



**Faculdade de Ciências e** Departamento de Ciências da Terra  
**Tecnologia da**  
**Universidade de Coimbra**  
**2007**

**Carlos Miguel Miraldo**  
**Ordens Castelo Branco**

**Estudo da contaminação do aquífero superior na**  
**região de Estarreja**



**Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade de  
Coimbra  
2007**

Departamento de Ciências da Terra

**Carlos Miguel Miraldo  
Ordens Castelo Branco**

**Estudo da contaminação do aquífero superior na  
região de Estarreja**

dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geociências – Ramo Ambiente e Ordenamento do Território, realizada sob a orientação científica do Doutor José Manuel Martins de Azevedo, Professor Associado do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, e da Doutora Maria Teresa Condesso de Melo, Professora convidada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e Investigadora do Instituto Superior Técnico

Apoio financeiro da União Europeia  
no âmbito do projecto BRIDGE  
(contracto nº 006538 SSPI 23 DEZ  
2004)

À minha Mãe

## **agradecimentos**

Durante a realização deste trabalho tive o privilégio de contar com a colaboração de várias pessoas e instituições que enriqueceram e tornaram possível este trabalho, e contribuíram para a minha evolução como hidrogeólogo e futuro investigador. Dalgumas destas relações resultaram laços de amizade fortes que certamente perdurarão. Assim, gostaria de expressar os meus agradecimentos a todos quantos participaram nesta etapa da minha formação pessoal, académica e profissional.

Agradeço ao orientador da tese, Professor Doutor José Manuel Martins Azevedo, pela confiança que sempre depositou em mim, por me ter apresentado e recomendado ao grupo de Hidrogeologia do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, onde iniciei a minha ligação profissional à Hidrogeologia, e pelo tempo dispendido com a revisão da tese. Agradeço à co-orientadora da tese, Professora Doutora Maria Teresa Condesso de Melo, pelo muito que aprendi como mestrando, como Hidrogeólogo, como futuro investigador e como pessoa. Agradeço-lhe também o interesse que sempre demonstrou na minha evolução a todos os níveis, e os horizontes que me abriu, tanto para a qualidade deste trabalho como para o meu futuro profissional. Agradeço-lhe finalmente o esforço pessoal e profissional que despendeu na participação directa neste trabalho, desde a presença em parte dos trabalhos de campo, à revisão meticulosa de todos os capítulos, passando por um acompanhamento constante de todas as suas fases.

Agradeço ao Professor Doutor Manuel Augusto Marques da Silva, pela maneira como me recebeu no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, pelos ensinamentos de Hidrogeologia, pelo esclarecimento de dúvidas sobre a litoestratigrafia e Hidrogeologia da região de Estarreja e pela revisão dos três primeiros capítulos da tese.

Agradeço à Clara Sena, colega de gabinete e de trabalho de campo ao longo de mais de um ano, pelo ambiente sempre agradável que partilhámos, pela aprendizagem que fizemos juntos e pela disponibilidade demonstrada para colaborar neste trabalho.

Agradeço ao Eng.º Carlos Grangeia, Técnico Superior e responsável pelo Laboratório de Geofísica Aplicada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, pela colaboração em dezenas de dias de trabalho de campo, pelos ensinamentos de Geofísica, pelas sugestões e recomendações e pela aprendizagem que fizemos juntos de softwares como ArcGis e RockWorks.

Agradeço ao Eng.º Duarte Esmeraldo, antigo director da QUIMIGAL e antigo responsável pelo projecto ERASE, pelos esclarecimentos sobre processos industriais e práticas passadas de rejeição de efluentes do Complexo Químico de Estarreja.

Agradeço ao Eng.º Diogo Almeida Santos, actual responsável pelo projecto ERASE, por ter permitido que usássemos os piezómetros deste projecto para a campanha de amostragem de água subterrânea.

Agradeço ao Instituto Geográfico do Exército por ter facultado o modelo digital de terreno da zona de estudo.

Agradeço ao Centro de Geofísica da Universidade de Coimbra pela contribuição para a impressão e encadernação desta tese.

Agradeço aos meus colegas bolseiros, aos funcionários e aos Professores do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, pela maneira acolhedora como me receberam, pela colaboração e pelo interesse demonstrado no meu trabalho.

Agradeço ao Sr. Manuel Pires pela ajuda incansável e preciosa na procura de furos para a campanha de amostragem de água subterrânea e pelos esclarecimentos sobre a contaminação da água subterrânea na zona de Estarreja. Agradeço igualmente a todos os proprietários de furos que amavelmente permitiram que os usássemos para a referida campanha.

Agradeço aos meus colegas do Departamento de Hidrogeologia do INETI pelas sugestões bibliográficas, pelo interesse demonstrado no trabalho e por terem compreendido a minha ausência para a fase final de escrita da tese.

Agradeço à minha família, aos meus amigos e aos meus companheiros da equipa de Rugby da Associação Académica de Coimbra, por me terem trazido até aqui.

Agradeço à Sara, a quem devo e com quem partilhei os momentos mais agradáveis e mais importantes desta fase da minha vida.



## palavras-chave

Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro; Complexo Químico de Estarreja; prospecção electromagnética; hidrogeoquímica; contaminação; vulnerabilidade; atenuação.

## resumo

Foi conduzido um estudo detalhado da qualidade da água subterrânea na zona do Complexo Químico de Estarreja (CQE) (NW Portugal), local com um passado de contaminação de água subterrânea, de água superficial e de solos. Durante décadas foram depositados resíduos sólidos e lançados efluentes líquidos no local sem qualquer tipo de tratamento para remover potenciais poluentes (metais, compostos orgânicos, etc.). A agricultura e a pecuária contribuem igualmente para a degradação da qualidade da água e do solo na região.

O CQE localiza-se numa área adjacente a uma lagoa costeira - Ria de Aveiro - que é considerada uma das zonas húmidas mais importantes de Portugal. Este complexo situa-se sobre um sistema aquífero arenoso bastante permeável (Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro), com unidades não confinadas e semi-confinadas, que apresentam uma vulnerabilidade elevada a episódios de contaminação. A área de estudo, adjacente ao complexo, é atravessada por várias valas com conexão hidráulica ao aquífero superior. Uma das valas descarrega para uma zona húmida (lagoa de Veiros) que geralmente seca durante o Verão.

A recarga do sistema aquífero é bastante elevada, entre 400 e 700 mm/ano, sendo feita essencialmente pela infiltração da água da chuva; a descarga natural processa-se para as valas, a lagoa e a Ria de Aveiro, enquanto que a descarga induzida é feita para a irrigação.

O modelo litoestratigráfico tridimensional efectuado com base na informação de 56 sondagens mecânicas permitiu definir uma sequência de sete camadas arenosas e/ou lodosas e integrá-las em duas unidades hidrogeológicas distintas.

Foi conduzida uma campanha de prospecção electromagnética, utilizando o equipamento Geonics EM34-3, para definir bi e tridimensionalmente a morfologia e a extensão da pluma de contaminação. A condutividade eléctrica aparente (CEa) provou ser um bom indicador de contaminação, contribuindo para a definição de uma pluma de contaminação com dois núcleos principais: um junto a um aterro não confinado nas imediações do CQE; e outra, menos profunda, originada pela descarga de efluentes líquidos directamente numa vala que desagua na lagoa de Veiros. A CEa da região foi estimada em <5 mS/m, atingindo 260 mS/m nas zonas mais contaminadas. A forma da pluma de contaminação é influenciada pela direcção do fluxo subterrâneo e pela direcção das valas, parecendo a lagoa de Veiros ter um papel atenuador da contaminação.

Os resultados da campanha de prospecção electromagnética foram utilizados para a preparação de uma campanha de amostragem de água subterrânea, com vista à caracterização físico-química da contaminação do aquífero superior. Foram recolhidas 34 amostras de água para análise de parâmetros físico-químicos e de elementos maiores, menores e traço; 20 amostras pré-seleccionadas foram recolhidas para análise de compostos orgânicos. Os resultados mostram valores de condutividade eléctrica (CE) que condizem com os valores obtidos na campanha de prospecção electromagnética. As zonas mais contaminadas caracterizam-se por expressar:  $CE > 20\,000\ \mu S/cm$ ; valores de pH muito baixos (<5) ou muito altos (>10);  $[Cl] > 10\,000\ mg/L$ ;  $[NO_3] > 100\ mg/L$ ;  $[SO_4] > 2\,000\ mg/L$ ; e concentrações elevadas de metais pesados. Detectaram-se ainda vestígios de compostos orgânicos (tetracloroeto de carbono, benzeno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenzeno, anilina e cloreto de vinilo, entre outros) em várias amostras.

Os dados geofísicos e hidroquímicos confirmam a vulnerabilidade do aquífero à contaminação originada pelas várias actividades humanas. A interacção água superficial – água subterrânea representa um duplo papel na área de estudo: por um lado contribui para a contaminação através da infiltração de contaminantes sobretudo pelo leito das valas; por outro, a contaminação é atenuada quando ocorre descarga para a lagoa de Veiros.

## keywords

Aveiro Quaternary Groundwater Body; Estarreja Chemical Complex; electromagnetic survey; hydrogeochemistry; contamination; vulnerability; attenuation.

## abstract

A detailed study of groundwater quality was carried out around the Estarreja Chemical Complex (CQE) (NW Portugal), which has a long history of soil, surface water and groundwater contamination. For decades, solid waste and liquid effluents were released and deposited from operating factories without any treatment to remove pollutants (metals, organic compounds, etc). Agriculture and livestock (cattle) activities around the complex also contribute to further soil and groundwater contamination.

The CQE is located in an area adjacent to a shallow coastal lagoon - Ria de Aveiro - which is regarded as one of the most important humid areas in Portugal. It also overlies a shallow unconfined or semi-confined highly permeable groundwater body (Aveiro Quaternary Groundwater Body), which presents significant vulnerability to contamination episodes. Small streams and/or canals cross the region and are in hydraulic connection with both the groundwater body and the coastal lagoon. One of the streams discharges to a small wetland (Veiros lagoon) that usually dries during the summer months. Recharge to the groundwater body is high (400 to 700 mm/yr), essentially by direct infiltration of rainfall. The groundwater body discharges by leakage to streams and/or canals, to the small lagoon and to the Ria de Aveiro, and by pumpage from wells and boreholes.

A 3-D lithostratigraphic model of the study region was prepared based on the information provided by 56 geological logs, and allowed for the definition of a sequence of seven layers of sand and mud and to integrate them into two different hydrogeological units.

An electromagnetic survey using Geonics equipment EM34-3 was carried out to define the extension of the contaminant plume in 2-D and 3-D. Apparent electrical conductivity (ECa) proved to be a good indicator of groundwater contamination contributing to the definition of one contaminant plume with two different hotspots: one near a non-confined (unsealed) landfill and near the CQE; and, another, shallower, originated from a pipeline that discharged liquid effluents into a stream that runs into the small lagoon/wetland. The background ECa level of the region was estimated to be <5 mS/m, but in some of the contaminated areas the ECa reached 260 mS/m. The shape of the contaminant plume follows the groundwater flow pattern and is influenced by the seepage from the streams and/or canals; the small lagoon/wetland seems to have an attenuation effect on groundwater contamination.

The electromagnetic survey results were also used to prepare a groundwater sampling campaign to characterize the groundwater contamination in the shallow aquifer. 34 water samples were collected for the determination of physical-chemical parameters and for major, minor and trace element analysis; 20 pre-selected samples were analysed for several organic compounds. The results show groundwater electrical conductivity (EC) levels that compare well with the electromagnetic survey data. The most contaminated sites are characterised by: EC > 20000  $\mu$ S/cm; pH presents either very low values (<5) or very high (>10); [Cl] reaches values of 10 000 mg/l; [NO<sub>3</sub>] > 100 mg/l; [SO<sub>4</sub>] > 2 000 mg/l; and, a clear enrichment in some heavy metals. Traces of organic compounds were detected in several boreholes (benzene, aniline, vinyl chloride, carbon tetrachloride, trichloroethene, tetrachloroethene and chlorobenzene, among others).

Both the geochemical and geophysical results confirm the vulnerability of the aquifer to contamination by the different human activities developed in the studied region. Surface water - groundwater interaction plays a double role in the study area: contributing to groundwater contamination through the seepage of contaminant effluents through the beds of streams and/or canals; on the other hand, groundwater contamination is attenuated when it discharges into the Veiros lagoon.

# Índice

## Capítulo 1

1.	Introdução .....	1
1.1	Enquadramento .....	2
1.2	Objectivos .....	4
1.3	Trabalhos realizados .....	4
1.4	Metodologia .....	5
1.5	Histórico das actividades poluentes e das medidas de remediação .....	7
1.5.1	Actividades industriais e riscos de contaminação .....	7
1.5.2	Projectos de minimização da contaminação .....	10

## Capítulo 2

2.	Geologia .....	11
2.1	Enquadramento geológico .....	11
2.1.1	Holocénico .....	12
2.1.2	Plio-plistocénico .....	12
2.1.3	Substrato .....	13
2.1.4	Evolução geológica .....	15
2.2	Perfis litoestratigráficos .....	15
2.2.1	Perfil litoestratigráfico 1 .....	19
2.2.2	Perfil litoestratigráfico 2 .....	20
2.2.3	Perfil litoestratigráfico 3 .....	20
2.2.4	Perfil litoestratigráfico 4 .....	21
2.2.5	Perfil litoestratigráfico 5 .....	22
2.2.6	Perfil litoestratigráfico 6 .....	22
2.2.7	Perfil litoestratigráfico 7 .....	23
2.3	Conclusões .....	24

## Capítulo 3

3.	Hidrogeologia .....	27
3.1	Unidades aquíferas e unidades confinantes .....	27
3.2	Propriedades hidráulicas .....	28
3.3	Piezometria .....	30
3.4	Recarga do sistema aquífero .....	33
3.4.1	Método de Penman-Grindley .....	33
3.4.2	Método de variação do nível piezométrico .....	38
3.4.3	Método do balanço de massa de cloretos na zona saturada .....	40
3.4.4	Conclusões .....	41
3.5	Descarga do sistema aquífero .....	42
3.6	Conclusões .....	42

## **Capítulo 4**

4.	Prospecção geofísica .....	45
4.1	Fundamentos teóricos do método electromagnético .....	47
4.2	Metodologia .....	49
4.3	Área de prospecção .....	52
4.4	Processamento de dados .....	54
4.4.1	Eliminação da medida V40 .....	54
4.4.2	Filtragem de dados .....	55
4.5	Resultados .....	58
4.5.1	Mapas de condutividade .....	58
4.5.2	Perfis 2D .....	66
4.5.3	Bloco 3d .....	75
4.6	Conclusões .....	79

## **Capítulo 5**

5.	Hidrogeoquímica .....	81
5.1	Amostragem e métodos analíticos .....	81
5.2	Evolução hidrogeoquímica da água subterrânea .....	84
5.2.1	Composição natural do aquífero superior .....	95
5.3	Identificação dos processos modificadores da qualidade da água subterrânea .....	100
5.3.1	Zona a Noroeste do CQE .....	101
5.3.2	Zona a Sudoeste do CQE – próxima .....	104
5.3.3	Zona a Sudoeste do CQE – vala do Canedo e lagoa de Veiros .....	113
5.3.4	Zona a Sul do CQE – vala de S. Filipe .....	121
5.3.5	Zona a Sudoeste do CQE – afastada .....	124
5.4	Análise comparativa dos dados de hidroquímica com os dados de geofísica .....	127
5.5	Contaminação por compostos orgânicos .....	131
5.6	Conclusões .....	133

## **Capítulo 6**

6.	Conclusões .....	137
----	------------------	-----

## **Capítulo 7**

7.	Bibliografia .....	145
	Anexos .....	151

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Localização do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) .....	2
Figura 1.2 – Enquadramento geográfico da área de estudo .....	3
Figura 2.1 – Geologia da zona enquadrante da área de estudo (a informação geológica foi digitalizada a partir da Carta Geológica de Portugal, folha nº 13 – C - Ovar (escala 1:50000) .....	11
Figura 2.2 – Areias de duna na área de estudo, imediatamente a Oeste do CQE .....	12
Figura 2.3 – Terraço localizado imediatamente a Sudeste da área de estudo .....	13
Figura 2.4 – Afloramento cretácico situado imediatamente a Sudeste da área de estudo .....	14
Figura 2.5 – Xistos aflorantes imediatamente a Sudeste da área de estudo podendo identificar-se claramente a xistosidade vertical .....	14
Figura 2.6 – Bloco diagrama da litoestratigrafia da área de estudo (exagero vertical de 10 vezes) .....	17
Figura 2.7 – Localização das sondagens e dos perfis litoestratigráficos .....	18
Figura 2.8 – Perfil litoestratigráfico 1 com direcção NW-SE (escala vertical exagerada 10x) .....	19
Figura 2.9 – Perfil litoestratigráfico 2 com direcção W-E (escala vertical exagerada 10x) .....	20
Figura 2.10 – Perfil litoestratigráfico 3 com direcção W-E (escala vertical exagerada 10x) .....	21
Figura 2.11 – Perfil litoestratigráfico 4 com direcção W-E (escala vertical exagerada 10x) .....	21
Figura 2.12 – Perfil litoestratigráfico 5 com direcção N-S (escala vertical exagerada 10x) .....	22
Figura 2.13 – Perfil litoestratigráfico 6 com direcção N-S (escala vertical exagerada 10x) .....	22
Figura 2.14 – Perfil litoestratigráfico 7 com direcção N-S (escala vertical exagerada 10x) .....	23
Figura 2.15 – Representação dos perfis litoestratigráficos interpretativos da heterogeneidade vertical da zona de estudo (realizados a partir da interpretação de dados geológicos de sondagens mecânicas (escala vertical ampliada 10x) .....	24
Figura 3.1 – Bloco diagrama do SAQA na zona de estudo (escala vertical exagerada 10x) .....	28
Figura 3.2 – Mapa piezométrico da zona envolvente à área de estudo .....	31
Figura 3.3 - Balanço hidrológico sequencial (ano médio de 1980 a 2005) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro .....	36
Figura 3.4 - Balanço hidrológico sequencial (ano hidrológico 2005/2006) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro .....	37
Figura 3.5 - Balanço hidrológico sequencial utilizando valores de ETP calculados através do método de Thornthwaite para a estação de Estarreja .....	38

Figura 3.6 – Método utilizado para calcular a subida do nível piezométrico em resposta à precipitação.....	40
Figura 4.1 – Esquema de desenvolvimento do método electromagnético com indicação da posição das bobinas transmissora e receptora, bem como dos campos electromagnéticos e correntes eddy geradas (adaptado de Arcone, 1981 em NGA, 2000) .....	48
Figura 4.2 – Valores de condutividade eléctrica para vários tipos de rocha e outros terrenos (Figueiredo, 2006).....	49
Figura 4.3 – Localização dos perfis electromagnéticos realizados na área de estudo .	53
Figura 4.4 – Análise gráfica comparativa das medidas V40 e H20 do perfil F .....	55
Figura 4.5 – Dados do perfil H, medidas V20 e H20, não filtrados e após aplicação dos diferentes filtros.....	57
Figura 4.6 – Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida V20 – dados não filtrados.....	62
Figura 4.7 - Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida V20 – dados filtrados.....	63
Figura 4.8 - Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida H20 – dados filtrados.....	64
Figura 4.9 - Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida H40 – dados filtrados.....	65
Figura 4.10 – Perfis 2D de condutividade eléctrica aparente.....	74
Figura 4.11 – Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 0 e 20 mS/m .....	75
Figura 4.12 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 20 e 204 mS/m.....	76
Figura 4.13 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 80 e 204 mS/m.....	77
Figura 4.14 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 110 e 204 mS/m .....	77
Figura 4.15 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 67 e 204 mS/m, evidenciando uma possível ligação entre os dois núcleos de contaminação .....	78
Figura 4.16 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 67 e 204 mS/m, evidenciando o pormenor da evolução em profundidade da contaminação .....	79
Figura 5.1 – Localização dos pontos de amostragem.....	82
Figura 5.2 – Diagrama de Piper onde se representam as amostras colhidas neste estudo .....	85
Figura 5.3 – Distribuição espacial dos valores de CE .....	86
Figura 5.4 - Distribuição espacial dos valores de pH .....	86
Figura 5.5 - Distribuição espacial dos valores de Eh.....	87
Figura 5.6 - Distribuição espacial dos teores de cloretos.....	87
Figura 5.7 - Distribuição espacial dos teores de sódio .....	88
Figura 5.8 - Distribuição espacial dos teores de sulfatos.....	88
Figura 5.9 - Distribuição espacial dos teores de potássio .....	89

Figura 5.10 - Distribuição espacial dos teores de cálcio .....	89
Figura 5.11 - Distribuição espacial dos teores de magnésio.....	90
Figura 5.12 - Distribuição espacial dos teores de alumínio .....	90
Figura 5.13 - Distribuição espacial dos teores de arsénico .....	91
Figura 5.14 - Distribuição espacial dos teores de cobre .....	91
Figura 5.15 - Distribuição espacial dos teores de ferro .....	92
Figura 5.16 - Distribuição espacial dos teores de manganês.....	92
Figura 5.17 - Distribuição espacial dos teores de lítio.....	93
Figura 5.18 - Distribuição espacial dos teores de zinco.....	93
Figura 5.19 - Distribuição espacial dos teores de mercúrio.....	94
Figura 5.20 - Distribuição espacial dos teores de nitratos .....	94
Figura 5.21 – Relações molares entre alguns elementos nas amostras recolhidas e na água da chuva de Aveiro .....	97
Figura 5.22 – Concentrações de elementos menores e traço; para cada elemento é indicado: o mínimo, o percentil 25, o percentil 75, o máximo e os outliers da amostragem. A linha azul indica o limite de detecção; a linha verde clara indica as concentrações da amostra 22; a linha laranja indica as concentrações da amostra 5; e as linhas verde escuras indicam as concentrações das amostras 26, 27 e 28.....	99
Figura 5.23 – Efeito da oxidação de pirite nos valores de pH e na concentração de algumas espécies químicas na área de estudo.....	103
Figura 5.24 – Evolução de alguns parâmetros e elementos químicos nas águas subterrâneas da zona a Sudoeste mais próxima do CQE .....	108
Figura 5.25 – Influência das condições redox na evolução das concentrações de alguns elementos químicos nas águas subterrâneas da zona a Sudoeste mais próxima do CQE .....	113
Figura 5.26 – Lagoa de Veiros num período com água e num período seco .....	116
Figura 5.27 – Formação de oxihidróxidos de ferro e/ou manganês à superfície do leito seco da lagoa de Veiros .....	118
Figura 5.28 – Esteiro de Estarreja.....	124
Figura 5.29 – Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida V20 (dados da campanha electromagnética) e de CE da água subterrânea.....	128
Figura 5.30 – Condutividade eléctrica aparente obtida através do método electromagnético (para as medidas V20, H20 e H40) e CE obtida por medição na água subterrânea, para cada amostra .....	130
Figura 5.31 – Distribuição espacial das concentrações dos principais compostos orgânicos identificados na água subterrânea .....	132

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Estatística dos valores de condutividade hidráulica (m/dia) obtidos em furos nas imediações ou no interior do CQE .....	30
Tabela 3.2 – Valores de $i$ e $V$ (m/ano) para diferentes zonas da área de estudo .....	32
Tabela 3.3 – Localização e algumas características das estações meteorológicas de Aveiro e de Estarreja .....	34
Tabela 3.4 – Balanço hidrológico sequencial (ano médio de 1980 a 2005) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro .....	35
Tabela 3.5 - Balanço hidrológico sequencial (ano hidrológico 2005/2006) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro .....	36
Tabela 3.6 - Balanço hidrológico sequencial utilizando valores de ETP calculados através do método de Thornthwaite para a estação de Estarreja .....	37
Tabela 3.7 – Valores de recarga do aquífero superior calculados através do método de Penman-Grindley .....	38
Tabela 3.8 - Valores de recarga anuais (mm) do aquífero superior calculados através do método do balanço de massa de cloretos .....	41
Tabela 3.9 – Valores de recarga do aquífero superior calculados através dos vários métodos e utilizando diferentes valores de precipitação .....	42
Tabela 4.1 – Profundidades de investigação teóricas atingidas neste estudo (adaptado de Ogilvy <i>et al.</i> , 1991) .....	50
Tabela 4.2 – Estatística da variação entre os resultados obtidos com as medidas H2O e V40 do perfil F .....	54
Tabela 4.3 – Parâmetros estatísticos das percentagens de variação dos valores obtidos com os três diferentes filtros, em relação aos valores originais. ....	56
Tabela 5.1 – Composição da água da chuva na região de Aveiro (mg/L) .....	95



## Índice de Equações

Eq. 3.1 .....	30
Eq. 3.2 .....	32
Eq. 3.3 .....	34
Eq. 3.4 .....	34
Eq. 3.5 .....	39
Eq. 3.6 .....	40
Eq. 4.1 .....	47
Eq. 4.2 .....	49
Eq. 5.1 .....	102

## **1. Introdução**

Cerca de 60 a 70% das necessidades de água para uso industrial, doméstico e agrícola em Portugal, e na União Europeia, são garantidas actualmente mediante a exploração de recursos de água subterrânea. Estima-se que na região do Vouga Litoral essa percentagem possa ser ainda superior. A preservação da qualidade e a utilização sustentável destes recursos é, simultaneamente, um dos principais problemas e desafios ambientais da actualidade, nomeadamente na região do Vouga Litoral.

