a delimitação da zona vulnerável n.º 5 do Tejo constante do DL n.º 1433/2006, de 27 de Dezembro. Diário da República I Série, n.º 201 de 18/10/2007:7653-7654.
- Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro (2007) – Regulamenta o regime da utilização dos recursos hídricos e respectiva titularização. Diário da República I Série, n.º 217 de 12/11/2007: 8372-8382.
- Portaria n.º 702/2009 de 6 de Julho (2009) – Estabelece os termos da delimitação dos perímetros de protecção das captações destinadas ao abastecimento público de água para consumo humano, bem como os respectivos condicionamentos. Diário da República I Série, n.º 128 de 06/07/2009: 4318.
- Postma D.C., Bolsen H., Kristiansen H. & Larsen F. (1991) - Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer-water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resour. Res.* 27, 2027-2045.
- Pratt. P. F. & Jury, W. A. (1984) – Pollution of the Unsaturated Zone with Nitrate, in *Pollutants in Porous Media - The Unsaturated Zone Between Soil Surface and Groundwater*. Ecological Studies, 47. Springer-Verlag, Bet-Dagan, pp. 53-65.

-
- Quesada, C. (1992) - Evolución Tectónica, del Maciço Ibérico. In, Gutierrez-Marco, J.C., Saavedra, J. & Rábano, I. (Eds.) Paleozoico Inferior de Ibero-América. Coord. M. J Liso Rubio, Universidad de Extremadura, pp. 173-190.
 - Ramalho, E. C., Paralta, E. & Torres, L. (1999) – Electrical, nuclear and fluid column logging as a preliminary contribution to the hydrogeological characterisation of Serpa and Beja areas (Portugal). Actualidad de las Técnicas Geofísicas Aplicadas en Hidrogeología, Granada, 1999, pp. 279-285.
 - Ramolino, L. (1988) - Development of a Nitrate Pollution Index for Groundwater. Master of Environment Science Thesis, 1988, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, pp138-262.
 - Ramos, L.; Nuncio, T.; Borralho, M. E. & Vlachos, E. (1987) - Os Recursos Hídricos no Sul de Portugal - Primeiro Diagnóstico-Volume II, Comissão para o Levantamento e Acompanhamento da Gestão dos Recursos Hídricos no Alentejo e Algarve, SEARN, MPAT, 406 pp.
 - Rawls, W.J. e Brakensiek, D.I. (1989) - Estimation of soil water retention and hydraulic properties, in Morel-Seytoux, H.J. (ed.) "Unsaturated flow in hydrologic modeling". Fort Collins, USA. pp 275-300.
 - Reilly, T.E., Plummer, L.N., Phillips, P.J. & Busenberg, E. (1994) - The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify flow in a shallow aquifer. Water Resour. Res. 30, 421-433.
 - Reis, M.E. (1993) - Estudo Hidrogeológico das Formações do Lias-Dogger Situadas a Ocidente do Rio Arade (Algarve). Lisboa, Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada.
 - Revelle, R. & Suess, H.E. (1957) - Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades. Tellus 9, 18-27.
 - Ribeiro, A.; M.T. Antunes, M.P. Ferreira; R.B. Rocha; A.F. Soares; G. Zbyzewski; F.M. Almeida; D. Carvalho & J.M. Monteiro (1980) - Introduction à la géologie général du Portugal. Serv. Geol. de Portugal. Lisboa.
 - Ribeiro, L. (1991) - Caracterização Geoestatística de Sistemas Hidrogeológicos. Tese de Doutoramento em Engenharia de Minas. Universidade Técnica de Lisboa, IST, 415 p. Lisboa.
 - Ribeiro, L. (1994) - Geostatistical Simulation Applied to Groundwater Management' - 2nd European Conference on Advances in Water Resources Technology and Management, Proc. p. 473-477, Balkema Publishers, Lisboa, Portugal, 1994.