Ao longo dos tempos, diversos tipos de contaminação têm contribuído para uma gradual deterioração da qualidade dos solos e águas subterrâneas associadas, muitas vezes sem que tenham existido acções legais efectivas para a sua protecção. Um número crescente de resíduos de fertilizantes, produtos fitossanitários, e de outros compostos inorgânicos e orgânicos tem vindo a ser detectado em massas de água subterrânea, nomeadamente no Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA), alterando a composição natural da água, limitando a sua utilização na irrigação e abastecimento público, e criando sérios problemas nos ecossistemas terrestres e aquáticos associados.

O reconhecimento da vulnerabilidade da qualidade dos recursos de água subterrânea e do seu impacto nos recursos de água superficial e ecossistemas associados levou à necessidade de o Parlamento Europeu aprovar um instrumento legal – a Directiva Água Subterrânea (DAS) (Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho), que assegurasse especificamente a protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração. A DAS reconhece que as águas subterrâneas constituem um recurso natural valioso que deve ser protegido, particularmente no que respeita à utilização destas águas consumo humano e pelos ecossistemas associados. Esta directiva tem como objectivos principais:

- estabelecer medidas específicas, previstas já nos números 1 e 2 do artigo 17º da Directiva 2000/60/CE, para impedir e controlar a poluição das águas subterrâneas, designadamente: critérios para a avaliação do bom estado químico das águas subterrâneas; e, critérios para a identificação e a 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;
- completar as medidas destinadas a prevenir ou limitar a introdução de poluentes nas águas subterrâneas já previstas na Directiva 2000/60/CE, visando prevenir a deterioração do estado de todas as massas de águas subterrâneas.

Neste contexto, o projecto BRIDGE (Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds) (contrato nº. 006538 SSPI 23DEZ2004), financiado pela Comissão Europeia, surgiu para apoiar com conhecimentos científicos actualizados e avaliações económicas sólidas a fase de negociação da Directiva da Água Subterrânea, antecipando necessidades científicas e tecnológicas. O projecto teve como objectivo estabelecer limiares de qualidade para a concentração de substâncias na água subterrânea. Foi no âmbito deste projecto que se enquadrou o presente estudo de investigação, uma vez que sendo uma zona de risco devido ao histórico de contaminações na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja, será necessário definir limiares de qualidade nesta zona no âmbito da futura implementação da Directiva da Água Subterrânea (2006/118/CE).

## 1.1 Enquadramento

O presente estudo foi realizado numa zona do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) com um longo historial de contaminações do solo e das massas de água, superficiais e subterrâneas. Este sistema aquífero, definido no âmbito da implementação da Directiva Quadro da Água como uma massa de água subterrânea em risco, fica situado quase integralmente na bacia hidrográfica do rio Vouga e tem uma área de cerca de 931 km<sup>2</sup> (Figura 1.1).

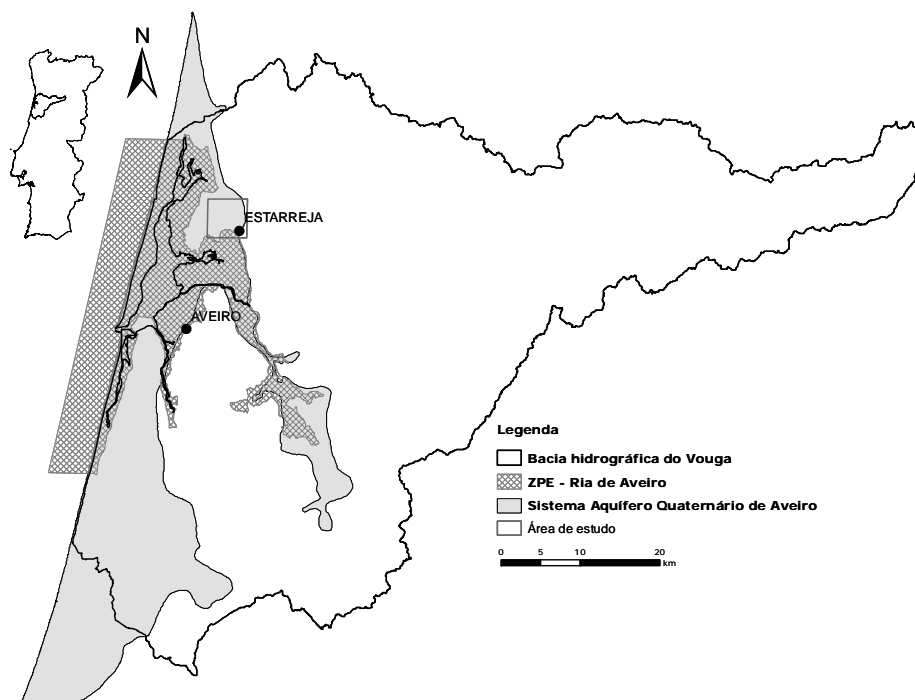


Figura 1.1 – Localização do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA).

A área de estudo está localizada na envolvente de um complexo químico situado a cerca de 1 km a Norte da cidade de Estarreja, conhecido como Complexo Químico de Estarreja (CQE). Abrange parte dos concelhos de Estarreja e da Murtosa e está representada integralmente na folha nº 163 da Carta Militar de Portugal (escala 1:25000) (Figura 1.2). Esta zona tem sido alvo de vários estudos ao longo dos tempos, sendo já conhecida por apresentar fortes índices de contaminação de água subterrânea, água superficial, solos, sedimentos de valas e do Esteiro de Estarreja. É uma zona particularmente vulnerável à contaminação devido à elevada permeabilidade das areias que a constituem, à reduzida espessura de zona não saturada, à topografia aplanada com declives muito suaves e às elevadas taxas de recarga de água subterrânea.

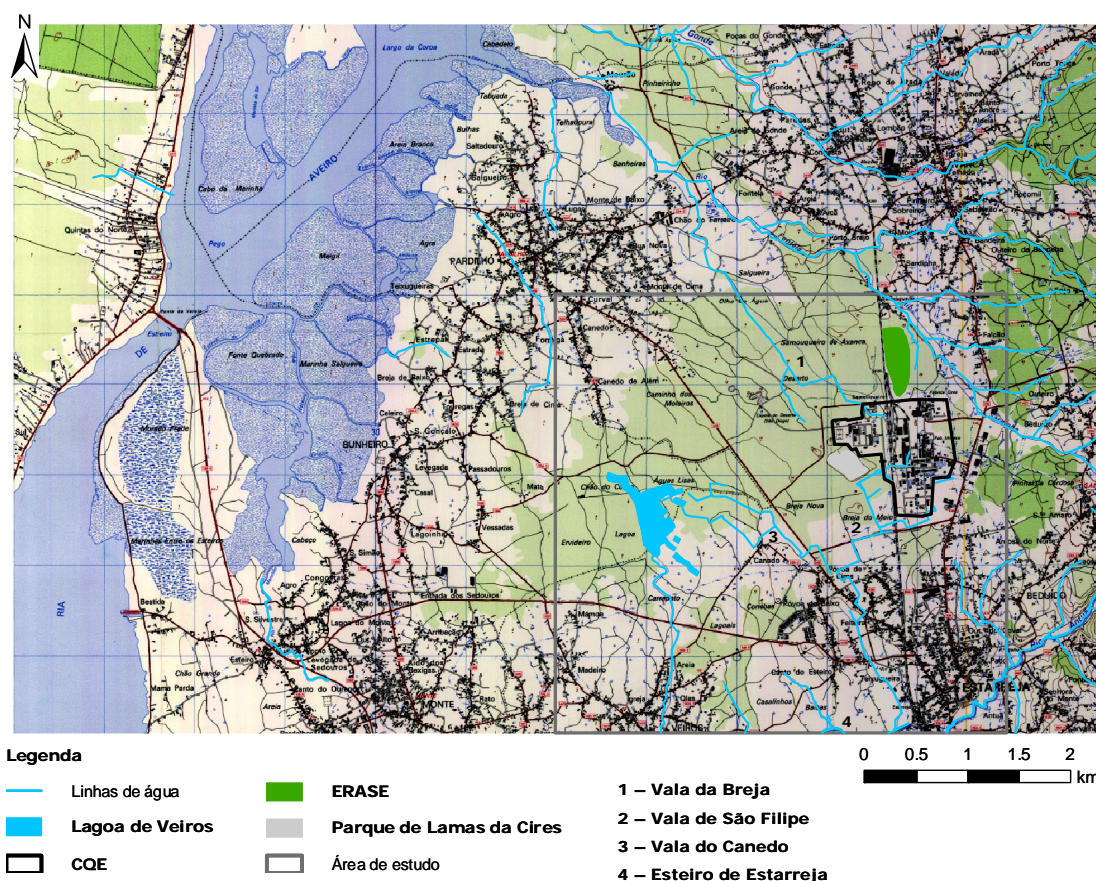


Figura 1.2 – Enquadramento geográfico da área de estudo.

A zona de estudo fica situada junto à Ria de Aveiro, uma zona húmida de grande importância a nível regional e nacional, tanto do ponto de vista ambiental como económico. A Ria de Aveiro é o habitat natural de várias espécies aquáticas e terrestres, serve de abrigo a mais de vinte mil aves aquáticas e está classificada como

Zona de Protecção Especial (ZPE) ao abrigo da Directiva Aves (PTZPE0004, Decreto-Lei nº 384-B/99 de 23 de Setembro).

## **1.2 Objectivos**

Este trabalho de investigação foi planeado e realizado tendo como principais objectivos:

- desenvolver um modelo litoestratigráfico tridimensional de pormenor para a área de estudo;
- desenvolver um modelo hidrogeológico conceptual da área de estudo;
- delimitar e caracterizar a(s) zona(s) anómala(s) associada à pluma de contaminação recorrendo à utilização de um método geofísico electromagnético (EM34-3);
- identificar os principais contaminantes das águas subterrâneas com base numa campanha de amostragem e análise físico-química de água subterrânea;
- caracterizar os processos de evolução dos contaminantes na água subterrânea e o respectivo impacto na qualidade da água, integrando informação litológica, hidrogeológica, geofísica, hidrogeoquímica e das próprias actividades contaminantes;
- fornecer uma ferramenta científica capaz de contribuir para uma melhor gestão e remediação desta área contaminada.

## **1.3 Trabalhos realizados**

O Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro tem sido alvo de vários estudos a nível geológico, hidrogeológico e de contaminação. Alguns estudos foram feitos à escala do sistema aquífero enquanto outros focaram-se em áreas mais pequenas, nomeadamente na zona envolvente ao CQE.

A nível de todo o sistema aquífero, os primeiros estudos hidrogeológicos são de Peixinho de Cristo (1985), Marques da Silva (1990) e Cunha *et al.* (1992). Ferreira (1995) publicou um estudo hidrogeológico da parte Norte do sistema aquífero. Almeida *et al.* (2002) fizeram uma síntese da informação existente sobre os sistemas aquíferos de Portugal Continental, onde se inclui o Sistema aquífero Quaternário de Aveiro. Condesso de Melo *et al.* (2002) apresentaram uma descrição detalhada da composição hidroquímica do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro com identificação dos principais processos geoquímicos. Condesso de Melo & Marques da Silva (2007) publicaram o primeiro estudo definindo os valores de background das águas do

sistema aquífero. Ordens *et al.* (2006, 2007) publicaram o primeiro estudo de análise custo-benefício de medidas com vista à melhoria da qualidade da água subterrânea no sistema aquífero. Condesso de Melo & Ordens (2006) propuseram limiares de qualidade para a concentração de determinadas substâncias que colocam em risco o bom estado químico da água subterrânea do sistema aquífero.

Na zona envolvente ao CQE foram publicados vários estudos, maioritariamente relacionados com contaminação. Moitinho d'Almeida & Zbyszewski (1947, 1949) publicaram estudos relacionados com a litoestratigrafia da zona. Ferreira da Silva (1989), Barradas (1992) e Taunt (2001) publicaram estudos de contaminação da água subterrânea da região. Leitão (1996) além do estudo de contaminação, propôs metodologias para a reabilitação do aquífero poluído. Oliveira (2005) publicou estudos de recarga de água subterrânea, que incluem também a zona envolvente ao CQE. O projecto ERASE (Empresa Regeneradora de Águas e Solos de Estarreja) (ERASE, 2000) levou a cabo um estudo de impacto ambiental da remoção e armazenamento de resíduos e sedimentos contaminados, onde foi caracterizada a situação natural da área bem como o passivo ambiental devido a décadas de actividade industrial.

O Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro foi ainda estudado no âmbito dos projectos europeus BASELINE e BRIDGE, coordenados em Portugal pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. O projecto BASELINE teve como objectivo definir valores de *background* para a concentração de substâncias na água subterrânea, enquanto que o projecto BRIDGE teve como objectivo estabelecer limiares de qualidade para a concentração de substâncias na água subterrânea. Tal como já foi referido foi no âmbito deste projecto que se enquadrou o presente estudo de investigação, uma vez que, devido ao histórico de contaminações na zona envolvente ao CQE, será necessário definir limiares de qualidade nesta zona no âmbito da futura implementação da Directiva da Água Subterrânea (2006/118/CE).

## 1.4 Metodologia

Para a realização deste estudo, começou por analisar-se detalhadamente a litoestratigrafia da zona. Para isso utilizaram-se dados de 56 sondagens mecânicas, que foram reinterpretados e integrados espacialmente para definir o modelo litoestratigráfico tridimensional da área de estudo. O modelo permitiu definir a geometria e as relações estruturais das várias unidades litológicas presentes na zona e, conseqüentemente, definir a geometria das unidades hidrogeológicas.

Foi efectuada uma campanha para inventariar os pontos de água e definir a piezometria numa zona alargada envolvente à área de estudo. Esta campanha teve como objectivo determinar a direcção, o sentido e os gradientes do fluxo da água subterrânea da região e avaliar qual a relação entre o fluxo subterrâneo e as massas de água superficial, nomeadamente a Ria de Aveiro, a lagoa de Veiros e as inúmeras valas que cruzam a zona de estudo. Durante esta campanha mediram-se ainda as condutividades eléctricas nos diversos pontos de água inventariados de forma a poder identificarem-se zonas de condutividade eléctrica elevada ( $>500 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) que pudessem indiciar contaminação da água subterrânea.

Efectuou-se também uma campanha de prospecção electromagnética (EM34-3) com o objectivo de delimitar tridimensionalmente a extensão da pluma de contaminação e determinar a respectiva intensidade.

Com base nos dados do modelo litoestratigráfico, nos dados piezométricos e de condutividade eléctrica, nos dados electromagnéticos e, ainda, considerando conhecimentos de trabalhos anteriores, foi efectuada uma campanha de amostragem de água. Nesta campanha foram recolhidas amostras de água em 33 furos de água subterrânea, uma amostra na lagoa de Veiros e outra no Esteiro de Estarreja. Os parâmetros medidos em campo foram pH, potencial redox, oxigénio dissolvido, temperatura, alcalinidade e condutividade eléctrica. As amostras recolhidas foram enviadas para laboratório onde foram analisados elementos maiores, menores e traço; em 20 amostras foram também analisados compostos orgânicos.

Os dados recolhidos ao longo das campanhas de campo, juntamente com os dados recolhidos na bibliografia existente, foram tratados com o seguinte software: RockWorks (Rockware Inc., 2004), Surfer 8 (Golden Software Inc., 2006), PHREEQC for Windows 2.11 (Parkhurst & Appelo, 2006), GPS TrackMaker (GTM 211 Format Technical Description), Grapher 4 (Golden Software Inc., 2006), AquaChem 5.0 (Waterloo Hydrogeologic, 2005) e ArcGis 9.1 (ESRI, 2006).

O software RockWorks (Rockware Inc., 2004) foi utilizado para: gerar um modelo litoestratigráfico tridimensional; efectuar perfis litoestratigráficos; e gerar um modelo tridimensional de condutividade eléctrica aparente, com dados da campanha de prospecção geofísica. O software Surfer 8 (Golden Software Inc., 2006) foi utilizado para gerar grelhas que permitiram obter: o mapa piezométrico; e os mapas de condutividade eléctrica aparente, com dados da campanha de prospecção geofísica; os perfis bidimensionais de condutividade eléctrica aparente, com dados da campanha de prospecção geofísica. O software PHREEQC for Windows 2.11 (Parkhurst & Appelo,

2006) foi utilizado para modelar os dados obtidos com a campanha de amostragem hidroquímica. O software GPS TrackMaker (GTM 211 Format Technical Description) foi utilizado para descarregar as localizações dos pontos de amostragem da campanha de prospecção geofísica e dos trilhos marcados, obtidas com o equipamento Garmin GPSMAP 76S. O software Grapher 4 (Golden Software Inc., 2006) foi utilizado para a projecção dos dados, obtidos e gerados ao longo deste estudo, em gráficos. O software AquaChem 5.0 (Waterloo Hydrogeologic, 2005) foi utilizado para projectar as amostras recolhidas na amostragem hidroquímica num diagrama de Piper. O software ArcGis 9.1 (ESRI, 2006) foi utilizado para integrar bi e tridimensionalmente a informação obtida e gerada, em ambiente SIG.

## **1.5 Histórico das actividades poluentes e das medidas de remediação**

### **1.5.1 Actividades industriais e riscos de contaminação**

A principal origem da contaminação das águas subterrâneas na área de estudo está em grande parte associada com a laboração no passado do COE, resultando muitas vezes dos próprios processos industriais e/ ou das descargas de resíduos sólidos e líquidos por parte das indústrias aí sedeadas (Leitão, 1996; ERASE, 2000; IDAD, 2000). Para além da contaminação de origem industrial também a agricultura, a agropecuária e a utilização de fossas sépticas para armazenamento de efluentes domésticos contribuem para a contaminação da água subterrânea na zona de estudo.

O COE é constituído actualmente pelas seguintes unidades industriais: Grupo CUF (que engloba as antigas unidades fabris da QUIMIGAL, UNITECA, Adubos de Portugal e AQP), CIRES, DOW Portugal (ex-Isopor) e Air Liquide (ex-Oxinorte). Junto ao COE existe também uma outra unidade fabril denominada Prozinco.

A indústria química teve o seu início em Estarreja na década de 30, quando aí foi instalada uma unidade de produção de cloro e soda pela empresa belga Sapec. Em 1941 foi fundada a empresa Amoníaco Português (depois QUIMIGAL, e actualmente CUF-QI), seguida da UNITECA em 1950 (actualmente CUF-QI), da CIRES em 1960 e da Isopor (actual Dow Portugal) em 1978. A Prozinco iniciou a sua actividade em 1978 sob a denominação de Alexandre, Matos & Silva, Lda.

Durante décadas foram depositados milhares de toneladas de resíduos sólidos directamente no solo e foram enviados milhares de metros cúbicos de efluentes contaminados através da vala de S. Filipe e da vala da Breja para a Ria de Aveiro. Barradas *et al.* (1991) refere ainda a existência de um efluente canalizado com origem



provável no COE e com descarga na vala do Canedo (vala que desagua na lagoa de Veiros).

Dado o risco de contaminação associado aos diversos processos industriais das empresas que fazem ou fizeram parte do COE, entendeu-se ser importante a apresentação de um resumo dos principais processos industriais e dos potenciais riscos de contaminação. Esta informação tem por base os trabalhos realizados por Leitão (1996), ERASE (2000) e IDAD (2000), donde foram obtidos os dados aqui utilizados:

- **Unidade industrial UNITECA (actual CUF-QI)**

A UNITECA fabricava produtos sódicos e clorados, nomeadamente cloro, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, hipoclorito de sódio e hidrogénio gasoso. Utilizava como matéria-prima principal salgema. No processo de fabrico foram utilizadas células electrolíticas com ânodos de mercúrio e cátodos de titânio. Actualmente a produção é obtida a partir de electrolisadores de membrana (IDAD, 2000).

Durante anos os efluentes líquidos da fábrica, ricos em cloretos, mercúrio e sulfatos, eram enviados através da vala de S. Filipe para o esteiro de Estarreja. Actualmente os efluentes, após tratamento físico-químico, são enviados para ao esteiro de Estarreja através de uma conduta manilhada enterrada (IDAD, 2000).

A UNITECA depositou sem qualquer tipo de impermeabilização cerca de 100 000 toneladas de lamas ricas em mercúrio, cloreto de sódio, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, ferro e tetracloreto de carbono (Leitão, 1996).

- **Unidade industrial QUIMIGAL (actual CUF-QI)**

A empresa Amoníaco Português produziu sulfato de amónio a partir de amónio e ácido sulfúrico através da ustulação de pirites. Mais tarde, já como QUIMIGAL, iniciou a produção de nitrato de amónio, ácido nítrico e anilina a partir de mononitrobenzeno (MNB).

Actualmente a produção do grupo faz-se através de três fábricas: de ácido nítrico, de nitração adiabática de benzeno (produção de MNB) e de anilina. As principais matérias-primas são o benzeno e o amoníaco. Os vários processos industriais originam diferentes contaminantes nos efluentes líquidos (Leitão, 1996; IDAD, 2000):

- a fábrica de ácido nítrico origina pH ácido e nitratos;
- a fábrica de MNB origina nitratos, nitritos, nitrofenóis e MNB;

- a fábrica de anilina origina anilina;
- a desmineralização da água origina sulfatos e pH ácido.

No passado os efluentes eram enviados juntamente com os efluentes da UNITECA para o esteiro de Estarreja através da vala de S. Filipe. Posteriormente passaram a ser enviados para o mesmo esteiro mas através de uma conduta manilhada enterrada, após tratamento num leito de macrófitas com o fundo impermeabilizado. Actualmente os efluentes são enviados para a SIMRIA após tratamento no leito de macrófitas.

Ao longo dos anos a QUIMIGAL depositou cerca de 150 000 toneladas de lamas ricas em arsénio, mercúrio, zinco, cobre, vanádio e ferro, provenientes da queima de pirites e do processo de despoeiramento, sem qualquer tipo de impermeabilização (Leitão, 1996).

- **Unidade industrial CIRES**

A empresa CIRES começou por produzir monómero de cloreto de vinilo (VCM) a partir de carboneto de cálcio e ácido clorídrico e polímero de cloreto de vinilo (PVC) a partir do VCM. Em 1986, a empresa cessou o fabrico de VCM, optando pela sua compra.

Durante anos os efluentes líquidos da fábrica foram enviados através da vala da Breja para uma zona de paul junto à Ria de Aveiro, depois de repousarem numa lagoa de evaporação não impermeabilizada e sofrerem tratamento. Estes efluentes eram ricos em cloreto de vinilo e mercúrio (Leitão, 1996; IDAD, 2000). Actualmente os efluentes líquidos são enviados para a SIMRIA.

Do processo de fabrico de VCM resultaram 320 000 toneladas de lamas que foram depositadas num parque de cerca de 5 hectares sem qualquer tipo de impermeabilização. Estas lamas são constituídas essencialmente por hidróxido de cálcio, podendo conter impurezas do carboneto e acetileno em pequena quantidade (Leitão, 1996; IDAD, 2000).

- **Unidade industrial DOW Portugal**

Esta empresa produz isocianatos poliméricos de base aromática, utilizando como matéria-prima anilina, formaldeído, cloro, gás de síntese e soda cáustica (IDAD, 2000).

O efluente líquido da empresa é constituído essencialmente por monoclorobenzeno, anilina, metanol, hidrocarbonetos, mercúrio, cloretos e sódio. Este efluente sofre tratamento através de lamas activadas. Estas lamas, ricas em mercúrio, crómio e cloreto de sódio, constituem o resíduo sólido da empresa e são enviados para

incineração no estrangeiro. Durante anos foi acumulado um total de cerca de 4 000 toneladas de lamas activadas. No passado o efluente líquido era enviado para o esteiro de Estarreja através de um emissário subterrâneo (Leitão, 1996; IDAD, 2000), sendo enviado actualmente para a SIMRIA.

### **1.5.2 Projectos de minimização da contaminação**

Em 1994 foi proposto o designado projecto ERASE. Este projecto teve como objectivo minimizar os impactos ambientais associados aos resíduos industriais históricos acumulados no CQE, tendo como objectivo evitar a contaminação do solo e águas subterrâneas resultante do processo de lixiviação e recuperar as áreas utilizadas para acumulação dos resíduos. Após algumas alterações no projecto, este teve início em 1998. As obras tiveram início em Dezembro de 2003.

O projecto consistiu na remoção e confinamento em aterro impermeabilizado de cerca de 300 000 m<sup>3</sup> de resíduos de pirites, lamas oriundas das antigas unidades fabris da Quimigal e UNITECA e de solos contaminados. O processo foi concluído em 2005, sendo o aterro actualmente monitorizado através de vinte e cinco piezómetros.

O projecto prevê ainda uma segunda fase onde serão removidos os sedimentos contaminados das valas utilizadas no passado como meio de transporte de efluentes líquidos para a Ria de Aveiro e que constituem ainda hoje focos potenciais de contaminação.

Mais recentemente, têm sido efectuados estudos de impacto ambiental de reestruturação de várias unidades fabris do CQE. Estes estudos contribuem para o melhor conhecimento do problema ambiental da zona e propõem redes de monitorização e estratégias de remediação do problema ambiental de Estarreja.

## 2. Geologia

### 2.1 Enquadramento geológico

Na área de estudo afloram depósitos sedimentares detriticos de idade holocénica e plio-pleistocénica. Estes depósitos assentam de forma discordante sobre um substrato constituído ou por formações argilo-gresosas do Cretácico Inferior ou por xistos pertencentes ao Complexo xisto-grauváquico (CXG), que, na região, será do Pré-Câmbrico (Figura 2.1).

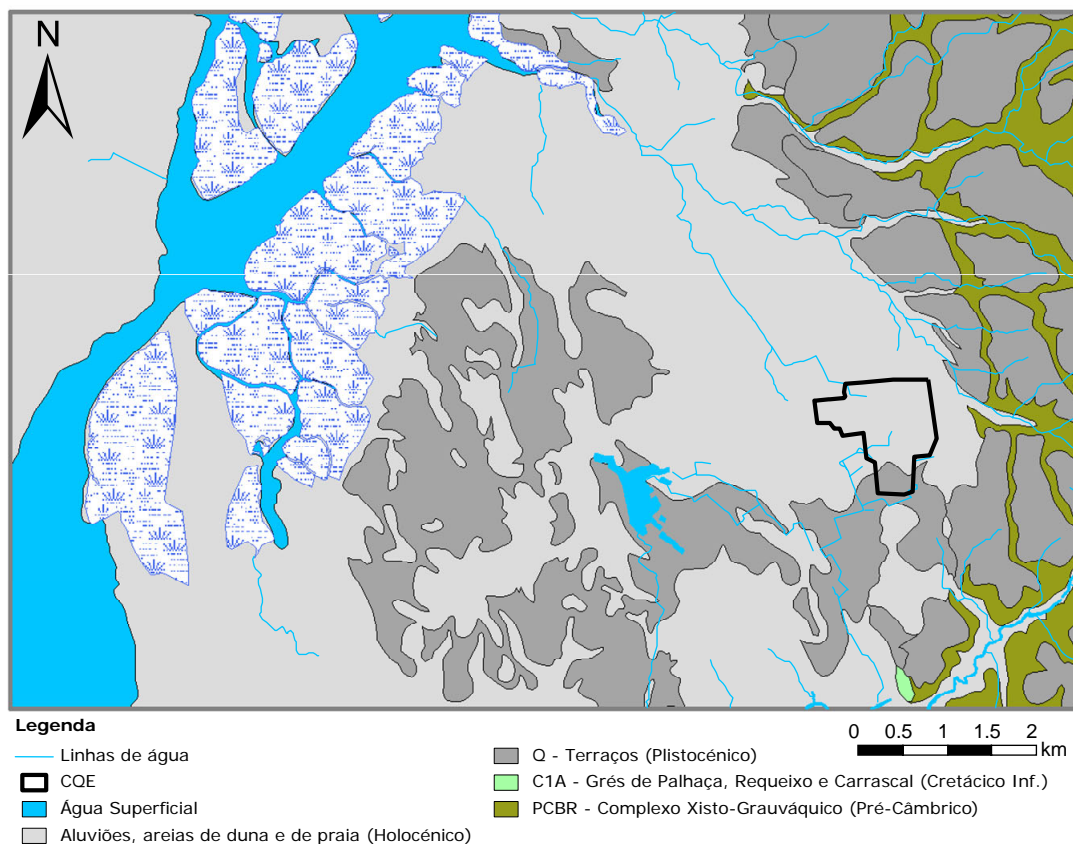


Figura 2.1 – Geologia da zona enquadrante da área de estudo (a informação geológica foi digitalizada a partir da Carta Geológica de Portugal, folha nº 13 – C - Ovar (escala 1:50000)

Rocha (1993) realizou estudos mineralógicos dos sedimentos que constituem a Bacia Sedimentar de Aveiro, onde se inclui a área de estudo, tendo para tal utilizado a análise por difracção de raios-X e microscopia de transmissão electrónica. Estes estudos, nas fracções  $<38\ \mu\text{m}$  e argilosa ( $<2\ \mu\text{m}$ ), revelaram que as principais associações mineralógicas para os diferentes sedimentos que constituem as formações holocénicas e plio-pleistocénicas são em grande parte idênticas, embora as

correspondentes abundâncias relativas possam variar de nível para nível. Estes sedimentos são compostos essencialmente por quartzo, plagioclase, feldspato potássico, calcite e dolomite; o gesso, a opala, os zeólitos, a pirite e a anidrite, entre outros, podem ocorrer como minerais secundários; a ilite, as esmectites e a caulinite são os minerais argilosos mais abundantes.

### 2.1.1 Holocénico

As formações holocénicas são constituídas essencialmente por areias de duna, areias de praia e aluviões modernas. As areias de duna e de praia cobrem praticamente toda a área de estudo. São areias finas a muito finas, com fraca componente argilosa, de cores geralmente claras, esbranquiçadas ou amareladas. A Figura 2.2 mostra areias de duna na área de estudo, imediatamente a Oeste do CQE.

As aluviões estão associadas ao rio Antuã e a outras linhas de água de menor expressão e, também, à designada “Ria” de Aveiro. São constituídas por areias e silte lodosas e lodos.



Figura 2.2 – Areias de duna na área de estudo, imediatamente a Oeste do CQE

### 2.1.2 Plio-plistocénico

As formações plio-plistocénicas são constituídas por antigas praias ou terraços fluviais, localizados às cotas 5 - 8 m ( $Q^4_b$ ) e 15 – 20 m ( $Q^4_a$ ). São areias finas a grosseiras com intercalações de areias argilosas e lodos e apresentam uma cascalheira de base. Tanto

as areias como a cascalheira de base apresentam calhaus rolados de pequena a média dimensão.

A Figura 2.3 mostra um terraço localizado imediatamente a Sudeste da área de estudo. Este terraço é constituído por areias finas a médias e não se observam clastos de maiores dimensões.

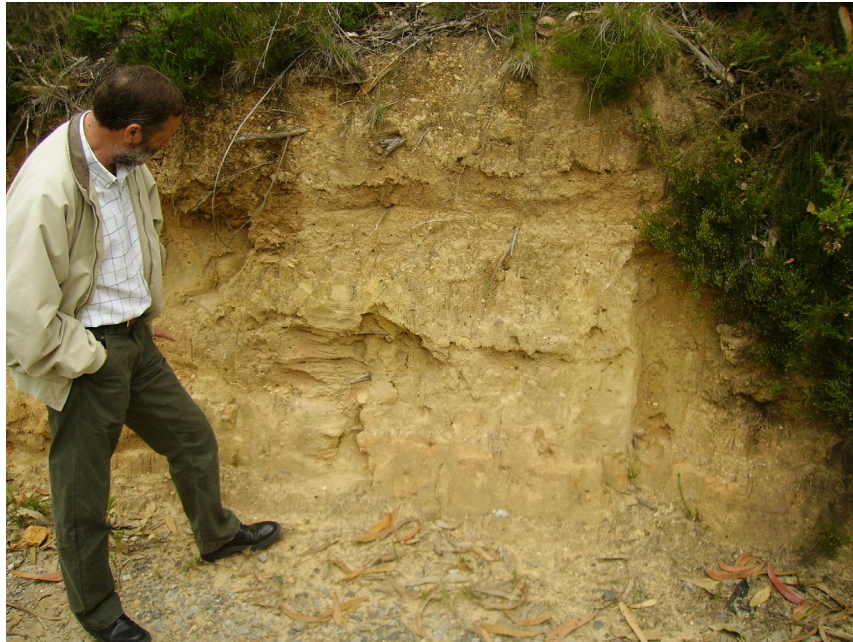


Figura 2.3 – Terraço localizado imediatamente a Sudeste da área de estudo

### 2.1.3 Substrato

A formação cretácica que serve de substrato aos depósitos aflorantes é  $C^1_a$  – Grés de Requeixo. É um grés argiloso, conglomerático, com intercalações de argilas, areias e calhaus rolados (de quartzo ou quartzito), de tonalidade esbranquiçada, acinzentada ou amarelada. Aflora junto à estação de caminho de ferro de Estarreja e mais para Sul da área de estudo. As formações cretácicas mergulham para ocidente. A componente caulínítica é predominante na fracção argilosa.

A Figura 2.4 mostra um afloramento cretácico situado imediatamente a Sudeste da área de estudo. É uma formação pouco consolidada e verifica-se a existência de sedimentos mais grosseiros na base que passam a areias mais finas no topo.





Figura 2.4 – Afloramento cretácico situado imediatamente a Sudeste da área de estudo

Os xistos do substrato (CXG) são quartzo-sericíticos, quartzo-sericítico-cloríticos, clorito-sericítico-moscovíticos, geralmente físseis, mais ou menos ondulados, com xistosidade vertical N30°W. Frequentemente os xistos apresentam passagem a micaxistos. Estes xistos afloram imediatamente a Este e Sudeste da área de estudo (Figura 2.5).



Figura 2.5 – Xistos aflorantes imediatamente a Sudeste da área de estudo podendo identificar-se claramente a xistosidade vertical

#### **2.1.4 Evolução geológica**

A sequência dos sedimentos presentes na área de estudo reflecte uma série de processos que fazem parte da evolução geológica da Bacia Sedimentar de Aveiro em geral, e da área de estudo, em particular.

Moitinho d'Almeida & Zbyszewsky (1947, 1949) assinalaram a existência de um vale fluvial escavado no topo das formações cretácicas, associado à descida do nível do mar, cerca de cem metros em relação ao nível actual (regressão grimaldiana associada à glaciação Wurm). Sobre este vale fluvial, que apresentaria calhas entalhadas e profundas devido à erosão da parte terminal dos rios (Teixeira & Gonçalves, 1980) depositaram-se as areias finas a grosseiras, com intercalações argilosas e/ou lodosas e com uma cascalheira de base, de idade plio-pleistocénica.

A transgressão flandriana, que marca o início do Holocénico, iniciou um novo ciclo que levou o nível do mar até ao que se verifica actualmente. Foi no contexto da evolução ao longo do Holocénico que se formou a laguna costeira conhecida por Ria de Aveiro. Com um regime de sedimentação mais calmo, depositaram-se sobre as formações plio-pleistocénicas, lodos e areias lodosas na foz dos rios, resultado de um ambiente de transição fluvio-marinho próprio de um estuário salobro, como se pode verificar pelas associações faunísticas e florísticas presentes nas camadas lodosas (Ferreira, 1995). Estas formações foram cobertas pelas areias de duna, devido essencialmente aos ventos marítimos de direcção predominante NW.

### **2.2 Perfis litoestratigráficos**

Para a construção do modelo geológico e de perfis interpretativos da litoestratigrafia da zona de estudo foram utilizadas 56 sondagens mecânicas realizadas na área por várias empresas. Estas sondagens foram interpretadas com base na litoestratigrafia proposta por Moitinho d'Almeida & Zbyszewsky (1947, 1949) quando apresentaram uma compilação de informação obtida a partir de sondagens efectuadas para pesquisa de água subterrânea e melhor conhecimento litológico e hidrogeológico da região imediatamente a Este e a Sul da área de estudo.

A análise das sondagens permitiu evidenciar a seguinte sequência de diferentes unidades litoestratigráficas (do topo para a base, e indicando entre parêntesis a correspondência às unidades propostas por Moitinho d'Almeida e Zbyszewsky (1947, 1949):



- areias superficiais (camada 9): unidade constituída por areias de duna que cobrem a maior parte da zona de estudo. Incluem-se nesta unidade alguns níveis de surraipa e terra vegetal;
- lodos com restos vegetais (camada 7b): unidade constituída por lodos cinzentos-escuros com restos vegetais. Para Este apresenta variação lateral para argilas arenosas cinzentas com restos vegetais;
- areias finas (camadas 7 e 7a): unidade constituída na base por areias finas (camada 7), que por vezes apresentam pequenos calhaus rolados no topo (camada 7a). Nem sempre é fácil distinguir esta unidade da camada 9, especialmente quando não estão presentes calhaus rolados e a camada 7b não está representada;
- lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6): unidade constituída por lodos, lodos arenosos e areias lodosas finas, sempre de cor cinzenta escura, com restos de vegetais e lamelibrânquios. Por vezes a base da unidade é formada por areias finas; nesses casos foi incluída na unidade imediatamente inferior. Para Este esta unidade apresenta variação lateral para argilas arenosas cinzentas com restos vegetais;
- areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5): unidade constituída por areias finas a grosseiras com calhaus rolados. De Este para Oeste verifica-se um aumento na dimensão dos calhaus e na espessura da camada;
- lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4): unidade constituída por lodos, lodos arenosos e areias finas muito lodosas, sempre de cor cinzenta escura, com restos vegetais. Para Este apresenta variação lateral para argilas, por vezes arenosas, cinzentas escuras, com restos vegetais;
- areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2): unidade constituída por areias médias a grosseiras com calhaus rolados pequenos e grandes. Por vezes, quando não estão presentes os lodos das camadas 3 e 4, pode ser difícil distinguir a camada 5 desta camada;
- grés e argilas do Cretácico (camada 1);
- xistos do Complexo xisto grauváquico do Pré-Câmbrico.

A identificação destas unidades litoestratigráficas nas diversas sondagens disponíveis e a sua correlação espacial com o auxílio do software RockWorks (Rockware Inc., 2004), que permite interpolar informação de várias sondagens espaçadas irregularmente, possibilitou a construção de um modelo litoestratigráfico tridimensional, que se encontra representado sob a forma de bloco diagrama na

Figura 2.6. Nesta figura é possível ver ainda a localização do CQE, do aterro do ERASE e do Parque de Lamas da Cires, relativamente às diversas linhas de água que cruzam a zona de estudo e à lagoa de Veiros.

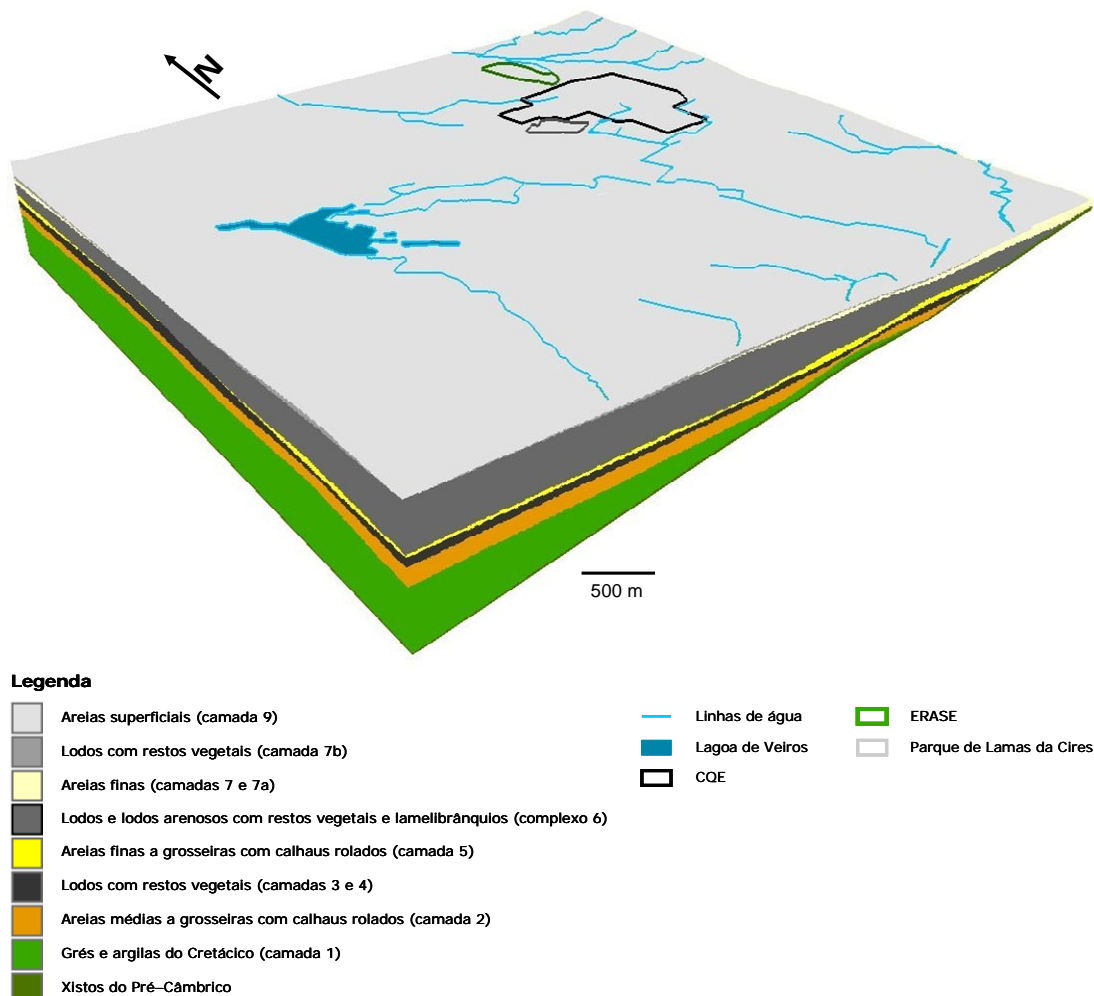


Figura 2.6 – Bloco diagrama da litoestratigrafia da área de estudo (exagero vertical de 10 vezes)

A partir do modelo litoestratigráfico construíram-se sete perfis litoestratigráficos com direcção aproximada Norte-Sul (perfis 1 a 4) e Este-Oeste (perfis 5 a 7) e cuja localização se encontra indicada na Figura 2.7.

Os perfis litoestratigráficos apresentados representam um corte do modelo que passa pelas sondagens indicadas. Cada perfil resulta não só da integração das sondagens existentes ao longo do próprio perfil, mas também da interpolação da informação de todas as sondagens. O modelo tem a desvantagem de representar sempre a camada da base, os xistos do Pré-Câmbrico, mesmo quando as sondagens não atingem esta formação, o que acontece na zona mais a Oeste da área de estudo. Assim, não é

possível distinguir o contacto entre os xistos e o grés do Cretácico na parte Oeste da área de estudo, ou seja e o contacto marcado pelo modelo poderá não corresponder nesta situação específica à profundidade real.