 - Ribeiro, L. (2000) - The Effect of an Heteogeneous Hydraulic Conductivity Field on the Spread of a Contaminant Plume in a Porous Aquifer: A Case Study in Portugal, in Sato & Iwasa (Eds)- Groundwater Updates, P.153-158, IAHR, Springer Verlag, 2000
 - Ribeiro L. (2000) - IS - um novo índice de susceptibilidade de aquíferos á contaminação agrícola. Nota interna, (não publicada), 12p., ERSHA-CVRM

- Ribeiro L. (2001) - Vulnerabilidade de Aquíferos e Medidas de Protecção das Águas Subterrâneas em Portugal Continental' in Actas do Seminário de Geotecnia Ambiental: Contaminação de Solos e de Águas Subterrâneas, 3-31, FEUP, Porto.
- Ribeiro, L. (2005) – Um novo índice de vulnerabilidade específico de aquíferos – formulação e aplicações. Publicações do VII Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (SILUSBA). Évora, 30 de Maio a 2 de Junho de 2005.
- Robertson W.D. & Cherry J.A. (1992) - Hydrogeology of an unconfined sand aquifer and its effect on the behavior of nitrogen from a large-flux septic system. Appl. Hydrogeol. 1. 33-43.
- Ryker, S.J. & Williamson, A.K. (1996) - Pesticides in public supply wells of Washington State. U.S. Geological Survey Fact Sheet 122-96.
- Samper, F. J. & Carrera, J. (1990) - Geoestadística: Aplicaciones a la Hidrología Subterránea. Centro de Interpretación de Métodos Numéricos. Barcelona, 484 pp.
- Santos, J. Quelhas dos (1991) - Fertilização. Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos. Publicações Europa-América, Lda., Mem Martins, 441p.
- Santos, F. D., Forbes, K., & Moita, R. (eds.). (2002) - Climate Change in Portugal. Scenarios, Impacts and Adaptation Measures - SIAM Project. Gradiva, Lisbon, Portugal pp. 456.
- Serra, E.; Paralta, E.; Nascimento, J. & Ribeiro, L. (2003) - Análise Comparativa de Dois Índices de Poluição Agrícola no Sistema Aquífero dos Gábros de Beja (Sector da Margem Esquerda do Rio Guadiana). Publicações das Jornadas Luso-Espanholas sobre Águas Subterrâneas no Sul da Península Ibérica. Faro, 23 a 27 de Junho de 2003, 11 pp.
- Siegel, D.L. & Jenkins, D.T. (1987) - Isotopic analysis of groundwater flow systems in a wet alluvial fan, southern Nepal. Isotope Techniques in Water Resources Development. IAEA, Vienna, 475-482.
- Silva-Fernandes, A. M.; Cerejeira, M. J.; Curto, M. & Centeno, M. (1999) – Avaliação do efeito poluente dos agroquímicos em águas subterrâneas do Ribatejo e Oeste. Relatório Final do Projecto PAMAF-IED nº 4024, ISA, 124 pp.
- Silva-Fernandes, A.M., Cerejeira, M.J., Curto, M.J.M & Centeno, M.S.L. (1999) - Avaliação do efeito poluente dos agroquímicos em águas subterrâneas do Ribatejo e Oeste. Relatório Final do Projecto PAMAF-IED n.º4024, SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 123p.
- Silva-Fernandes, A.M. (2002a) - Classificação química de produtos fitofarmacêuticos. 10ª actualização. SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 26p.
- Silva-Fernandes, A.M. (2002b) - Pesticidas e ambiente. Actas Seminário Agricultura e ambiente, ISA, Lisboa, 22 Março 2002, 17p.
- Silva-Fernandes/Coord. Projecto (2005) - Uso de pesticidas em arrozais numa perspectiva de agricultura sustentada. Rel. Final do Proj. AGRO-DE&D 24, ISA (DPPF/SAPI), UTL, Lisboa, 333p.
- Silva, M.O. (1984) - Hidrogeologia do Algarve Central. Lisboa, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Departamento de Geologia, Tese de Doutoramento.

-
- Silva, J. M. V. (1990) - Mecanismos de alteração em rochas eruptivas do Baixo Alentejo. Tese de Doutoramento. FCUL, Lisboa, 240 pp.