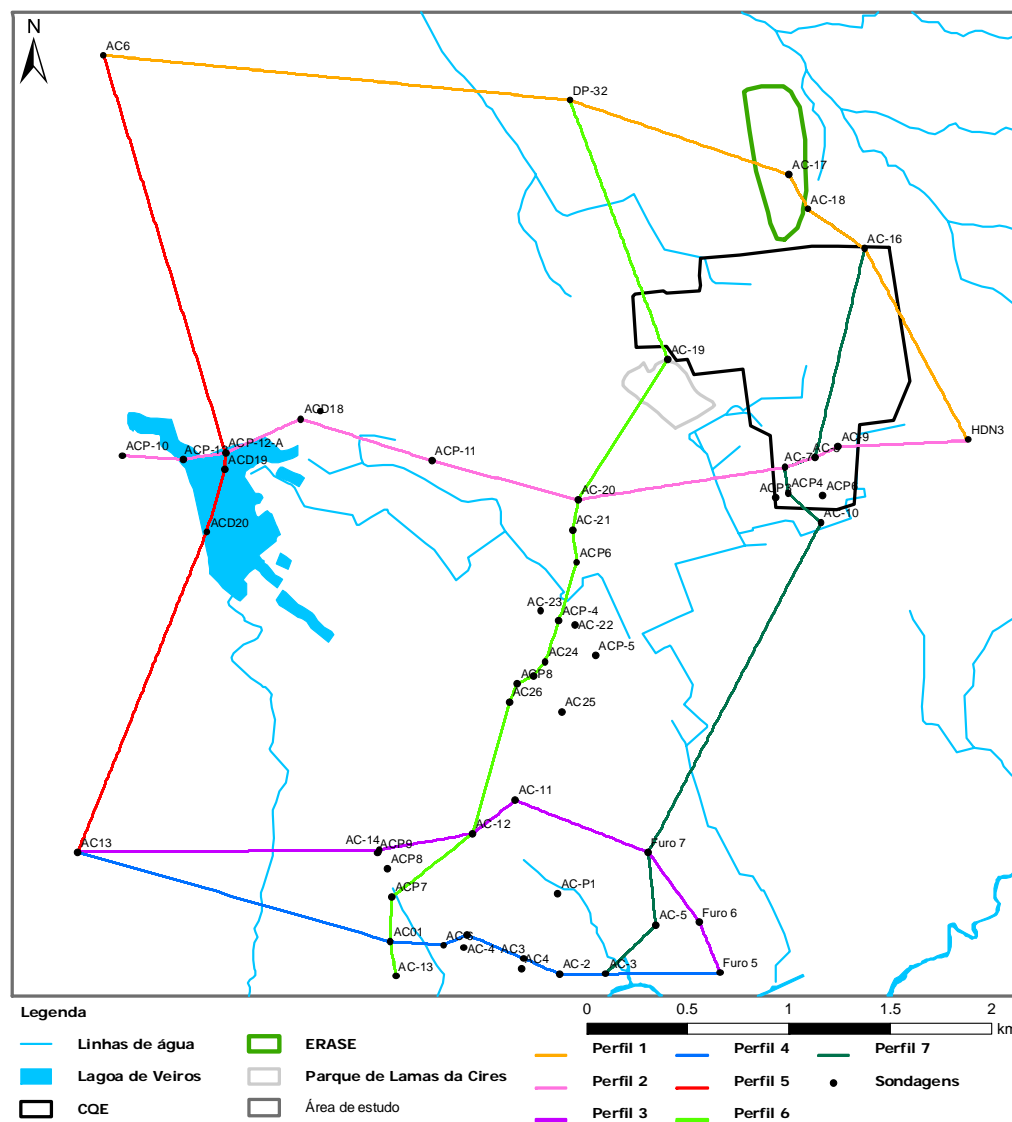


Figura 2.7 – Localização das sondagens e dos perfis litoestratigráficos

Vários autores propõem cortes litológicos para a região (Condesso de Melo *et al.*, 2002; Condesso de Melo & Marques da Silva, 2007) e para a presente zona de estudo (Ferreira, 1995), em que os xistos do Pré-Câmbrio se afundam progressivamente em estrutura de teclas de piano para Oeste devido ao padrão de fracturação. O modelo não prevê esta hipótese de geometria do substrato rochoso. Estas duas desvantagens do modelo não são relevantes para este estudo, uma vez que o objectivo era conhecer

a geometria e a relação espacial das formações detríticas mais recentes e não a estrutura do substrato (é considerado como substrato impermeável).

Da Figura 2.8 à Figura 2.14 representam-se os perfis litoestratigráficos realizados. As escalas horizontais das figuras são aproximadas uma vez que os perfis nem sempre correspondem a linhas rectas. Os perfis têm uma escala vertical exagerada dez vezes para ser mais fácil a sua visualização.

### 2.2.1 Perfil litoestratigráfico 1

O perfil 1, representado na Figura 2.8, tem direcção SE–NW. Permite identificar a sequência litoestratigráfica da zona Norte da área de estudo, imediatamente a Este e a Norte do CQE e que corresponde também à zona do aterro do ERASE.

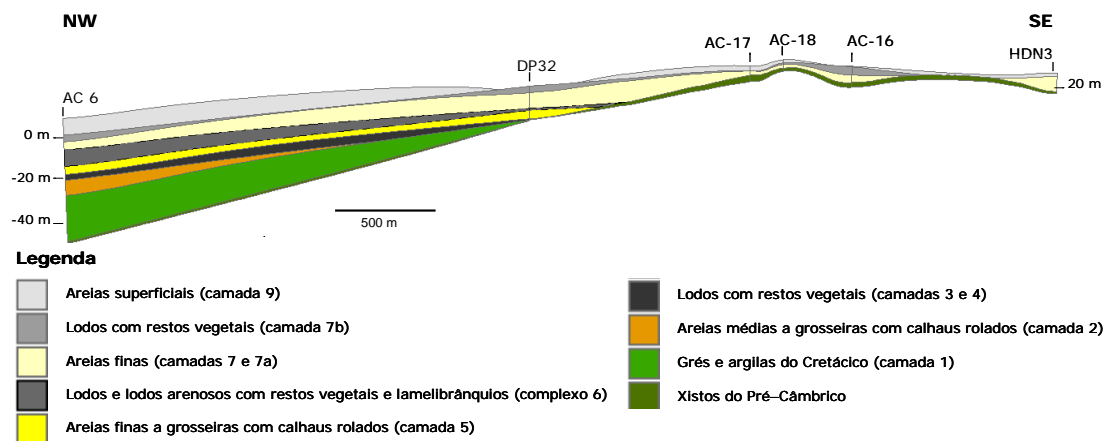


Figura 2.8 – Perfil litoestratigráfico 1 com direcção NW-SE (escala vertical exagerada 10x)

O perfil mostra que a Este do CQE as areias superficiais (camada 9) e as areias finas (camadas 7 e 7a) são pouco espessas, assentam directamente sobre os xistos (CXG) não existindo nenhuma camada de lodos a separá-las. Para Noroeste surge uma camada de lodos com restos vegetais (camada 7b) que separa estas duas camadas de areias. O aterro ERASE assenta directamente sobre as areias superficiais, numa zona em que a camada de lodos que cobre as areias finas é muito pouco espessa. Para Oeste, à medida que os xistos se afundam, surgem: lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6), areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5), lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4) e areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2). Segue-se o grés do Cretácico (Grés de Requeixo) que substitui os xistos como substrato dos sedimentos mais recentes.

### 2.2.2 Perfil litoestratigráfico 2

O perfil 2, representado na Figura 2.9, tem direcção E–W e cruza o centro da área de estudo. Permite identificar a litologia da zona Sul do CQE e do parque de lamas da CIRES, assim como a litologia da parte Norte da lagoa de Veiros.

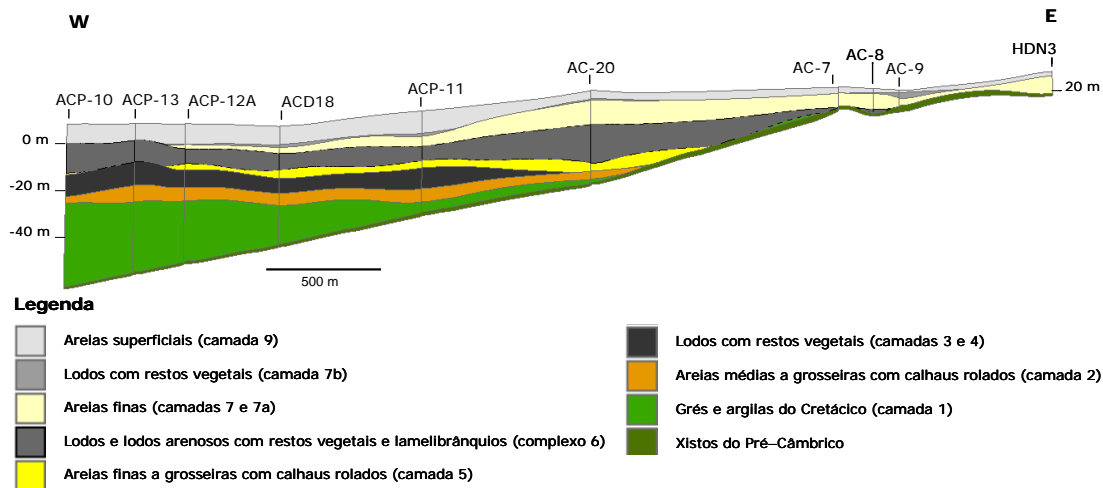


Figura 2.9 – Perfil litoestratigráfico 2 com direcção W-E (escala vertical exagerada 10x)

A Este do CQE, as areias superficiais (camada 9) e as areias finas (camadas 7 e 7a) assentam directamente sobre os xistos. Para Este, entre estas duas camadas de areias, surge uma camada de lodos (camada 7b) que é descontínua ao longo do perfil. Na zona Sul do CQE é visível uma pequena bolsa de lodos sob as areias finas, a preencher uma zona de depressão dos xistos.

Para Oeste, à medida que o substrato xistento se afunda e há um aumento de espessura das restantes camadas, o grés do Cretácico passa a ser o substrato. Na zona Norte da lagoa de Veiros, as camadas de lodos subjacentes às areias superficiais são bastante espessas.

### 2.2.3 Perfil litoestratigráfico 3

O perfil 3, representado na Figura 2.10, tem direcção E–W e mostra a litologia da parte Sul da área de estudo. Nesta zona, a camada de lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6) é bastante espessa, separando claramente as areias superficiais (camada 9) e as areias finas (camadas 7 e 7a) das areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5) e areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2), que assentam sobre o grés do Cretácico ou sobre os xistos.

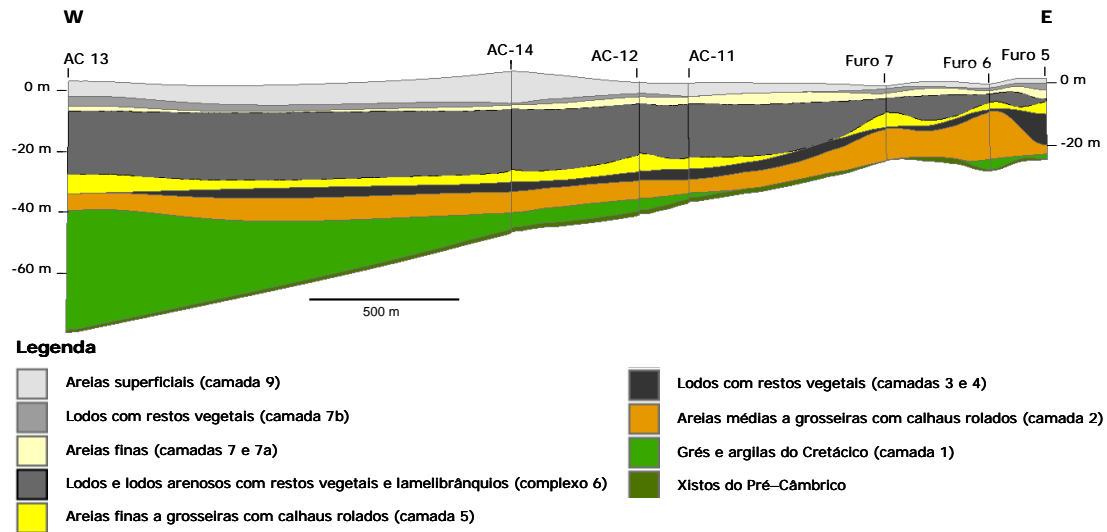


Figura 2.10 – Perfil litoestratigráfico 3 com direcção W-E (escala vertical exagerada 10x)

#### 2.2.4 Perfil litoestratigráfico 4

O perfil 4, representado na Figura 2.11, tem direcção E-W e situa-se na zona Sul da área de estudo. Tal como no perfil 3, é visível que os lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6) são bastante espessos e separam claramente as areias superficiais (camada 9) e as areias finas (camadas 7 e 7a) das areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5) e areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2). Neste perfil, o substrato, é sempre o grés do Cretácico.

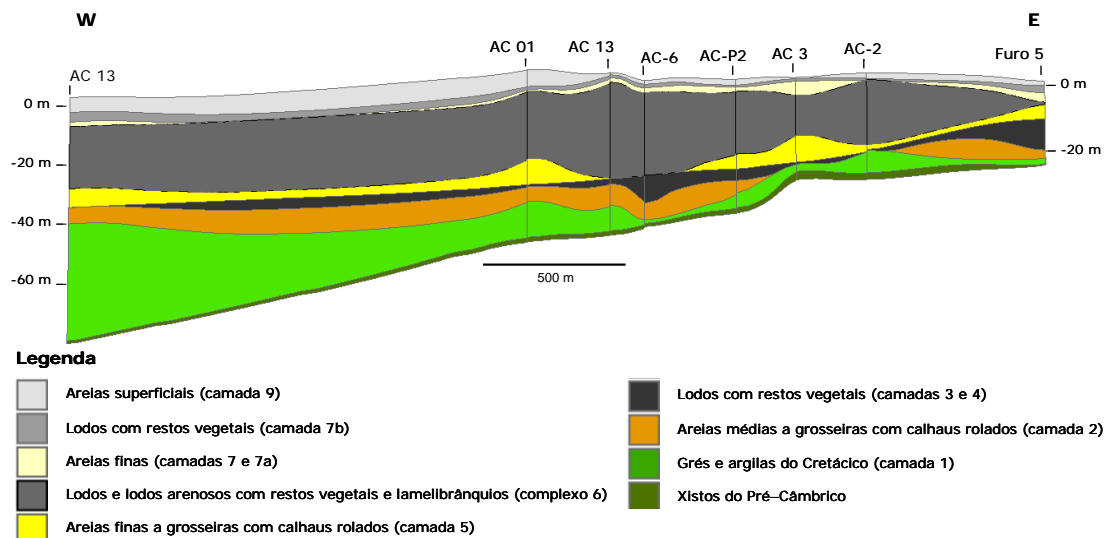


Figura 2.11 – Perfil litoestratigráfico 4 com direcção W-E (escala vertical exagerada 10x)

### 2.2.5 Perfil litoestratigráfico 5

O perfil 5, representado na Figura 2.12, tem direcção N-S e mostra a litologia da parte Oeste da zona de estudo, incluindo a zona da lagoa de Veiros.

Verifica-se que as camadas de lodos são bastante espessas e que a camada de areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5) é descontínua. O substrato, neste perfil, é sempre constituído pelo grés do Cretácico.

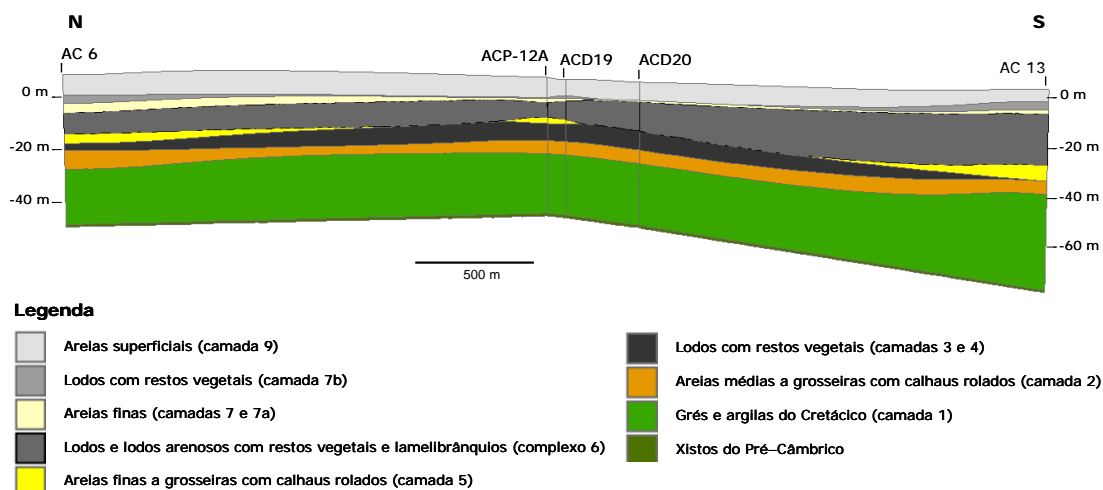


Figura 2.12 – Perfil litoestratigráfico 5 com direcção N-S (escala vertical exagerada 10x)

### 2.2.6 Perfil litoestratigráfico 6

O perfil 6, representado na Figura 2.13, tem direcção N-S e cruza o centro da área de estudo. Permite identificar a litologia da zona Oeste do COE e a litologia na zona do parque de lamas da CIRES.

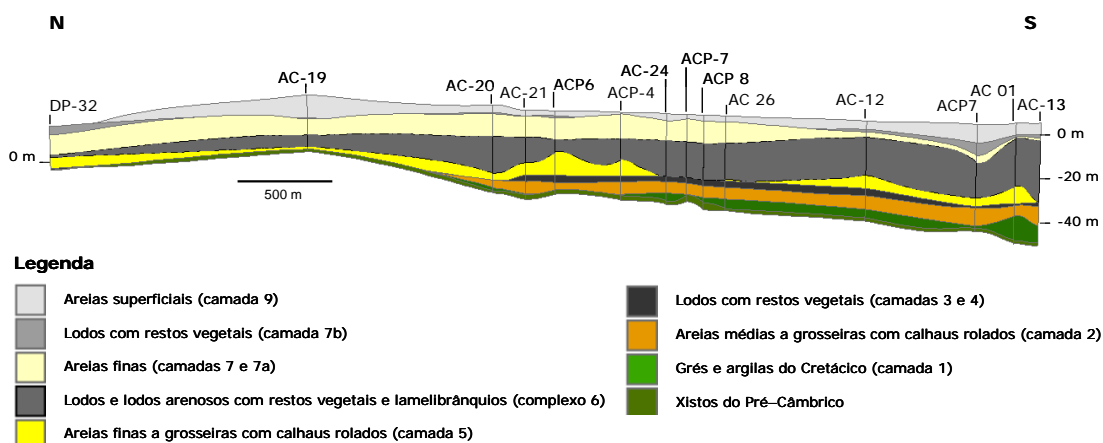


Figura 2.13 – Perfil litoestratigráfico 6 com direcção N-S (escala vertical exagerada 10x)

Verifica-se a Oeste do CQE que as areias superficiais (camada 9) e as areias finas (camadas 7 e 7a) são bastante espessas. De Norte para Sul verifica-se um aumento da espessura da camada de lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6); verifica-se igualmente a ocorrência da camada de lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4) e das areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2). De Norte para Sul, o substrato passa dos xistos ao grés do Cretácico.

### 2.2.7 Perfil litoestratigráfico 7

O perfil 7, representado na Figura 2.14, tem direcção N – S. Inicia-se na zona do aterro ERASE, cruza o CQE e termina na parte Sul da área de estudo. Foi feito ao longo da parte Este da área de estudo.

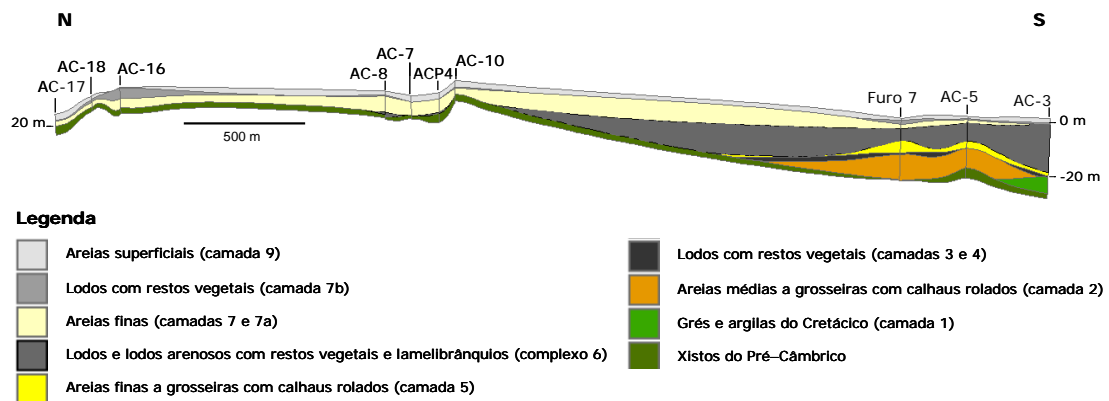


Figura 2.14 – Perfil litoestratigráfico 7 com direcção N-S (escala vertical exagerada 10x)

Na parte Norte do perfil, na zona do aterro ERASE e no CQE, as areias superficiais (camada 9) e as areias finas (camadas 7 e 7a) são bastante espessas e estão separadas por uma camada de lodos com restos vegetais (camada 7b) descontínua e com espessura variável.

A Sul do CQE surgem as restantes camadas que aumentam de espessura para Sul. A camada de lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6) é bastante espessa.

Ao longo do perfil o substrato é sempre constituído pelos xistos, excepto na parte final, que passa a ser o grés do Cretácico.



## 2.3 Conclusões

A análise detalhada do modelo e dos perfis litoestratigráficos permitiu verificar um aumento progressivo da espessura da sequência de sedimentos holocénicos e plio-plistocénicos de Este para Oeste e de Norte para Sul, assim como a sua considerável heterogeneidade vertical e lateral (Figura 2.15).

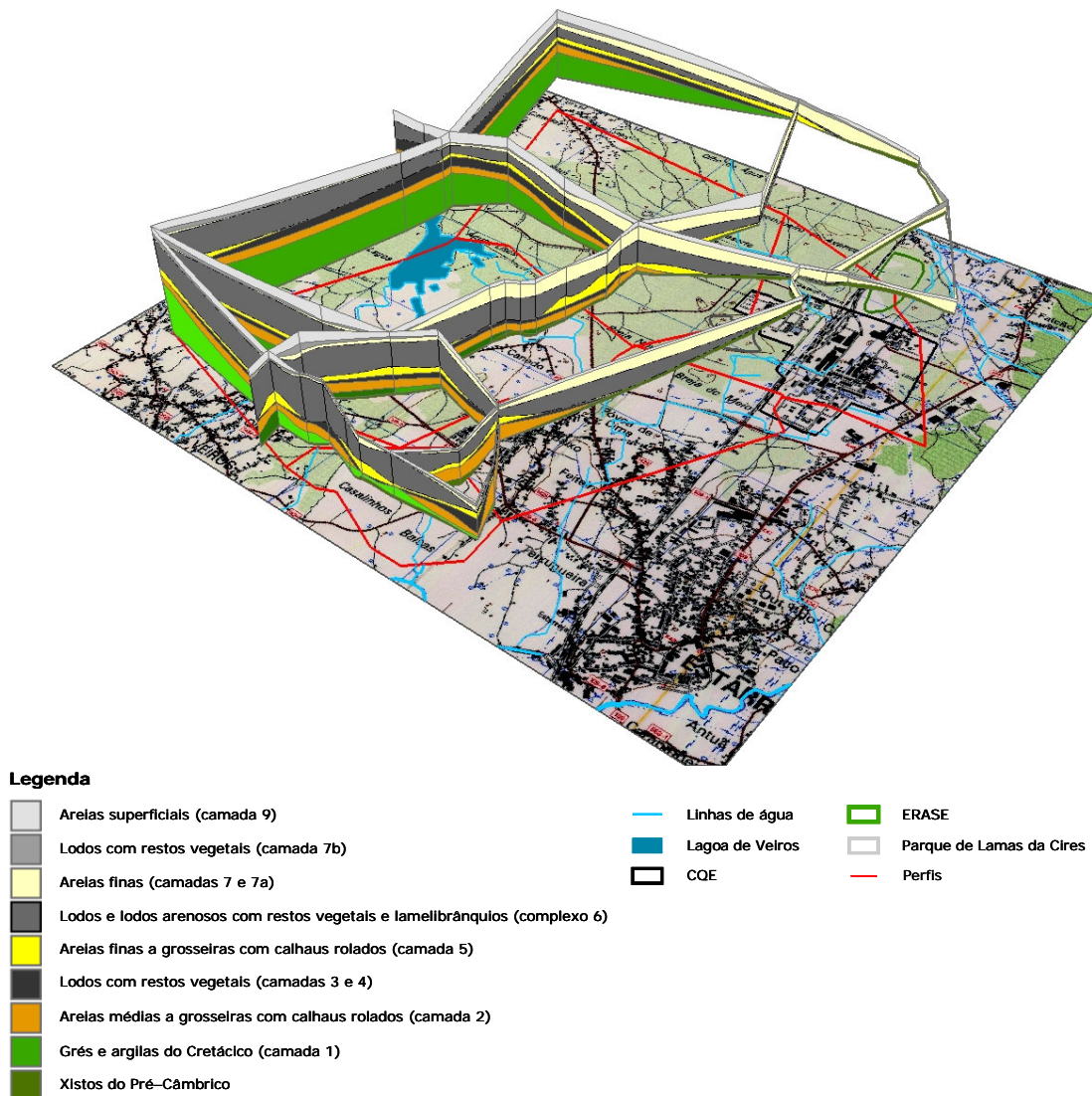


Figura 2.15 – Representação dos perfis litoestratigráficos interpretativos da heterogeneidade vertical da zona de estudo (realizados a partir da interpretação de dados geológicos de sondagens mecânicas (escala vertical ampliada 10x)

Conclui-se, ainda que, na zona Nordeste da área de estudo praticamente não existem camadas de lodos, sendo que as camadas de areias superficiais (camada 9) e de areias finas (camadas 7 e 7a) assentam directamente sobre o xisto.

As camadas de lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6), de areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5), de lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4) e de areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2), aumentam de espessura tendencialmente para Sul e para Oeste.

O substrato rochoso é constituído por xistos na parte Este da área de estudo, enquanto que na parte Oeste é constituído por grés do Cretácico.

### **3. Hidrogeologia**

#### **3.1 Unidades aquíferas e unidades confinantes**

O conjunto das litologias ocorrentes na área de estudo, bem como a análise de dados hidráulicos obtidos em relatórios de construção de captações de água, permitiu considerar a existência de três unidades aquíferas principais, com características hidrogeológicas e hidráulicas diferenciadas.

A primeira unidade, correspondente à unidade aquífera superior, é constituída pelas três primeiras camadas definidas na coluna litoestratigráfica: areias superficiais (camada 9), areias finas por vezes com pequenos calhaus rolados (camadas 7 e 7a), intercalações de lodos e areias lodosas com restos vegetais (camada 7b).

A segunda unidade, geralmente referida como base do Quaternário, é constituída por areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5) e por areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2). Apresenta intercalações de lodos e areias lodosas com restos vegetais (camadas 3 e 4).

Estas duas unidades aquíferas fazem parte do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA).

A terceira unidade aquífera é constituída por formações cretácicas. Este sistema aquífero não faz parte do âmbito deste trabalho, que apenas caracteriza a contaminação do SAQA. As formações cretácicas e os xistos do Pré-Câmbrio constituem o substrato do SAQA.

As camadas de lodos e areias lodosas do complexo 6 constituem um aquífero, que semi-confina a segunda unidade aquífera e lhe confere carácter de aquífero semi-confinado, ou localmente, confinado.

A partir dos logs das sondagens identificaram-se as profundidades destas três unidades hidrogeológicas principais na zona de estudo, tendo-se construído com o auxílio do software RockWorks (Rockware Inc., 2004), um modelo hidrogeológico tridimensional que se encontra representado na Figura 3.1.

Na zona Nordeste da área de estudo praticamente não existem as camadas de lodos entre as camadas aquíferas correspondentes às areias superficiais (camada 9) e areias finas (camadas 7 e 7a). Estas camadas são bastante espessas e assentam directamente sobre o substrato rochoso constituído por xistos. O aquífero, constituído pelos lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6), aparece no restante da área de estudo e aumenta de espessura para

Sul e para Oeste; as camadas constituintes do aquífero da base do Quaternário, areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5), lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4) e areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2), aparecem na parte Oeste e Sul da área de estudo e aumentam de espessura nestas direcções.

O substrato rochoso é constituído por xistos na parte Este da área de estudo, enquanto que na parte Oeste é constituído por grés do Cretácico.

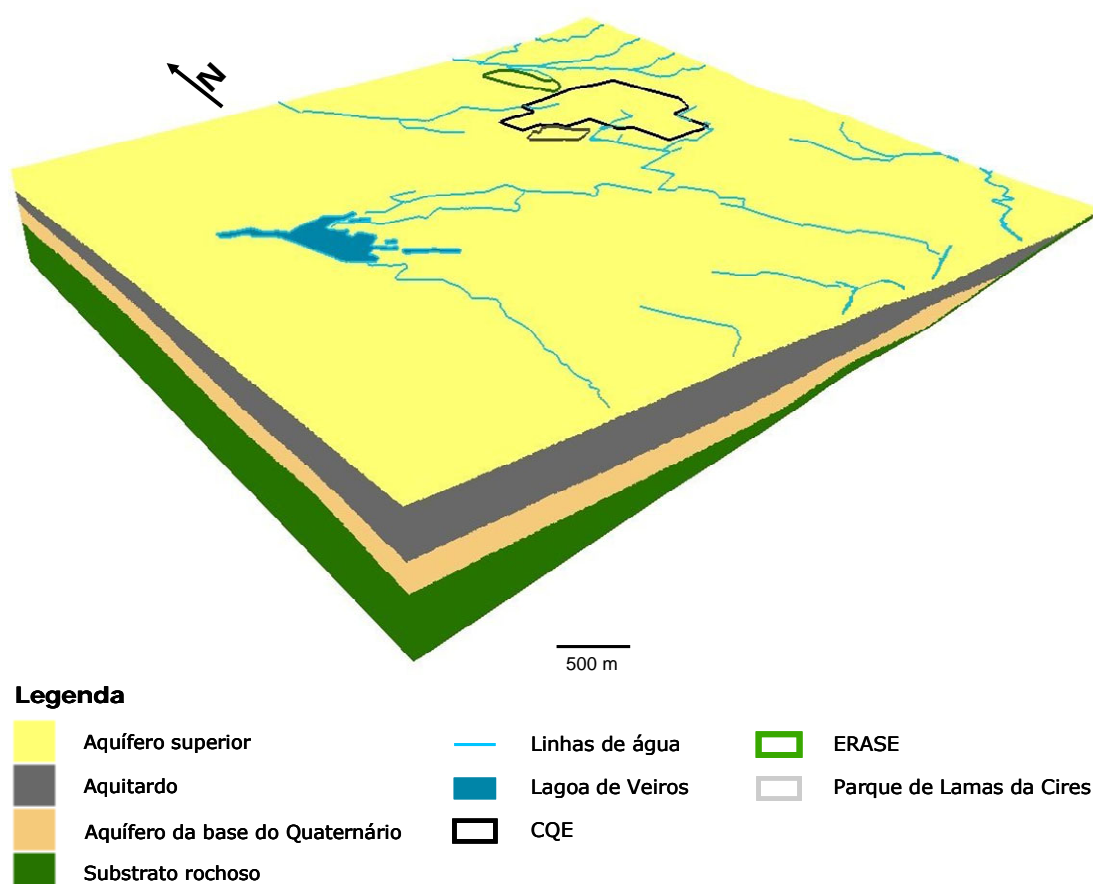


Figura 3.1 – Bloco diagrama do SAQA na zona de estudo (escala vertical exagerada 10x)

### 3.2 Propriedades hidráulicas

Segundo Peixinho de Cristo (1985), o SAQA, considerado no seu todo, apresenta valores de condutividade hidráulica média da ordem de 15 a 20 m/dia, a que correspondem valores de transmissividade média de 250 a 600 m<sup>2</sup>/dia, sendo que o aquífero superior apresenta valores mais baixos que o da base. Para o aquífero semi-confinado foi determinado o coeficiente de armazenamento de  $10^{-3}$  a  $6 \times 10^{-4}$  e para o aquífero superior uma porosidade eficaz que varia entre 1 e 5 %. O caudal específico das captações existentes no sistema aquífero varia entre 2 e 6 L/s m.

Para o aquífero da base do Quaternário da região Norte da Ria de Aveiro, Ferreira (1995) refere valores médios de condutividade hidráulica e de transmissividade que variam entre 25 - 40 m/dia e 150 - 760 m<sup>2</sup>/dia, respectivamente, e coeficientes de armazenamento da ordem de 10<sup>-4</sup>.

Ferreira da Silva (1989), através do método de Hazen, calculou os valores de condutividade hidráulica das formações constituintes do aquífero superior e das aluviões lodosas na mesma área de trabalho deste estudo, a zona envolvente ao CQE. Este método calcula a condutividade hidráulica com base nas curvas granulométricas dos sedimentos das formações aquíferas. Os valores que obteve foram de 50 m/dia para as areias de duna, 19 m/dia para as unidades Q<sup>4</sup><sub>b</sub> e Q<sup>4</sup><sub>a</sub> e <1 m/dia para as aluviões lodosas.

Barradas (1992) calculou também os valores de condutividade hidráulica para a mesma área de estudo em três grupos de amostras através do método de Hazen. Obteve valores médios de 25 m/dia, 4 m/dia e 0.2 m/dia para os diferentes grupos de amostras. Este autor calculou a porosidade eficaz do aquífero superior em 20%.

Em ACAVACO (1986) foram calculadas as condutividades hidráulicas para as diferentes formações presentes na zona da Isopor (actual DOW Portugal) através do método de Hazen. Os valores médios referidos são: 104 m/dia para o aquífero superior, 73 m/dia para a camada superior do aquífero semi-confinado e 1037 m/dia para a camada da base do aquífero semi-confinado. Nesta zona o aquífero superficial é constituído por uma camada espessa de areias de duna bastante limpas, o que poderá justificar estes valores bastante elevados de condutividade hidráulica. No entanto, com base na interpretação de três ensaios de caudal realizados num furo que capta os dois aquíferos calculou-se uma condutividade hidráulica média de 33 m/dia em regime transitório e 48 m/dia em regime permanente.

Leitão (1994) determinou valores de transmissividade média de 100 m<sup>2</sup>/dia e de condutividade hidráulica de aproximadamente 13 m/dia para a área de estudo, com base na interpretação dos dados de um ensaio de caudal realizado num furo de captação com 7.55 m de profundidade.

Para este estudo, foram ainda determinadas as transmissividades com base em ensaios de caudal realizados em sete furos que ficam situados no interior ou nas imediações do CQE e que captam o aquífero superior. A partir dos valores de transmissividade obtiveram-se valores de condutividade hidráulica de 20, 25, 54, 61, 66, 68 e 105 m/dia para zona de estudo e com base na Eq. 3.1:

$$T = K \cdot b \quad \text{Eq. 3.1}$$

em que  $T$  é a transmissividade ( $\text{m}^2/\text{dia}$ ),  $K$  é a condutividade hidráulica ( $\text{m}/\text{dia}$ ) e  $b$  é a espessura saturada do aquífero ( $\text{m}$ ).

A grande discrepância entre os valores observados deverá ficar a dever-se à grande heterogeneidade das formações do aquífero superior, uma vez que tanto é possível encontrar grandes espessuras de areias limpas de duna, como encontrar areias com alguma quantidade de silte ou intercalações de argila ou lodos. Os sete furos encontram-se próximos uns dos outros e num local onde é esperado encontrar areias muito permeáveis, o que faz prever valores de condutividade hidráulica elevados. Excluiu-se o valor mais elevado, uma vez que é bastante diferente de todos os referidos em trabalhos anteriores e muito superior ao esperado para este tipo de formações (Custodio e Llamas, 1983). A Tabela 3.1 resume a estatística univariada dos valores de condutividade hidráulica encontrados.

Tabela 3.1 – Estatística dos valores de condutividade hidráulica ( $\text{m}/\text{dia}$ ) obtidos em furos nas imediações ou no interior do CQE

	K ( $\text{m}/\text{dia}$ )
Média	49
Percentil 10	23
Percentil 25	32
Percentil 50	58
Percentil 75	65
Percentil 90	67

### 3.3 Piezometria

Para definir a piezometria do aquífero superior na área de estudo foi efectuada uma campanha de medição de níveis em poços de grande diâmetro. A campanha foi levada a cabo de 20 de Fevereiro a 1 de Março de 2006 numa zona mais alargada do que a área de estudo de forma a se poderem inferir as principais direcções de fluxo regional.

Os poços foram seleccionados com a finalidade de definir a piezometria numa zona envolvente à área de estudo, desde a zona em que afloram as formações  $Q^2_b$ , depósitos de praia de 45-50 m, e  $Q^3$ , depósitos de praia de 30-40 m a Este do CQE, até à Ria de Aveiro. A cota dos poços medidos foi determinada através do modelo digital de terreno cedido pelo Instituto Geográfico do Exército e da folha nº 163\_4 da Carta na escala 1:10000 da Série Cartográfica Nacional.

O mapa piezométrico (Figura 3.2) permite determinar que o fluxo das águas subterrâneas segue a topografia da zona e se desenvolve genericamente de Este para

Oeste, em direcção às principais linhas de água superficial. As linhas de água presentes na área de estudo são: a vala da Breja, que parte do CQE para NW dirigindo-se para uma zona de paul; a vala de S. Filipe, que parte do CQE para Sul dirigindo-se para o Esteiro de Estarreja; a vala do Canedo, que parte de uma zona de alagadiço junto à vala de S. Filipe para NW e que vai alimentar a lagoa de Veiros; e a vala de Veiros, que parte da Lagoa de Veiros para Sul em direcção ao esteiro de Veiros.

Verifica-se ainda que na passagem dos depósitos de praia mais elevados, nomeadamente  $Q^3$ , para as areias de duna, aluviões e depósitos de praia de cota mais baixa, há uma divisão de águas subterrâneas, em que o fluxo na zona a Norte do CQE tem direcção geral E-W, enquanto que a Sul tem direcção geral NE-SW.

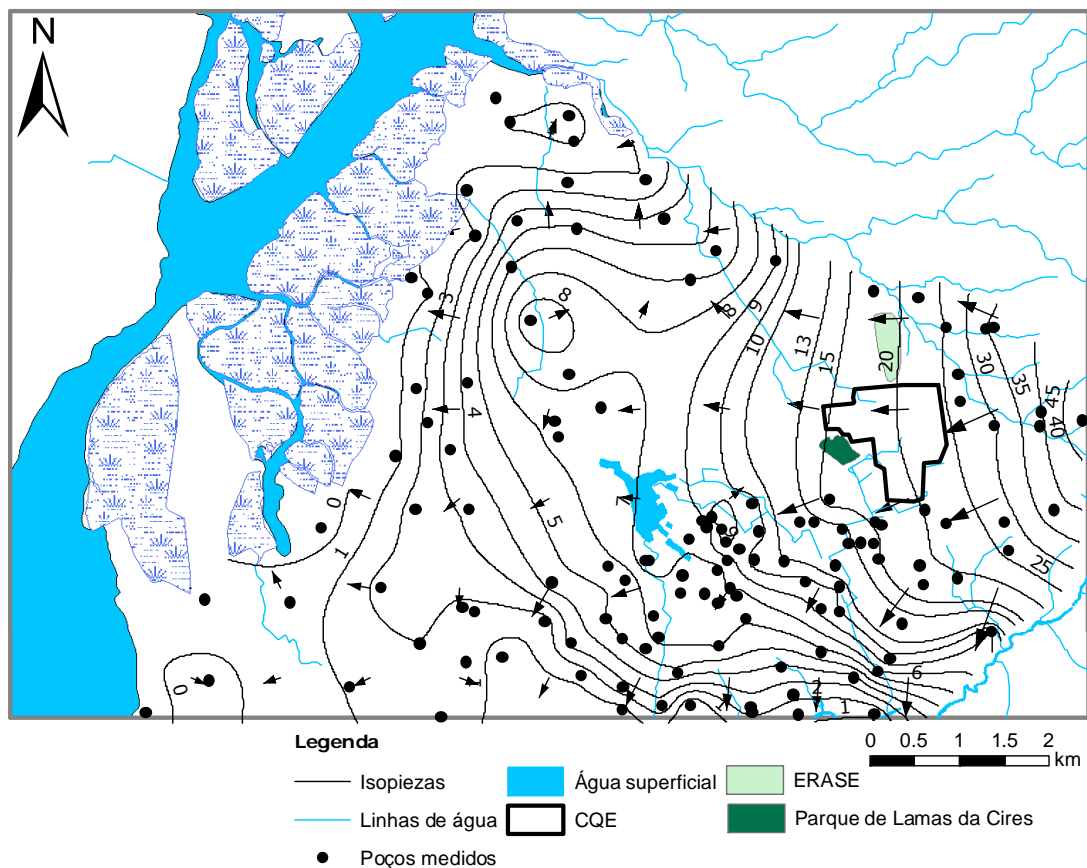


Figura 3.2 – Mapa piezométrico da zona envolvente à área de estudo

A carta piezométrica permite igualmente identificar diferentes gradientes hidráulicos em diferentes partes da região. Na zona onde afloram as formações  $Q^2_b$  e  $Q^3$ , a Este do CQE, o grande hidráulico é 0.023. Na zona NW do CQE, na área de influência da vala da Breja, o gradiente hidráulico é 0.006. Na zona Sul do CQE, na área de

influência da vala de S. Filipe, o gradiente hidráulico é 0.012. Na zona Oeste do CQE, parte inicial da vala do Canedo, o gradiente hidráulico é 0.009. A Este da lagoa de Veiros, área de influência da parte final da vala do Canedo, o gradiente hidráulico é 0.0017 (esta zona é chamada localmente Rego do Perro, uma vez que as águas escoam com grande lentidão). A Oeste da lagoa de Veiros, o gradiente hidráulico é 0.0023. Imediatamente a Sul da lagoa de Veiros, onde se inicia a vala de Veiros, o gradiente hidráulico é também bastante baixo (0.0013). Mais para Sul, ao longo da mesma vala, o gradiente hidráulico sobe para 0.005.

Os valores dos gradientes hidráulicos calculados, os valores de condutividade hidráulica referidos pelos vários autores e o valor de porosidade eficaz referido por Barradas (1992), permitem calcular a velocidade real da água subterrânea através da Eq. 3.2:

$$V = \frac{Ki}{\eta_e} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde V é a velocidade real da água subterrânea (m/dia), K é a condutividade hidráulica (m/dia), i é o gradiente hidráulico e  $\eta_e$  é a porosidade eficaz.

A Tabela 3.2 resume os valores de gradiente hidráulico e velocidades efectivas, em função de diferentes valores de condutividade hidráulica (Tabela 3.1), para as diferentes zonas consideradas no mapa piezométrico. O facto de duas das variáveis, porosidade eficaz e condutividade hidráulica, não variarem ao longo das zonas com diferentes gradientes hidráulicos, não permite tirar conclusões das velocidades reais em todas as zonas. Assim, para as zonas situadas nas imediações do CQE, onde foi determinada a condutividade hidráulica, a velocidade real varia de 500 a 1020 m/ano. Para as restantes zonas, o erro associado a este cálculo poderá ser grande.

Tabela 3.2 – Valores de i e V (m/ano) para diferentes zonas da área de estudo

Zona	i	V média	V p10	V p25	V p50	V p75	V p90
E CQE	0.023	2032	932	1336	2389	2696	2776
NW CQE	0.006	519	238	341	610	689	709
W CQE	0.009	770	353	506	905	1021	1052
S CQE	0.011	1021	468	671	1200	1354	1394
E lagoa Veiros	0.002	152	70	100	179	202	208
W lagoa de Veiros	0.002	206	94	135	242	273	281
S lagoa de Veiros	0.001	116	53	77	137	154	159
Ao longo da vala de Veiros	0.005	466	214	306	547	618	636



### 3.4 Recarga do sistema aquífero

A recarga do sistema aquífero, especialmente do aquífero superior, é feita essencialmente por infiltração das águas da chuva.

Peixinho de Cristo (1985) estimou uma recarga anual para o SAQA de 200 a 250 hm<sup>3</sup>/ano, ou seja, 308 a 385 mm/ano.

Leitão (1996), para a mesma área de estudo deste trabalho e aplicando a metodologia descrita em Vermeulen *et al.* (1993), estimou a recarga do aquífero livre em 462 mm/ano para áreas florestais, em 659 mm/ano para áreas agrícolas e em 527 mm/ano para áreas urbanas descontínuas.

Oliveira (2004), para a mesma área de estudo, aplicou quatro métodos diferentes para o cálculo da recarga do aquífero livre, por intervalos de tempo e por subáreas de cálculo, considerando diferentes tipos de ocupação do solo. Os resultados resumidos obtidos pelo autor, para o período compreendido entre 26/10/1993 e 01/02/1995, através de cada método foram:

- modelo de balanço abaixo da superfície freática (MBASF) – 52 mm;
- modelo de balanço hídrico sequencial diário (MBHSD) – 520 mm;
- MBASF, considerando a ocorrência de evapotranspiração a partir da zona saturada – 737 mm;
- MBHSD, considerando a posição do nível freático – 385 mm.

No presente estudo foram também aplicados diferentes métodos para estimar o valor da recarga: dois métodos físicos, Penman-Grindley e variação do nível piezométrico; e um método geoquímico, balanço de massa de cloretos na zona saturada.

#### 3.4.1 Método de Penman-Grindley

Este método permite o cálculo da recarga do aquífero em função da precipitação atmosférica. Baseia-se no facto de a água ser armazenada no solo e aumentar a sua quantidade com a precipitação e diminuir com a evapotranspiração. Quando a capacidade de campo é atingida, a água proveniente do excesso de precipitação vai dividir-se em escoamento superficial e recarga do aquífero.