 - Silva, J.M. V. (1991) - Alteração de uma rocha gabróica do Baixo Alentejo. Memórias e Notícias, Publ. Museu Mineralógico e Geológico, nº 112, Parte B, Universidade de Coimbra, pp 373-382.
 - Simões, M.M. (1998) - Contribuição para o conhecimento hidrogeológico do Cenozóico na Bacia do Baixo Tejo. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Doutor em Geologia, na especialidade de Hidrogeologia, Vol. I, 270 pp.
 - Simões, M. (2000) - Nitratos nas águas subterrâneas no sistema aquífero cenozóico do Tejo. Actas 5º Congresso da Água, Culturgest, Lisboa, 25-29 Setembro 2000, 5p.
 - SNIRH (2003) - Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos (SNIRH), INAG. (<http://snirh.inag.pt/>)
 - S.R.O.A. (1965) - Carta de capacidade de uso dos solos de Portugal. Bases e normas adoptadas na sua elaboração (Região a sul do Tejo). Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Agricultura, Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário, 5ª Ed.
 - S.R.O.A. (1970) - Carta dos Solos de Portugal, I Volume: Classificação e Caracterização Morfológica dos Solos. Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Agricultura, Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário, Volume I, 6ª Ed.
 - S.R.O.A. (1971) - Carta dos Solos de Portugal. Classificação e Caracterização dos Solos de Portugal. II Volume: Dados Analíticos das Unidades Pedológicas. Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Agricultura, Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário, Volume II, 6ª Ed.
 - S.R.O.A. (1973) - Carta dos solos de Portugal. II Volume: classificação e caracterização morfológica dos solos. Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Agricultura, Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário, Volume II, 6ª Ed.
 - Stigter, T. (2005) - Integrated Analysis of Hydrogeochemistry and Assessment of Groundwater Contamination Induced by Agricultural Practices. Tese de Doutoramento. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 195 pp.
 - Stigter, T. Y., Van Ooijen, S. P., Post, V. E., Appelo, C. A., & Dill, A. C. (1998) - A hydrogeological and hydrochemical explanation of the groundwater composition under irrigated land in a Mediterranean environment, Algarve, Portugal. Journal of Hydrology, 208, pp. 262-279.
 - Stigter, T.Y & Almeida, P. (2002) - Análise da evolução da contaminação por nitratos nos aquíferos da Campina de Faro com base em cartas de risco. Actas 6º Congresso da Água, Centro de Congressos da Alfândega, Porto, 18-22 Março 2002, 15p.
 - Stigter T., Ribeiro L. & Carvalho Dill A. (2006) - Evaluation of an intrinsic and a specific vulnerability assessment method in comparison with groundwater salinisation and nitrate contamination levels in two agricultural regions in the south of Portugal. Hydrogeology Journal 14: 79.99.
 - Thornthwaite, C. W. (1948) - An approach toward a national classification of climate. Geogr. Review, 38 (1): 55-94.

-
- Tomlin, C. D. S. (2006) - The Pesticide Manual - Fourteenth Edition. British Crop Production Council, UK. 1349 pp.
 - Trautmann, N.M., Porter, K.S. & Wagenet, R.J. (1998) - Pesticides and Groundwater: A Guide for the Pesticide User. Cornell University.
 - Turc, L. (1955) - Le bilan d'eau des sols: relations entre les précipitations l'évaporation et l'écoulement. Ann. Agron.: 5-131.
 - Van der Lee & Gehrels, J. C. (1990) - Modelling Aquifer Recharge. Introduction to the Lumped Parameter Model EARTH. Hydrological Report, Free University of Amsterdam. The Netherlands, 1990, 30 pp.
 - Van Everdingen R.O. & Krouse H.R. (1985) The isotopic composition of sulphate generated by bacterial and abiological oxidatiun. Nature 315, 395-396.
 - Van Genuchten, M. T. (1980) - A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sei. Soc. Am. J., 44(5): 892-898.