Neste método, a equação do balanço hidrológico ao nível do solo (Eq. 3.3) é definida para uma zona uniforme num determinado intervalo de tempo, como:

$$PP = ETR + R + \Delta S \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta S = PP - ETR - R \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde PP é a precipitação, ETR é a evapotranspiração real, R é a escorrência superficial e  $\Delta S$  é a variação de água armazenada no solo.

Para o cálculo do balanço hidrológico ao nível do solo foi calculada a evapotranspiração potencial (ETP) com dados obtidos na Estação Meteorológica de Aveiro e na Estação Meteorológica de Estarreja (actualmente extinta).

Com os dados de precipitação, temperatura, velocidade do vento a 6 m do solo e número de horas de insolação obtidos na estação de Aveiro, foi efectuado um balanço hidrológico para um ano médio de 1980 a 2005 e foi efectuado um balanço hidrológico para o ano hidrológico estudado (2005/2006). Da estação de Estarreja foram utilizados valores de precipitação de 1956 a 1976 e valores de temperatura de 1956 a 1971. A Tabela 3.3 resume as características das estações meteorológicas referidas.

Tabela 3.3 – Localização e algumas características das estações meteorológicas de Aveiro e de Estarreja

	Aveiro	Estarreja
Latitude	40°38' N	40°47' N
Longitude	8°39' W	8°35' N
Altitude (m)	3	26
Período de monitorização	1981 a 2005	1956 a 1976
Precipitação média anual (mm)	885	1174

Com os dados da estação de Estarreja apenas foi possível calcular a ETP através do método de Thornthwaite. Com os dados da estação de Aveiro calculou-se a ETP através do método de Penman, de Thornthwaite e da tina de evaporação. Para o método de Penman foram utilizados valores de humidade relativa do ar da Estação Meteorológica de S. Jacinto.

Assumiui-se um valor de 100 mm para a capacidade máxima de água no solo utilizável pelas plantas (RS) com base no tipo de vegetação e de solos existente na zona de estudo. No caso do cálculo do balanço hidrológico sequencial para o ano de 2005/2006 considerou-se que a quantidade de água armazenada no solo em Outubro, período inicial do cálculo, é nula. A Tabela 3.4 e a Figura 3.3 apresentam o balanço hidrológico

sequencial para os dados da estação de Aveiro, utilizando valores de ETP calculados através dos três métodos referidos, para um ano médio de 1980 a 2005. A Tabela 3.5 e a Figura 3.4 apresentam o balanço hidrológico sequencial para os dados da mesma estação para o ano hidrológico 2005/2006. A Tabela 3.6 e a Figura 3.5 apresentam o balanço hidrológico sequencial para os dados da estação de Estarreja utilizando valores de ETP calculados através do método de Thornthwaite.

Tabela 3.4 – Balanço hidrológico sequencial (ano médio de 1980 a 2005) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro

	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Ano
PP	119.5	121.3	119.6	118.5	68.1	64.6	84.3	76.5	28.2	17.4	17.3	49.5	884.8
(ETP calculada através do método de Penman)													
ETP	43.0	18.8	12.0	14.8	24.6	54.2	73.5	104.5	115.5	120.5	107.4	67.5	756.1
PP-ETP	76.6	102.5	107.6	103.7	43.6	10.4	10.8	-28.1	-87.3	-103.1	-90.1	-17.9	128.7
ETR	43.0	18.8	12.0	14.8	24.6	54.2	73.5	104.5	115.5	17.4	17.3	49.5	529.7
RS	76.6	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	71.9	0.0	0.0	0.0	0.0	733.2
Exc	0.0	79.0	107.6	103.7	43.6	10.4	10.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	355.1
Def	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.3	103.1	90.1	17.9	226.5
(ETP calculada através do método de Thornthwaite)													
ETP	43.8	19.5	12.8	15.5	25.1	54.8	74.0	104.9	115.8	120.9	108.1	68.2	763.4
PP-ETP	75.7	101.7	106.9	103.0	43.0	9.7	10.3	-28.4	-87.5	-103.5	-90.8	-18.7	121.3
ETR	43.8	19.5	12.8	15.5	25.1	54.8	74.0	104.9	99.8	17.4	17.3	49.5	534.5
RS	75.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	71.6	0.0	0.0	0.0	0.0	747.3
Exc	0.0	77.4	106.9	103.0	43.0	9.7	10.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	350.3
Def	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	16.0	103.5	90.8	18.7	229.0
(ETP calculada através do método da tina de evaporação)													
ETP	39.8	30.5	26.9	30.7	36.5	59.8	72.7	85.1	100.8	106.0	98.2	72.0	758.9
PP-ETP	79.7	90.7	92.8	87.8	31.6	4.8	11.6	-8.7	-72.5	-88.7	-80.9	-22.4	125.9
ETR	39.8	30.5	26.9	30.7	36.5	59.8	72.7	85.1	100.8	36.2	17.3	49.5	585.7
RS	79.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	91.3	18.8	0.0	0.0	0.0	789.9
Exc	0.0	70.5	92.8	87.8	31.6	4.8	11.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	299.1
Def	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.4	17.3	49.5	84.2

Legenda: PP – precipitação ETP – evapotranspiração potencial  
 ETR – evapotranspiração real RS – reserva de água para as plantas  
 Exc – excedente hídrico Def – déficit hídrico  
 Valores em mm

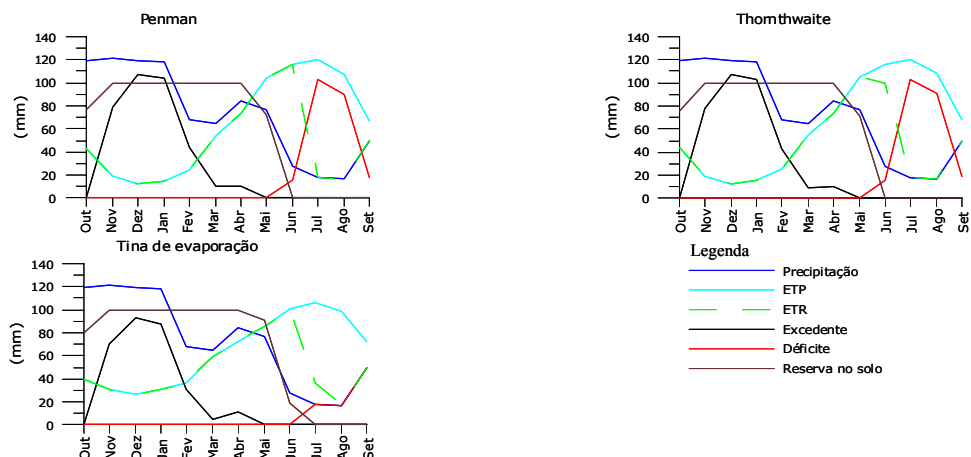


Figura 3.3 - Balanço hidrológico sequencial (ano médio de 1980 a 2005) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro

Da análise da Tabela 3.4 e da Figura 3.3 verifica-se que, no caso do método de Penman e da tina de evaporação, o sistema apresenta excedente hídrico nos meses de Novembro a Abril e déficit nos meses de Julho a Setembro. No caso do método de Thornthwaite, o sistema apresenta excedente hídrico de Novembro a Abril e déficit de Junho a Setembro.

Tabela 3.5 - Balanço hidrológico sequencial (ano hidrológico 2005/2006) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro

	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Ano
PP	88.3	91.9	60.6	50.2	69.6	130.7	116.0	9.0	19.4	5.6	35.5	86.3	763.1
(ETP calculada através do método de Penman)													
ETP	45.2	17.4	10.5	11.8	23.6	47.5	74.0	116.6	125.0	129.5	112.7	67.4	781.2
PP-ETP	43.1	74.5	50.1	38.4	46.0	83.2	42.0	-107.6	-105.6	-123.9	-77.2	18.9	-18.1
ETR	45.2	17.4	10.5	11.8	23.6	47.5	74.0	109.0	19.4	5.6	35.5	67.4	466.9
RS	43.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.9	662.0
Exc	0.0	17.5	50.1	38.4	46.0	83.2	42.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	277.3
Def	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.6	105.6	123.9	77.2	0.0	314.3
(ETP calculada através do método de Thornthwaite)													
ETP	81.8	37.8	29.8	18.2	24.0	46.6	71.0	93.0	126.6	143.0	131.4	95.1	898.4
PP-ETP	6.5	54.1	30.8	32.0	45.6	84.1	45.0	-84.0	-107.2	-137.4	-95.9	-8.8	-135.3
ETR	81.8	37.8	29.8	18.2	24.0	46.6	71.0	93.0	35.4	5.6	35.5	86.3	565.1
RS	6.5	60.6	91.4	100.0	100.0	100.0	100.0	16.0	0.0	0.0	0.0	0.0	574.4
Exc	0.0	0.0	0.0	23.4	45.6	84.1	45.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	198.0
Def	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	91.2	137.4	95.9	8.8	333.3
(ETP calculada através do método da tina de evaporação)													
ETP	54.8	23.4	26.6	22.2	24.5	63.0	64.3	112.8	90.0	110.3	126.1	53.8	771.8
PP-ETP	33.5	68.5	34.0	28.0	45.1	67.7	51.7	-103.8	-70.6	-104.7	-90.6	32.5	-8.7
ETR	54.8	23.4	26.6	22.2	24.5	63.0	64.3	109.0	19.4	5.6	35.5	53.8	502.1
RS	33.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	32.5	666.0
Exc	0.0	2.0	34.0	28.0	45.1	67.7	51.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	228.5
Def	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8	70.6	104.7	90.6	0.0	269.7

Legenda: PP – precipitação  
ETR – evapotranspiração real  
Exc – excedente hídrico  
Valores em mm

ETP – evapotranspiração potencial  
RS – reserva de água para as plantas  
Def – déficit hídrico

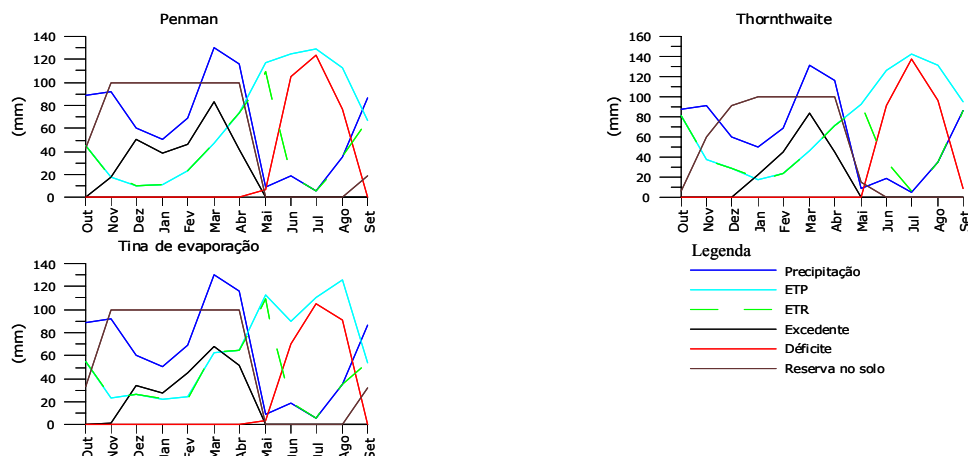


Figura 3.4 - Balanço hidrológico sequencial (ano hidrológico 2005/2006) utilizando valores de ETP calculados através dos métodos de Penman, Thornthwaite e tina de evaporação, para a estação de Aveiro

Da análise da Tabela 3.5 e da Figura 3.4 verifica-se que, no caso do método de Penman e da tina de evaporação, o sistema apresenta excedente hídrico nos meses de Novembro a Abril e déficit de Maio a Agosto. No caso do método de Thornthwaite, o sistema apresenta excedente hídrico de Janeiro a Abril e déficit de Maio a Agosto.

Tabela 3.6 - Balanço hidrológico sequencial utilizando valores de ETP calculados através do método de Thornthwaite para a estação de Estarreja

	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Ano
PP	119.0	155.0	154.0	168.0	150.0	127.0	89.0	73.0	42.0	12.0	22.0	63.0	1174.0
ETP	65.8	32.5	22.6	25.9	23.1	44.8	53.2	80.7	101.3	109.9	102.4	87.5	749.6
PP-ETP	53.2	122.5	131.4	142.1	126.9	82.2	35.8	-7.7	-59.3	-97.9	-80.4	-24.5	424.4
ETR	65.8	32.5	22.6	25.9	23.1	44.8	53.2	80.7	101.3	45.0	22.0	63.0	579.9
RS	53.2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	92.3	33.0	0.0	0.0	0.0	778.5
Exc	0.0	75.7	131.4	142.1	126.9	82.2	35.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	594.1
Def	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.0	22.0	63.0	97.0

Legenda: PP – precipitação  
ETR – evapotranspiração real  
Exc – excedente hídrico  
Valores em mm

ETP – evapotranspiração potencial  
RS – reserva de água para as plantas  
Def – déficit hídrico



Figura 3.5 - Balanço hidrológico sequencial utilizando valores de ETP calculados através do método de Thornthwaite para a estação de Estarreja

Da análise da Tabela 3.6 e da Figura 3.5 verifica-se que o sistema apresenta excedente hídrico de Novembro a Abril e défice de Julho a Setembro.

Ferreira (1995) estimou a taxa de infiltração na área de estudo em 70 a 80 % do excedente hídrico. Utilizando este valor e aplicando a Eq. 3.4 obtém-se diferentes taxas de recarga do aquífero superior, em função dos diferentes valores de ETR, das diferentes taxas de infiltração e dos dados de pluviosidade de Estarreja e de Aveiro, conforme a Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Valores de recarga do aquífero superior calculados através do método de Penman-Grindley

	70%	75%	80%
(dados de pluviosidade de Estarreja)			
Thornthwaite	416	446	475
(dados de pluviosidade de Aveiro – ano médio)			
Penman	214	229	244
Thornthwaite	245	263	280
Tina	209	225	239
(dados de pluviosidade de Aveiro – 2005/2006)			
Penman	194	207	222
Thornthwaite	139	148	158
Tina	160	171	183

### 3.4.2 Método de variação do nível piezométrico

O método de variação do nível piezométrico para o cálculo da recarga de aquíferos não confinados baseia-se na premissa de que a subida do nível piezométrico se deve à chegada de água que atinge o nível saturado e aí fica armazenada durante um determinado intervalo de tempo (Healy & Cook, 2002). Este método é aplicado desde os anos vinte do século passado. É um método simples e fácil de aplicar e apresenta duas vantagens principais: não são formuladas hipóteses em como a água flui através da zona não saturada, o que faz com que a existência de zonas de fluxo preferencial não limita a aplicação do método; e, o facto do nível da água medida num poço ser representativo de uma área de pelo menos vários metros quadrados, faz com que o

resultado deste método seja aplicável a uma determinada área e não apenas a um local pontual.

As principais desvantagens que o método apresenta são: não ser tão aplicável a aquíferos profundos como a aquíferos pouco profundos, uma vez que em aquíferos mais profundos as diferenças entre as subidas e descidas do nível da água são menos nítidas devido à maior distância que a água atravessa até atingir o nível piezométrico; a taxa de recarga varia significativamente numa região devido a factores como a geologia, geomorfologia, vegetação, etc., o que faz com que se tenha que escolher pontos para monitorizar o nível da água representativos de toda a região; este método não funciona com taxas de recargas não variáveis no tempo (por exemplo, se a taxa de recarga for constante e igual à taxa de drenagem, o método não prevê qualquer recarga); a dificuldade em identificar fenómenos que influenciam a variação do nível piezométrico não relacionados com a recarga, como a evapotranspiração, pressão atmosférica, presença de ar na zona não saturada, etc.; e a dificuldade em determinar o valor de porosidade eficaz. A taxa de recarga é calculada através da Eq. 3.5:

$$q_r = \eta_e \frac{dh}{dt} = \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad \text{Eq. 3.5}$$

onde  $q_r$  é a recarga,  $\eta_e$  é a porosidade eficaz,  $h$  é o nível piezométrico e  $t$  é o tempo.

Este método foi aplicado utilizando os dados obtidos pela medição quinzenal, de Janeiro de 2006 a Janeiro de 2007, da profundidade da água num poço situado nas imediações do CQE.

A Figura 3.6 representa a flutuação do nível da água no poço monitorizado. A recta representa a evolução esperada da profundidade da água caso não houvesse recarga. O valor  $\Delta h$  é obtido pela diferença entre o pico de menor profundidade da água e a projecção desse ponto na recta de tendência da descida do nível da água: o valor obtido foi 2.3 m. O valor de recarga calculado com este método foi 460 mm/ano.

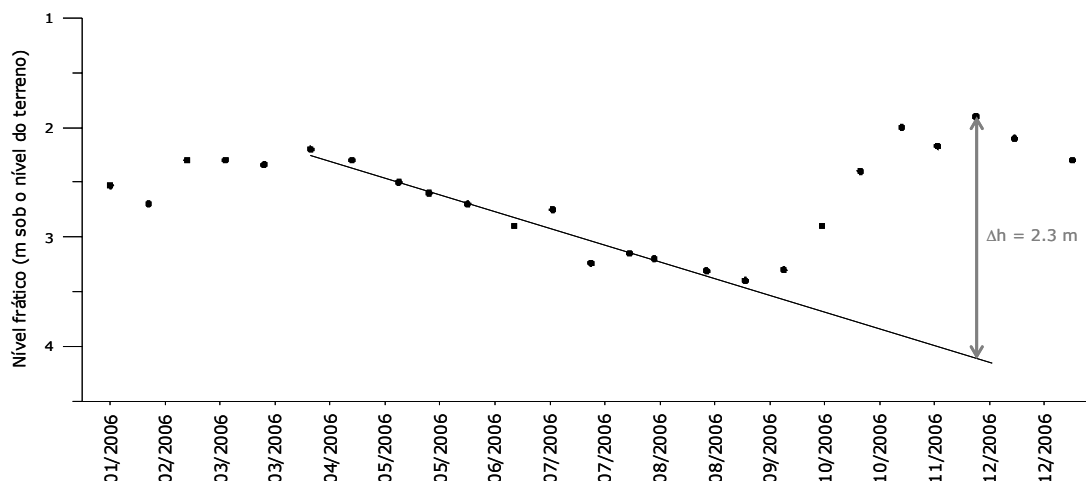


Figura 3.6 – Método utilizado para calcular a subida do nível piezométrico em resposta à precipitação

### 3.4.3 Método do balanço de massa de cloretos na zona saturada

A utilização do método de balanço de massa de cloretos para o cálculo da recarga de água subterrânea implica o conhecimento de três variáveis ambientais: precipitação média anual da área de estudo, média anual do total de cloretos que atingem o solo (através da precipitação ou deposição seca) e a concentração média de cloretos na água subterrânea da região.

O método assume que o ião cloreto tem um comportamento conservativo, sob condições estáveis é um traçador ambiental não adsorvido e a validade da sua aplicação depende das seguintes premissas: as únicas origens de cloretos na água subterrânea são a precipitação e a deposição seca, e não ocorre qualquer reciclagem de cloretos no aquífero; a entrada de cloretos devido à precipitação e deposição seca é constante ao longo de períodos longos de tempo; a água proveniente da precipitação é evaporada ou infiltra-se, sem haver uma significativa escorrência superficial; e não ocorre evaporação de água subterrânea a montante dos pontos de amostragem de água subterrânea.

De acordo com este método, a recarga anual média de um aquífero é calculada pela Eq. 3.6 (Allison & Hughes, 1978):

$$q_r = \frac{PP(C_p + C_s)}{C_{as}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

onde  $q_r$  é a recarga,  $PP$  é a precipitação média anual,  $C_p$  é a concentração média ponderada de cloretos na água da chuva,  $C_s$  é a quantidade de cloretos na deposição seca e  $C_{as}$  é a concentração média de cloretos na água subterrânea da região.



Para a aplicação deste método à área de estudo foram utilizados os valores de precipitação média anual de Estarreja (1174 mm/ano) e Aveiro (885 mm/ano) e o valor de precipitação da estação meteorológica de Aveiro (763 mm/ano) no ano hidrológico 2005/2006. A concentração de cloretos na água da chuva em Aveiro, com base em dados de monitorização durante 5 anos, é 5.29 mg/L (Condesso de Melo, 2002).

Para a concentração de cloretos na água subterrânea da região consideraram-se os valores 8.47 mg/L e 31.2 mg/L, obtidos na campanha de amostragem hidroquímica (Capítulo 5), que correspondem ao valor de concentração mais baixo e à mediana dos valores registados nas amostras consideradas de background, respectivamente. Aplicando a Eq. 3.6 obtém-se os valores de recarga do aquífero superior conforme mostra a Tabela 3.8.

A aplicação do método à área em estudo apresenta a limitação de não existirem valores de concentração para a água da chuva de Estarreja, que poderão eventualmente ser diferentes dos valores utilizados obtidos em Aveiro.

Tabela 3.8 - Valores de recarga anuais (mm) do aquífero superior calculados através do método do balanço de massa de cloretos

	Concentração de cloretos na água subterrânea	
	8.47 mg/L	31.2 mg/L
Aveiro – ano médio	553	150
Aveiro – 2005/2006	477	129
Estarreja	733	199

#### 3.4.4 Conclusões

A Tabela 3.9 resume os resultados obtidos com os diferentes métodos de cálculo da recarga do aquífero superior, e mostra que os valores obtidos para este processo variam conforme o método utilizado.

Para os métodos que dependem da precipitação, verifica-se que os valores de recarga variam bastante. O valor de recarga calculado quando se utilizam dados de precipitação de Estarreja, no caso do método Penman-Grindley, é superior ao dobro do valor utilizando os dados de precipitação de Aveiro (2005/2006), o que se fica a dever principalmente a valores de precipitação muito díspares.

Através do método da variação do nível piezométrico obtém-se um valor alto de recarga, o que está de acordo com os valores altos encontrados nos métodos anteriores utilizando valores de precipitação maiores.

O cálculo da recarga pelo método de balanço de massa de cloretos na zona saturada é influenciado pela concentração de cloretos considerada para o *background* da água subterrânea. A taxa de recarga calculada com a concentração mais baixa de cloretos é bastante superior à mesma taxa calculada com a mediana das concentrações de *background*, sendo que a primeira parece estar mais de acordo com os valores encontrados com os outros métodos.

Conclui-se que a taxa de recarga na região é bastante elevada, o que se deverá: a ser uma zona bastante húmida com precipitações elevadas (que podem ser superiores a 1000 mm); à elevada permeabilidade das formações, especialmente das areias de duna; à reduzida espessura da zona não saturada; e, à geomorfologia bastante aplanada. A reduzida densidade de drenagem superficial local confirma este facto.

Tabela 3.9 – Valores de recarga do aquífero superior calculados através dos vários métodos e utilizando diferentes valores de precipitação

Método	Resultados (mm/ano)		
	Dados de precipitação de Estarreja	Dados de precipitação de Aveiro (ano médio)	Dados de precipitação de Aveiro (2005/2006)
Penman-Grindley	446	225 - 229 - 263	148 - 171 - 207
Variação do nível piezométrico		460	
Balanço de massa de cloretos	199 - 733	150 - 553	129 - 477

### 3.5 Descarga do sistema aquífero

A descarga do SAQA é feita essencialmente em favor da Ria de Aveiro, de rios, de linhas de água, de lagoas e do mar, e através da exploração da água subterrânea para uso doméstico, agrícola e industrial. Peixinho de Cristo (1985) estimou as extracções anuais do SAQA em 170 hm<sup>3</sup> para rega, em 4.5 hm<sup>3</sup> para abastecimento público e em 4 a 5 hm<sup>3</sup> para indústria.

Na zona de estudo a descarga é essencialmente feita através da exploração do aquífero superior para a agricultura e do aquífero semi-confinado para a indústria e para fins domésticos. A descarga natural do aquífero superior faz-se também em direcção a massas de água superficial como a lagoa de Veiros e a Ria de Aveiro.

### 3.6 Conclusões

O SAQA na área de estudo é formado por um aquífero superior, por um aquífero confinado e por um aquífero inferior (aquífero da base do Quaternário).

O aquífero superior é constituído por duas unidades aquíferas: areias superficiais (camada 9) e areias finas (camadas 7 e 7a), por vezes separadas por uma camada fina de lodos (camada 7b). Na zona Nordeste da área de estudo praticamente não existe a camada de lodos entre as camadas aquíferas, estas camadas são bastante espessas e assentam directamente sobre o substrato rochoso constituído por xistos.

O aquífero é constituído por lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6). Aparece nas partes Oeste e Sul da área de estudo e aumenta tendencialmente de espessura para Sul e para Oeste. Esta unidade confina parcialmente o aquífero da base do Quaternário.

O aquífero da base do Quaternário é constituído por três camadas: areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5); lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4); e areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2). Surge na parte Oeste e Sul da área de estudo e aumenta de espessura nestas direcções.

O substrato rochoso é constituído por xistos na parte Este da área de estudo, enquanto que na parte Oeste é constituído por grés do Cretácico.

A condutividade hidráulica do aquífero superior é bastante elevada e variável. Varia de 20 a 105 m/dia, dependendo se as areias são mais ou menos limpas e da presença de intercalações lodosas. Os valores mais elevados foram encontrados na zona Nordeste da área de estudo, onde a espessura das areias superficiais (camada 9) e das areias finas por vezes com pequenos calhaus rolados (camadas 7 e 7a) é maior e onde não surgem lodos e areias lodosas com restos vegetais (camada 7b).

O fluxo das águas subterrâneas desenvolve-se genericamente de Este para Oeste, segue a topografia da zona e favorece as linhas de água. Na zona do CQE há uma divisória de águas subterrâneas para NW e para SW. A Este do CQE o gradiente hidráulico é 0.023. A Oeste do CQE, onde a topografia é mais aplanada, o gradiente hidráulico varia de 0.001 a 0.01.

A velocidade efectiva real da água subterrânea varia conforme a zona considerada da área de estudo. A grande variedade dos valores de condutividade hidráulica e o facto de só se conhecer um valor geral para toda a área de porosidade eficaz torna difícil calcular a velocidade efectiva da água subterrânea. Na zona do CQE a velocidade efectiva varia de 500 a 1020 m/ano.

A recarga do sistema aquífero na área de estudo é feita essencialmente pela infiltração da água da chuva. A descarga é feita através da exploração da água subterrânea e para as linhas de água e Ria de Aveiro.

A utilização e comparação de diferentes métodos para o cálculo da recarga da água subterrânea mostra que os valores obtidos para a taxa de recarga variam conforme o método utilizado. A taxa de recarga na região é bastante elevada, o que se deverá: a ser uma zona bastante húmida; à elevada permeabilidade das formações, especialmente das areias de duna; e à geomorfologia bastante aplanada. Considera-se que a recarga se situa entre os 400 e os 700 mm/ano.

#### 4. Prospecção geofísica

Genericamente, os métodos de prospecção geofísica são métodos de observação indirecta que se baseiam na identificação e mapeamento de contrastes de propriedades físicas. Alguns métodos de prospecção geofísica podem contribuir para o estudo de plumas de contaminação. A vantagem da utilização destes métodos consiste em permitir identificar e delimitar zonas anómalas possivelmente associadas a plumas de contaminação, particularmente no que diz respeito à sua extensão, profundidade e intensidade de uma forma rápida e económica. Conforme o método utilizado, determinadas propriedades físicas do meio investigado podem ser identificadas e/ou os seus contrastes, de acordo com as respostas produzidas.

Define-se zona anómala ou anomalia como uma zona onde uma determinada propriedade física, condutividade eléctrica por exemplo, assume valores nitidamente distintos do meio envolvente, sendo possível inferir sobre o seu comportamento anómalo.

A delimitação de uma zona potencialmente anómala permite estabelecer relações espaciais, ainda que de forma qualitativa, com determinada pluma de contaminação. Deste modo, é possível programar de forma mais rigorosa uma campanha de amostragem de água subterrânea, seleccionando-se a localização e a profundidade de pontos a amostrar. A aplicação de métodos de prospecção geofísica, na vertente das suas conclusões, contribui, entre outros, para uma melhor programação da campanha de amostragem hidroquímica, com consequências positivas na melhor caracterização da área de estudo e na optimização de recursos humanos, temporais e financeiros.

Actualmente os métodos geofísicos mais utilizados no estudo de plumas de contaminação são, entre outros, o radar, os métodos electromagnéticos e os métodos eléctricos (Senos Matias, 2001). Os métodos electromagnéticos têm vindo a ser utilizados com sucesso no estudo de plumas de contaminação, quando os contaminantes (meio contaminado) têm condutividade eléctrica distinta do meio não contaminado (Greenhouse *et al.*, 1987; Senos Matias *et al.*, 1994; Jordan & Constantini, 1995; Senos Matias, 2001; Taunt, 2001; Figueiredo, 2006) Para o estudo da pluma de contaminação na envolvente ao CQE optou-se por utilizar o método electromagnético, no domínio frequência, com o equipamento Geonics EM34-3.

Esta escolha teve como base o facto de já terem sido efectuadas duas campanhas no mesmo local com o mesmo equipamento (Senos Matias *et al.*, 1994; Taunt, 2001), bem como a forma expedita aliada à leitura directa da condutividade do meio que o método proporciona. O georradar, apesar de ser um método expedito, apenas permite

delimitar a geometria da zona anómala com base na atenuação da onda electromagnética (função da condutividade eléctrica) de uma forma qualitativa e não quantitativa. Tem por outro lado a vantagem de se poder obter a geometria do meio prospectado de forma muito precisa. Existe uma limitação na profundidade máxima investigada sendo função quer da frequência quer da própria condutividade do meio. Apesar de evidente a complementaridade deste método, para este trabalho não foram contemplados trabalhos limitando o processamento final (inversão) dos dados provenientes da prospecção electromagnética. Por outro lado, os métodos eléctricos permitem a obtenção de dados de boa qualidade mas são demorados na aquisição. Este factor limitou de forma proibitiva a sua escolha, uma vez que a área proposta para a campanha era demasiadamente extensa.

O equipamento Geonics EM34-3 é bastante utilizado para o mapeamento de zonas associadas a plumas de contaminação, uma vez que permite registar variações laterais e em profundidade da condutividade eléctrica aparente. Apresenta como vantagens principais: não necessitar de contacto directo com o terreno, evitando problemas relacionados com o contacto entre o equipamento e o meio; velocidade de aquisição de dados rápida, quase ao nível da velocidade de passo dos operadores, o que possibilita uma cobertura de uma área extensa num período de tempo relativamente curto (é possível a aquisição digital de dados em tempo real com um *data logger* através de GPS e de veículos especialmente adaptados). Apresenta como desvantagens o facto de ser susceptível a ruído electromagnético provocado, entre outros, por cabos de alta tensão, tubos e cabos enterrados, vedações e veículos em movimento, o que provoca leituras instáveis ou mesmo impossibilidade de as realizar; na prática é muito difícil e mesmo desaconselhado, utilizar este equipamento em ambientes urbanos, junto a fábricas, junto a estradas movimentadas e junto a caminhos-de-ferro. Os valores de condutividade eléctrica lidos no equipamento são considerados aparentes, pois não têm em conta um processo de inversão (modelação de dados) que integre informação adicional de outros métodos geofísicos e das características litoestratigráficas, mineralógicas, hidrogeológicas, etc. do terreno.

Os objectivos da campanha de prospecção electromagnética foram:

- delimitar a extensão, profundidade e intensidade de uma zona potencialmente anómala, provavelmente associada a uma pluma de contaminação (mapeamento de condutividade eléctrica aparente);
- obter dados para posterior comparação com os provenientes de trabalhos anteriores, com o intuito de avaliar a evolução temporal da pluma de contaminação;

- contribuir para o desenvolvimento de um modelo final no qual constem dados: provenientes de diferentes métodos geofísicos; hidrogeológicos; hidroquímicos; e geológicos.

#### 4.1 Fundamentos teóricos do método electromagnético

Os métodos electromagnéticos de prospecção geofísica são técnicas geoeléctricas que baseiam o seu funcionamento num campo electromagnético variável no tempo. Este campo é gerado por uma corrente alterna que circula numa bobine. Essa corrente é uma função sinusoidal, caracterizada por uma frequência, logo função do tempo.

Estes métodos baseiam-se no modo como as ondas electromagnéticas se propagam no meio a prospectar entre a fonte emissora e a fonte receptora, medindo a respectiva condutividade eléctrica ou o seu inverso, a resistividade eléctrica. A relação entre a condutividade e resistividades eléctricas é dada pela Eq. 4.1 (Taunt, 2001; Figueiredo, 2006):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde  $\sigma$  (S/m) é a condutividade eléctrica e  $\rho$  (ohm m) é a resistividade eléctrica.

A aplicação deste método consiste em gerar um campo electromagnético à superfície do terreno através de antenas ou bobines. O campo electromagnético primário gerado à superfície induz correntes no terreno (correntes *eddy*). Estas correntes originam um campo electromagnético secundário, cuja fase tem um avanço de 90° em relação ao campo electromagnético primário. A indução electromagnética, nome pelo qual é conhecido este fenómeno, é intensa na presença de metais uma vez que estes têm grande capacidade de conduzir electrões. A indução electromagnética ocorre igualmente na presença de outros materiais através de correntes iónicas (McNeill, 1980). Os dois campos são medidos na bobine receptora e a relação entre as respectivas magnitudes permite calcular a condutividade aparente do terreno (McNeill, 1980). A Figura 4.1 ilustra o funcionamento deste método.

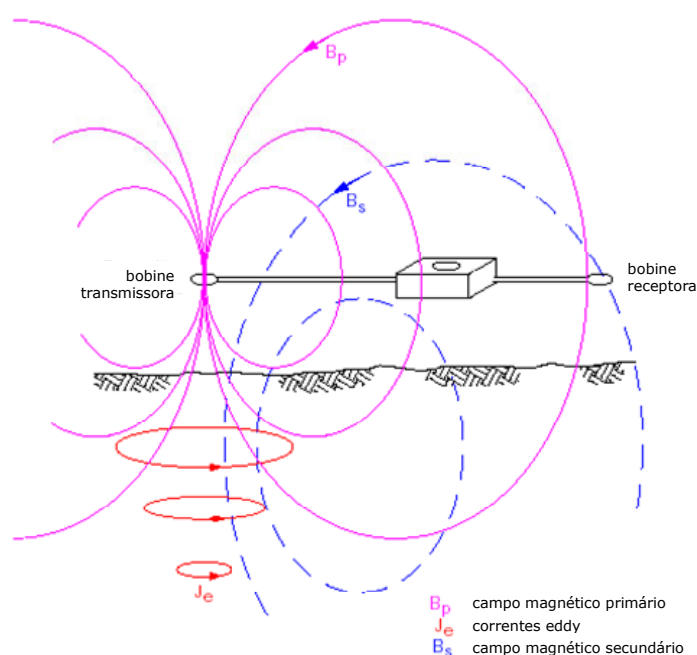


Figura 4.1 – Esquema de desenvolvimento do método electromagnético com indicação da posição das bobines transmissora e receptora, bem como dos campos electromagnéticos e correntes eddy geradas (adaptado de Arcone, 1981 em NGA, 2000)

A maior parte dos solos e rochas têm uma condutividade eléctrica baixa. Este parâmetro aumenta na presença de minerais electricamente condutores como a magnetite, pirrotite, pirite e grafite e na presença de água. Neste último caso a condutividade é fundamentalmente electrolítica, ou seja, a passagem dos electrões faz-se através do electrólito (neste caso água e sais minerais dissolvidos) contido nos poros de solos e rochas. Segundo McNeill (1980), a condutividade eléctrica de um terreno depende dos seguintes factores: minerais constituintes das rochas; porosidade do meio; quantidade de electrólito que preenche os poros; quantidade e composição dos sais dissolvidos no electrólito; temperatura; e presença de argilas com capacidade de troca catiónica moderada a alta.

A Figura 4.2 representa os valores médios de condutividade eléctrica para vários tipos de rocha e outros terrenos. A gama de variação dos valores de condutividade eléctrica deve-se à maior ou menor presença de água e iões dissolvidos, aumentando com a presença de água e com a concentração de iões em solução.



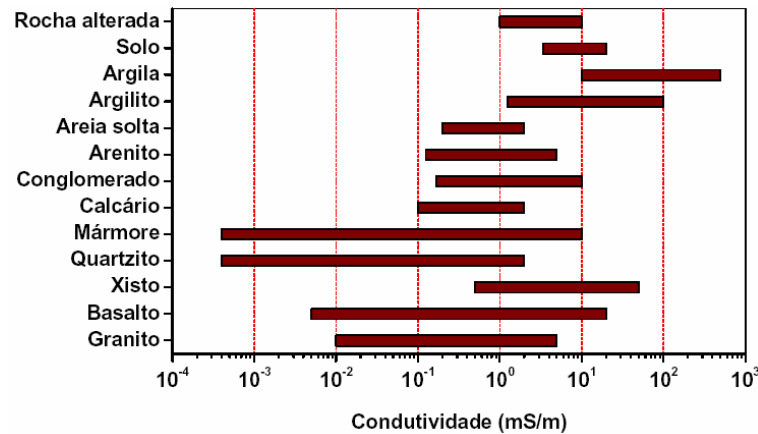


Figura 4.2 – Valores de condutividade eléctrica para vários tipos de rocha e outros terrenos (Figueiredo, 2006)

As medidas de condutividade eléctrica aparente representam uma média da condutividade eléctrica do terreno, desde a superfície até à profundidade efectiva de investigação (NGA, 2000).

A profundidade de penetração do campo electromagnético, que está directamente relacionada com a profundidade efectiva de investigação, é definida como a profundidade à qual a amplitude de uma onda decresceu 37% (equivalente a  $1/e$ , onde  $e$  é o número de Nepper) relativamente à amplitude inicial (Sheriff, 1991 em Taunt, 2001), depende da condutividade do meio e da frequência do sinal electromagnético e é dada pela Eq. 4.2 (Keary & Brooks, 1984):

$$h = \frac{100}{\sqrt{\sigma \cdot f}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde  $h$  (m) é a profundidade de penetração efectiva,  $\sigma$  (S/m) é a condutividade eléctrica e  $f$  (Hz) é a frequência do campo electromagnético.

## 4.2 Metodologia

Tal como já foi referido, a avaliação da contaminação neste estudo foi realizada com o equipamento Geonics EM34-3, cuja profundidade de investigação varia com a frequência e orientação do dipolo (vertical ou horizontal). A Tabela 4.1 mostra as profundidades de investigação teóricas para as quatro configurações utilizadas com o EM34-3 neste estudo. Geralmente as profundidades de investigação efectivas tendem a ser inferiores às teóricas (NGA, 2000).

Tabela 4.1 – Profundidades de investigação teóricas atingidas neste estudo (adaptado de Ogilvy *et al.*, 1991)

Espaçamento entre bobines (m)	Orientação dos dipolos	Frequência (Hz)	Profundidade de penetração (m)
20	HD	1600	11.8
20	VD	1600	25.3
40	HD	400	23.5
40	VD	400	50.6
Legenda:		HD – dipolo horizontal (bobines verticais) VD – dipolo vertical (bobines horizontais)	

Inicialmente efectuaram-se medidas com quatro geometrias diferentes:

- medidas de vinte em vinte metros, bobines verticais com separação de vinte metros (V20);
- medidas de vinte em vinte metros, bobines horizontais com separação de vinte metros (H20);
- medidas de quarenta em quarenta metros, bobines verticais com separação de quarenta metros (V40);
- medidas de quarenta em quarenta metros, bobines horizontais com separação de quarenta metros (H40).

Estas medidas correspondem a profundidades de investigação teóricas de 11.8 m, 25.3 m, 23.5 m e 50.6 m, respectivamente. Como se verá mais à frente, verificou-se que no caso do primeiro perfil realizado, que as medidas obtidas correspondentes às profundidades de investigação 23.5 e 25.3 m, possuíam valores muito semelhantes de condutividade eléctrica e optou-se por eliminar a medida V40. Esta opção permitiu otimizar o tempo dispendido para o trabalho de campo.

O processo de aquisição de dados, em cada perfil, iniciava-se pela montagem e calibração do equipamento. O operador com a bobine emissora colocava-se no início do perfil enquanto o operador com a bobine receptora colocava-se 20 m à frente, no sentido do final do perfil. Após o registo dos valores, relativos ao primeiro ponto de amostragem, das medidas V20 e H20, o operador com a bobine receptora avançava 20 m e registava-se o valor, relativo ao primeiro ponto de amostragem, da medida H40. Em seguida, o operador com a bobine emissora avançava 20 m e registavam-se os valores, relativos ao segundo ponto de amostragem, das medidas V20 e H20. Após este registo, ambos os operadores avançavam 20 m e repetiam, para o terceiro ponto de amostragem, o procedimento descrito para o primeiro ponto de medida. Este procedimento de aquisição de dados foi repetido até ao final do perfil.

O operador portador da bobine emissora transportava o equipamento Garmin GPSMAP 76S onde eram registadas instantaneamente, com intervalos de cinco segundos, as posições deste operador; este operador registava igualmente pontos de referência na folha nº 163 da Carta Militar de Portugal (escala 1:25000). O operador com a bobine receptora registava os valores de condutividade eléctrica lidos no equipamento Geonics EM34-3 e eventuais anotações relativas ao posicionamento das bobines, presença de potenciais fontes de ruído, medidas instáveis, etc.

O reconhecimento da área foi feito com o auxílio de um veículo todo o terreno e do equipamento Garmin GPSMAP 76S onde eram registadas instantaneamente, com intervalos de um segundo, as localizações do veículo. Este procedimento permitiu mapear caminhos que não se encontram cartografados na folha nº 163 da Carta Militar de Portugal (escala 1:25000).

Os dados registados pelo equipamento Garmin GPSMAP 76S foram descarregados com o software GPS TrackMaker e implantados em SIG com o software ArcGis 9.1.

A campanha de campo iniciou-se pela repetição, quando possível, da campanha realizada em trabalhos anteriores (Senos Matias *et al.*, 1994; Taunt, 2001) para que se pudessem comparar os dados em trabalhos futuros. Ao longo da campanha, com a obtenção e análise preliminar dos resultados, surgiram dúvidas sobre zonas não amostradas. A segunda fase da campanha foi então constituída por quatro novos perfis, de forma a completar a informação obtida. Estas duas fases foram conduzidas de 15 de Dezembro de 2005 a 1 de Março de 2006, durante onze dias. Parte do tempo foi dispendida em reconhecimento do terreno para seleccionar a melhor localização dos novos perfis.

Após a análise dos dados de campo considerou-se importante efectuar novos perfis que completariam as duas fases iniciais e permitiriam caracterizar melhor a zona anómala. A terceira fase da campanha decorreu durante três dias, de 26 a 28 de Junho de 2006. Escolheram-se estas datas uma vez que alguns dos perfis a efectuar seriam na lagoa de Veiros, que nesta altura do ano estava praticamente seca. Nos perfis efectuados na segunda parte da campanha fizeram-se apenas medidas de quarenta em quarenta metros. Optou-se por esta geometria de aquisição fundamentalmente pelo facto de não haver mais disponibilidade temporal para realizar a campanha com amostragem mais apertada. A informação obtida foi, no entanto, valiosa, permitindo um melhor conhecimento sobre o comportamento da anomalia na zona da lagoa de Veiros, apesar da menor resolução espacial obtida na amostragem.

O tratamento informático dos dados recolhidos em campo foi feito através dos softwares ArcGis 9.1, Surfer 8, RockWorks 2004 e GPS TrackMaker.

### **4.3 Área de prospecção**

Neste estudo assumiu-se que o meio é relativamente homogéneo, não isotrópico (constituído por sedimentos com alternâncias de areias, argilas e lodos, não deformados por orogenia), o que permite admitir que a variação da condutividade eléctrica na área de estudo se deve essencialmente a dois factores: concentração de iões dissolvidos no electrólito; e, presença de camadas de argilas e/ou lodos, ainda que eventualmente pouco espessas.

Para a área em questão, considerou-se, com base em trabalhos anteriores, que a contribuição relativa dos iões responsáveis pela contaminação existente seria muito superior à contribuição das camadas de argila e/ou lodos no que diz respeito à condutividade total do meio.

Efectuaram-se vinte e cinco perfis na área de estudo. A maioria dos perfis foi feita em estradas e caminhos florestais. Os restantes foram efectuados na lagoa de Veiros, quando esta se encontrava praticamente seca e ainda em campos agrícolas. A extensão total dos perfis é cerca de 28500 m, realizaram-se 1244 pontos de amostragem, num registo total de 3164 medidas. Estas medidas dividiram-se da seguinte forma: 1236 medidas V20, 1229 medidas H20, 88 medidas V40 e 611 medidas H40. A Figura 4.3 mostra a localização dos perfis realizados neste trabalho.