 - Van Stempvoort; Evert L. & Wassenaar L. (1993) - Aquifer Vulnerability Index: A GIS compatible method for groundwater vulnerability mapping. Can Water Res J. 18/1: 25-37
 - Veiga da Cunha, L, Ribeiro, L., Oliveira, R., Nascimento, J., Monteiro, J. P, Nunes, L.. M. & Dill, A. C. (2006) - Recursos Hídricos, in Santos F.D. e Miranda P. (eds) (2006) - Alterações Climáticas em Portugal: Cenários, Impactos e Medidas de Adaptação, projecto SIAM II, cap.3, pp. 115-168, Gradiva, Lisboa, ISBN 989-616-081-3.
 - Vieira da Silva, A.M. (1985) - Estudo hidrogeológico das formações gabro-dioríticas da região de Beja. Relatório de Progresso. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
 - Vieira da Silva, A.M. (1991) - Hidrogeologia de uma Área do Sistema Aquífero Elvas-Vila Boim. Lisboa, Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada
 - Vighi, M. & Di Guardo, A. (1995) - Predictive approaches for the evaluation of pesticide exposure. In: M. Vighi & E. Funari (Ed.) - Pesticide risk in groundwater. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA: 73-100.
 - Vrba, J. & Zoporozec, A. (1994) - Guidebook on Mapping Groundwater Vulnerability. International Contributions to Hydrogeology, 16. Verlag Heinz Heise, Hannover, 131 pp.
 - Waldron, A.C. (1992) - Pesticides and Groundwater Contamination. The Ohio State University.
 - Waldron, A.C. (1997) - Pesticides and groundwater contamination. Ohio Cooperative Extension Service, The Ohio State University, Ohio, USA, Extension Bulletin 820,19p. (<http://ohioline.ag.ohio-sate.edu/b820/index.html>)
 - Wassenaar L. (1995) - Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ¹⁵N and ¹⁸O in NO₃. Appl. Geochem. 10, 391-405.
 - West, C. A.; Pio, S. & Henriques, A. G. (2000) – Estratégia de protecção e gestão das águas subterrâneas na Directiva Quadro da Água. 5º Congresso da Água, Lisboa, 25 a 29 de Setembro de 2000, 14 pp.

-
- Weyer, P. (2001) - Municipal drinking water nitrate level cancer risk in older women: The Iowa women's health study. *Epidemiology*, 12, 327 – 338 pp.
 - WFD-GW (2001) – Final Report “The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends and aggregation of monitoring results”. www.wfdgw.net. December 2001.
 - WHO (1998) - Guidelines for drinking-water quality. Addendum to Vol. 2. World Health Organization, Geneva, Switzerland http://www.who.int/water_sanitation_health/DGWQ/Summarytables)
 - Wilson G.B., Andrews J.N. & Bath A.H. (1994) - The nitrogen isotope composition of groundwater nitrates from the East Midlands Triassic Sandstone aquifer, England. *J. Hydrol.* 157, 35-46.
 - Wolfe, H. Amir & Patz, Jonathan A. (2002) - Reactive Nitrogen and Human Health: Acute and Long Term Implications, *Ambio*, Vol 31, Nº 2, March 2002, 120 – 125 pp.
 - Wolterink T.J., Williamson H.J., Jones D.C., Grimshaw T.W. & Holland W.F. (1979) - Identifying sources of subsurface nitrate pollution with stable nitrogen isotopes. US Environmental Protection Agency, EPA-600/4-79-050, 150 pp.
 - Yaron, B., Dagan, G. & Goldshmid, J. (1984) - Pollutants in Porous Media - The Unsaturated Zone Between Soil Surface and Groundwater. *Ecological Studies*, 47. Springer-Verlag, Bet-Dagan, 297 pp.
 - Yolanda Pedrosa Coord. (2002) – Carta de Fontes de Risco de Contaminação — Notícia Explicativa da Folha 1 da Carta Hidrogeológica de Portugal na escala 1: 200 000. Coord. M. Yolanda Pedrosa. Instituto Geológico e Mineiro. Lisboa, 1999.
 - Zuber, A. (1986) - Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (P. Fritz, J.-Ch. Fontes, Eds) Elsevier Amsterdam, 1-59.