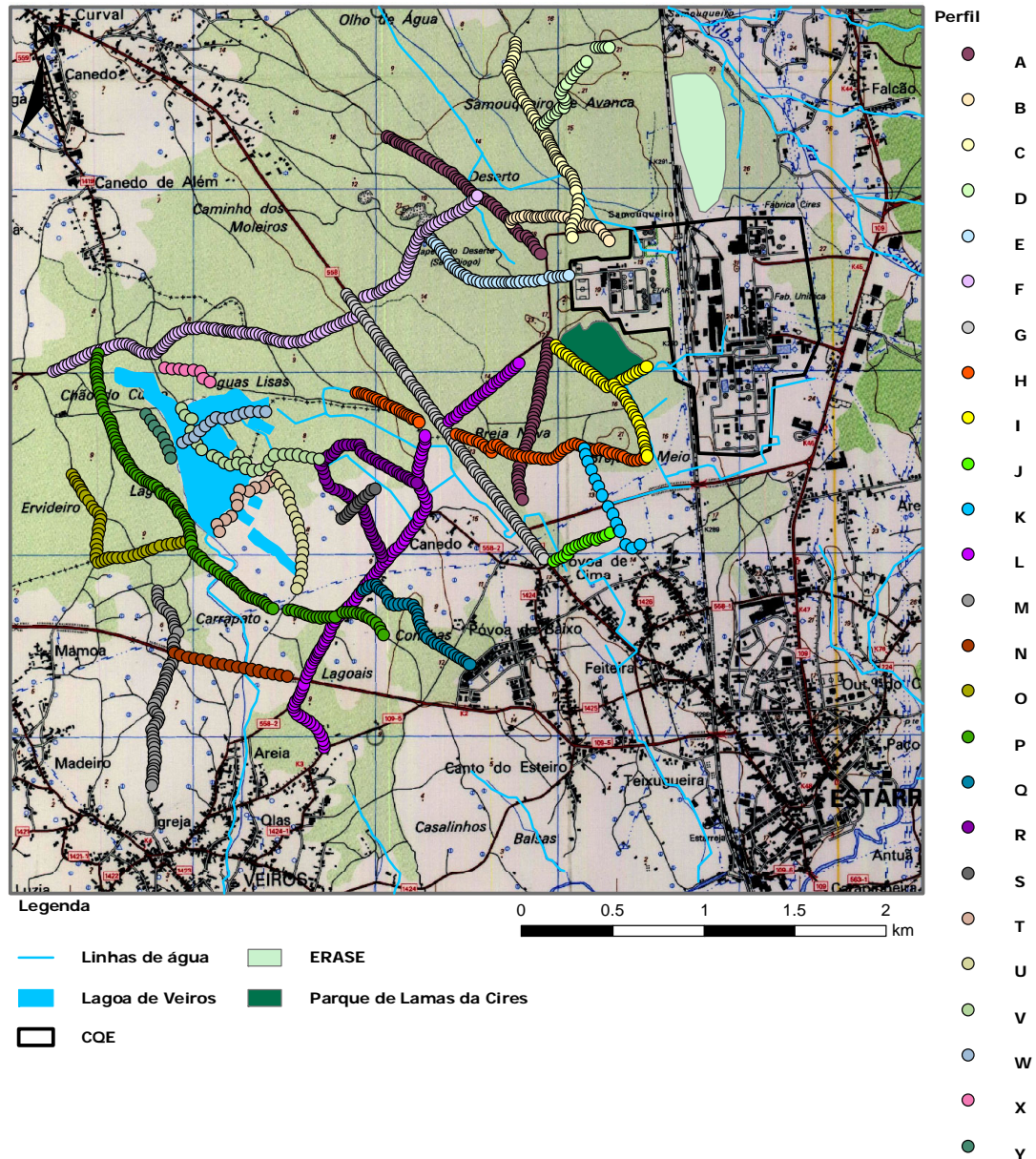


Figura 4.3 – Localização dos perfis electromagnéticos realizados na área de estudo

A selecção da localização dos perfis foi feita considerando os seguintes objectivos: repetir as campanhas realizadas anteriormente; e, obter dados em zonas não cobertas pelas campanhas anteriores. A localização dos novos perfis teve como objectivos: o estudo da zona anómala a Sul e a Oeste do parque de lamias da CIRES (perfil I); o estudo da zona anómala a Norte e a Oeste da estrutura de confinamento do ERASE (perfil D); a delimitação da zona anómala, possivelmente sob influência da vala de S. Filipe, a Sul do CQE (perfis J e K); o estudo da influência da lagoa de Veiros na zona anómala (perfis P, T, U, V, W, X e Y); o estudo da relação da vala do Canedo com a

zona anómala (perfis R e S); e, a delimitação da zona anómala a Sul da lagoa de Veiros e a possível influência da vala de Veiros (perfil N).

O perfil G, posicionado ao longo de uma estrada com muito tráfego, tornou a aquisição de dados muito difícil, com possível diminuição da qualidade dos dados. A aquisição de dados relativos à medida H40 mostrou-se inviável, tendo-se decidido abandonar esta geometria para este perfil.

## 4.4 Processamento de dados

### 4.4.1 Eliminação da medida V40

Após a realização do primeiro perfil (perfil F) analisaram-se os resultados e, tendo em conta a relativa homogeneidade do meio, concluiu-se que a medida V40 poderia ser eliminada, uma vez que os valores de condutividade eléctrica eram muito semelhantes aos obtidos com a medida H20. Optou-se assim por manter a medida H20 em detrimento da medida V40 por três motivos: maior quantidade de pontos de medida obtidos, que fornecem mais e melhor informação de subsolo; menor susceptibilidade a ruído electromagnético devido ao menor volume sujeito a indução; e maior facilidade e rapidez em adquirir dados com a bobine horizontal do que com a bobine vertical.

Fez-se a análise estatística do conjunto das duas medidas e apresentam-se as respectivas diferenças na Tabela 4.2. Da análise da tabela confirma-se que as variações são muito baixas.

O gráfico da Figura 4.4 mostra a comparação entre os resultados das medidas H20 e V40 do perfil F. Observa-se uma coincidência entre os dois conjuntos, tanto nas tendências de subida e descida de valores como na magnitude dos valores propriamente ditos.

Tabela 4.2 – Estatística da variação entre os resultados obtidos com as medidas H20 e V40 do perfil F

	Valores absolutos (mS/m)	Valores em percentagem
N	88	
Média	0.7	7.1
Mediana	0.6	6.2
Percentil 90	1.3	14.0
Percentil 95	1.6	15.6
Desvio padrão	0.5	5.1
Mínimo	0.0	0.0
Máximo	2.7	23.5

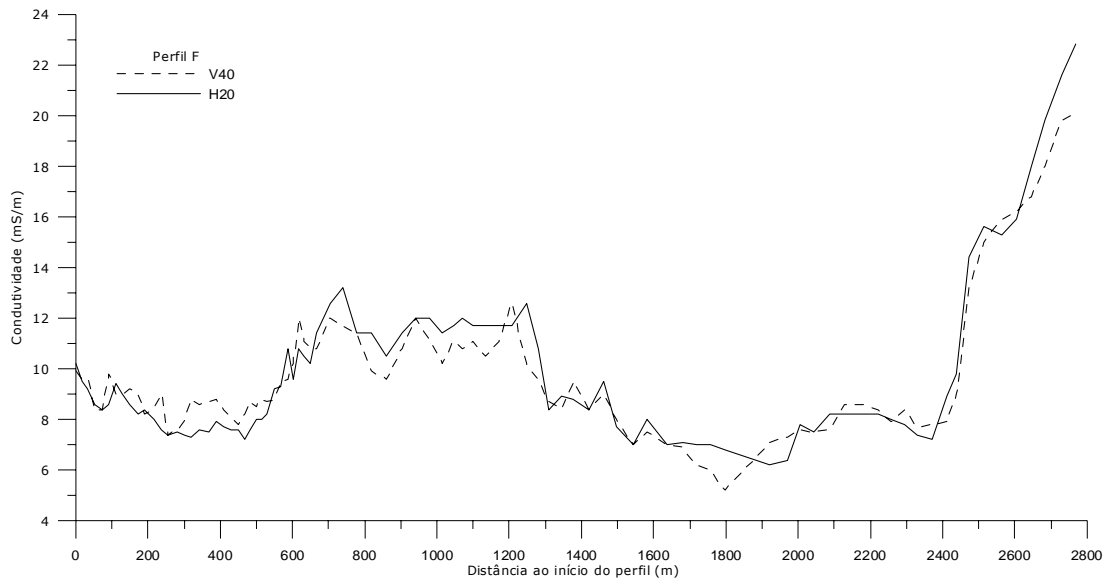


Figura 4.4 – Análise gráfica comparativa das medidas V40 e H20 do perfil F

#### 4.4.2 Filtragem de dados

Os valores obtidos com este método, e com este equipamento em particular, estão sujeitos a erros, maiores ou menores. Estes erros reflectem-se em medidas instáveis, valores anómalos ou impossibilidade de obter um valor para a medida pretendida. Os factores que geralmente originam os erros são, entre outros: ruído electromagnético; valores de condutividade eléctrica, muito baixos ou muito elevados, próximos do limite de detecção do aparelho; dificuldades de operação com o equipamento, especialmente a não coplanaridade das bobinas; a não correcta calibração do equipamento.

Foram aplicados diversos filtros estatísticos aos dados brutos de campo. Aferiu-se, dentre eles, qual o filtro que melhor permitia corrigir valores nitidamente anómalos, de carácter fortemente pontual, mantendo simultaneamente a assinatura geral do perfil, nomeadamente a intensidade das variações de condutividade eléctrica do meio.

Os filtros estatísticos utilizados foram a “mediana de três”, “mediana de cinco” e “média de três”. A mediana de três atribui a um ponto o valor da mediana entre o valor desse mesmo ponto e os valores do ponto anterior e seguinte. A mediana de cinco atribui a um ponto o valor da mediana entre o valor desse mesmo ponto e os valores dos dois pontos anteriores e seguintes. A média de três atribui a um ponto o valor da média entre o valor desse mesmo ponto e os valores do ponto anterior e seguinte. A Tabela 4.3 resume a análise estatística dos três filtros testados. Verifica-se que para as três configurações, a mediana de três é o filtro que apresenta menores percentagens de variação em relação ao valor original. Comparando a mediana de cinco com a média de três, verifica-se que as percentagens de variação são

semelhantes, sendo mais baixas para a mediana de cinco nos parâmetros estatísticos média e mediana e mais altas nos parâmetros estatísticos percentil 90 e percentil 95, o que significa que a mediana de cinco varia em menos casos, mas apresenta variações de maior amplitude.

Observou-se, para frequências mais baixas, uma maior instabilidade de valores e o surgimento de picos anómalos fora do comportamento local. Este comportamento pode eventualmente ser justificado pelo maior volume integrado que, em zonas de ruído mais elevado, contribui para o aumento da instabilidade das medidas e o eventual surgimento de picos anómalos locais.

A medida H40 é aquela que apresenta maiores variações entre os valores filtrados e os dados originais. Este facto deve-se, para além do que já foi exposto, ao aumento da distância entre registos, o que faz com que a filtragem seja feita com valores de registos mais distantes. Este aumento da distância entre registos aumenta a probabilidade de se encontrarem valores de condutividade eléctrica com maiores diferenças. Verifica-se que as percentagens máximas de variação são bastante elevadas. Assim, através da filtragem dos dados, foi possível manter o ponto de medida e estimar o valor de condutividade eléctrica aparente, de acordo com a assinatura local. Se não tivesse sido aplicado este tipo de filtro, estes pontos de medida e respectivos valores de condutividade eléctrica aparente possivelmente seriam eliminados.

Tabela 4.3 – Parâmetros estatísticos das percentagens de variação dos valores obtidos com os três diferentes filtros, em relação aos valores originais.

	V20			H20			H40		
	m3	m5	M3	m3	m5	M3	m3	m5	M3
N	1229	1229	1229	1228	1228	1228	608	608	608
Média	1.8	3.1	3.5	4.3	5.6	5.8	16.0	22.5	18.9
Mediana	0.0	0.0	2.0	0.0	2.2	3.1	2.3	4.7	6.0
Percentil 90	5.0	8.3	7.0	11.3	13.5	12.9	21.4	26.1	23.2
Percentil 95	7.8	12.9	11.8	18.7	21.6	18.5	32.1	37.1	33.3
Desv. Padrão	7.9	8.8	6.6	12.6	13.6	10.9	36.0	50.5	33.5
Mínimo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Máximo	225.0	225.0	158.3	187.1	223.7	181.4	578.6	1025.0	564.3
	m3 – mediana de três			m5 – mediana de cinco			M3 – média de três		

A Figura 4.5 representa os valores não filtrados e os valores dos diferentes filtros das medidas V20 e H20 do perfil H. Foi seleccionado este perfil para mostrar a comparação entre os diferentes filtros devido às suas características de amplitude e variações pontuais de condutividade eléctrica, que ilustram bem o problema abordado.



Nos gráficos da Figura 4.5 identificam-se com facilidade pontos claramente anómalos. Identificam-se igualmente oscilações de menor amplitude.

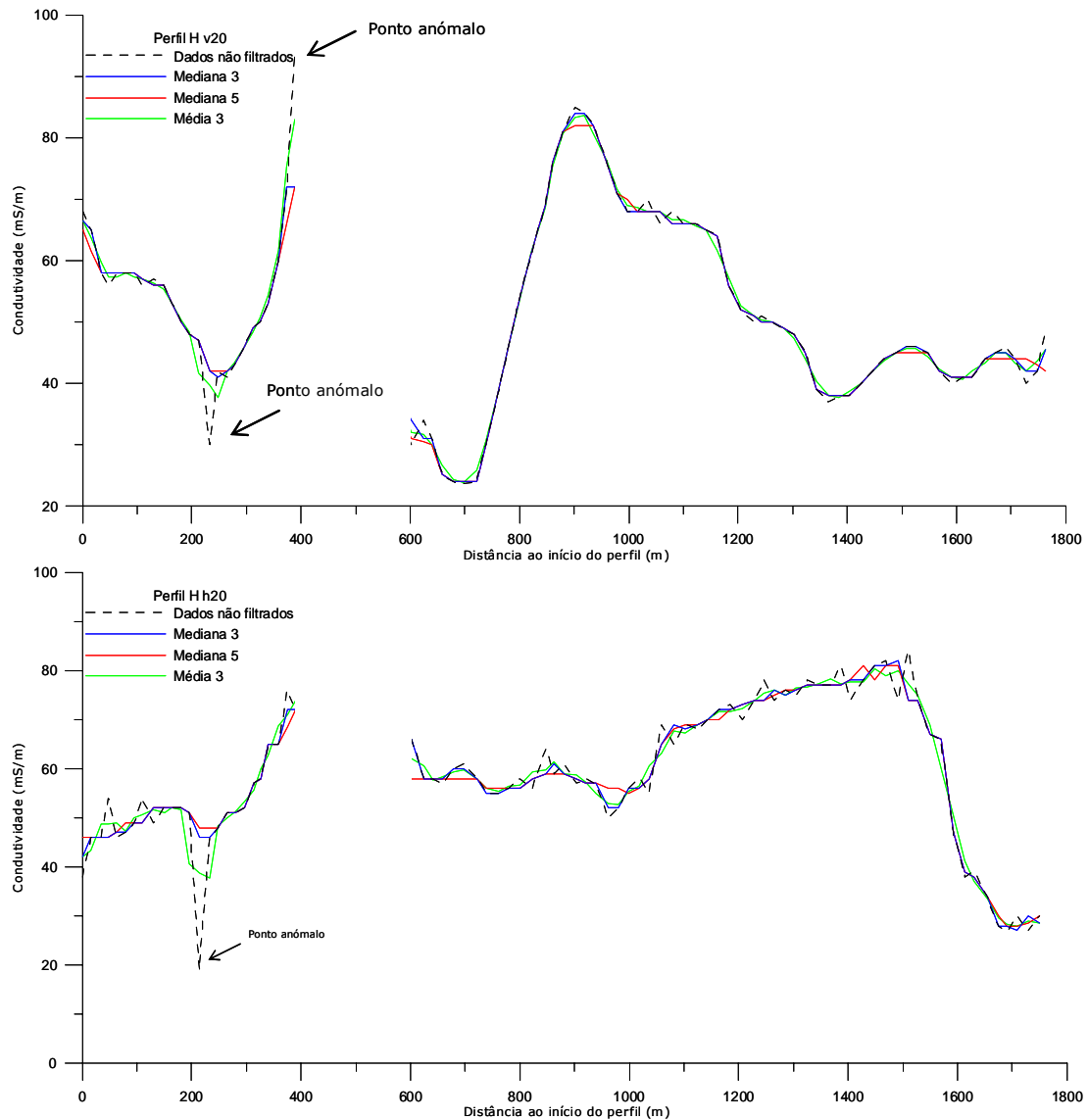


Figura 4.5 – Dados do perfil H, medidas V20 e H20, não filtrados e após aplicação dos diferentes filtros

Verifica-se que a mediana de três é, no conjunto dos filtros testados, aquele que melhor se adapta aos dados, permitindo eliminar os valores claramente anómalos, ao mesmo tempo que mantém o carácter geral da tendência de evolução dos valores de condutividade eléctrica. Este filtro tem ainda a vantagem de não permitir que um ponto anómalo influencie os restantes.

A mediana de cinco, ao eliminar pontos anómalos, elimina também a assinatura característica da evolução dos valores de condutividade eléctrica ao longo dos perfis,

uma vez que altera de forma significativa os valores nas imediações dos pontos anómalos. Este facto é particularmente evidente nos patamares que a curva dos valores filtrados descreve, cortando as tendências de subida e descida dos valores de condutividade eléctrica.

A média de três suaviza todo o perfil, modificando os valores que precedem e sucedem o ponto central. Desta forma, observa-se de forma sistemática um alargamento das anomalias que modifica o carácter fundamental dos perfis. Este filtro apresenta ainda a desvantagem de por vezes não eliminar uma anomalia, mas sim deslocá-la no espaço para registos imediatamente anteriores ou posteriores. Conclui-se da análise dos gráficos que a média de três introduz bastante erro no processo de filtragem dos dados.

Após o processo de teste dos diferentes filtros, decidiu-se que a análise e representação dos dados seria feita a partir dos valores obtidos com o filtro mediana de três.

## **4.5 Resultados**

Os valores de condutividade eléctrica aparente, não filtrados, são apresentados no Anexo 4.1.

### **4.5.1 Mapas de condutividade**

Os mapas de condutividade eléctrica aparente foram realizados através da utilização dos softwares Surfer 8 e ArcMap 9.1.

Os dados pré processados foram introduzidos no software Surfer 8, onde se testaram vários tipos de regularização da amostragem para construção de mapas. Testaram-se vários tipos de semi-variogramas de ajuste automático, com limitações no raio de procura para que zonas distantes anómalas não tivessem influência local. Tentou-se, desta forma, valorizar a elevada amostragem local de forma a manter as assinaturas das anomalias locais em detrimento das regionais.

Construíram-se mapas de condutividade eléctrica aparente para as diferentes geometrias, correspondentes a diferentes profundidades teóricas de investigação. Para a medida V20 realizaram-se dois mapas, com o mesmo tipo de regularização de grelha, um com dados não filtrados e outro com dados filtrados com a mediana de três, para analisar as diferenças entre os dois conjuntos de valores.

Os mapas de condutividade eléctrica aparente (Figura 4.6, Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9) mostram a distribuição espacial dos valores de condutividade para cada

medida e respectiva profundidade teórica de investigação. Estes mapas têm como vantagem permitirem distinguir as anomalias de condutividade eléctrica possivelmente associadas a zonas contaminadas. Permitem também distinguir valores de condutividade eléctrica aparente maiores e menores, bem como os respectivos gradientes. Com a sobreposição das estruturas ligadas à actividade fabril, das valas e da lagoa de Veiros, pode comparar-se a distribuição espacial da anomalia de condutividade eléctrica com estes elementos.

Os mapas de condutividade eléctrica aparente mostram os pontos de amostragem, o que permite perceber quais as zonas com maior ou menor grau de confiança nos valores obtidos pela "krigagem", técnica geostatística utilizada na regularização das grelhas para construção de mapas. Nos mapas, em zonas afastadas dos pontos de amostragem, onde há menor grau de confiança, observam-se oscilações de valores de condutividade eléctrica aparente sem que se encontre uma razão para existirem. Nestas zonas, no entanto, não foi considerado importante definir com rigor o valor de condutividade eléctrica aparente, pois são zonas consideradas fora da anomalia associada a pluma de contaminação.

A comparação entre os mapas da medida V20 com dados filtrados (Figura 4.7) e não filtrados (Figura 4.6) mostra que não existem diferenças significativas entre eles. Verifica-se apenas que as curvas que delimitam as classes são, em alguns casos, mais suaves no mapa feito com os dados filtrados. A Figura 4.6 mostra ainda uma classe de valores de 204 a 206 mS/m que não está presente na Figura 4.7, uma vez que o processo de filtragem eliminou esses valores possivelmente anómalos. A comparação da representação gráfica (Figura 4.5) mostra diferenças mais significativas. Analisando os pontos de amplitude mais elevada, para o conjunto de valores não filtrados

Taunt (2001) definiu o valor de *background* para a condutividade eléctrica da área de estudo, ou seja, a condutividade sem influência antrópica, em 4 mS/m. Senos Matias (2004) definiu o valor de *background* para a mesma área em 5 mS/m. No presente estudo, os valores mais baixos de condutividade eléctrica que se obtiveram são próximos de 2 mS/m (o valor mais baixo observado foi 1.8 mS/m). Estes valores foram registados em 13 medidas com a geometria V20, em 12 medidas com a geometria H20 e em 8 medidas com a geometria H40. Considerou-se que os valores de *background* se encontram dentro da classe 0-5 mS/m, valores estes que foram encontrados nos perfis A, C e D. Uma das possíveis razões para esta diferença encontrada nos valores de *background* pode estar relacionada com a maior extensão da amostragem agora efectuada em zonas teoricamente não contaminadas, na zona Norte da área de estudo.

A Figura 4.7 mostra uma zona anómala de condutividade eléctrica possivelmente associada a uma pluma de contaminação com direcção geral NE-SW, do CQE e parque de lamas da CIRES para a zona Sul da lagoa de Veiros. Esta zona anómala tem dois núcleos principais: o primeiro junto ao parque de lamas da CIRES; o segundo, a Sudeste da lagoa de Veiros, com direcção NW-SE, acompanha a vala do Canedo. Os valores de condutividade eléctrica do primeiro núcleo baixam rapidamente à medida que se afastam do parque de lamas da CIRES. Este núcleo estende-se ligeiramente para Sul acompanhando a vala de S. Filipe. Os valores de condutividade do segundo núcleo baixam rapidamente com a aproximação à lagoa de Veiros. Aparentemente, o segundo núcleo não está relacionado com o primeiro, por haver uma zona de menor condutividade eléctrica entre eles. Barradas *et al.* (1991) refere a existência de uma conduta com proveniência provável no CQE e que lançaria efluentes na vala do Canedo, em local não identificado. Assim, o segundo núcleo poderá estar relacionado com a existência desta conduta. Na zona Norte da área de estudo, a geometria da zona anómala aparenta estar influenciada pela vala da Breja.

A Figura 4.8 - Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida H20 – dados filtrados. A Figura 4.8 mostra uma zona anómala de condutividade eléctrica com direcção NE-SW. Identifica-se um núcleo junto ao parque de lamas da CIRES, o que poderá indicar que a contaminação se dispersa a partir desse local. Apesar da anomalia apresentar continuidade, surgem alguns locais, aparentemente isolados, com valores de condutividade eléctrica superiores. A condutividade eléctrica baixa com a aproximação à lagoa de Veiros. Na zona Norte da área de estudo, a geometria da anomalia de condutividade eléctrica aparenta estar influenciada pela vala da Breja.

A Figura 4.9 mostra uma zona anómala de condutividade eléctrica com direcção NE-SW. O núcleo da anomalia situa-se no parque de lamas da CIRES, o que aponta para que a contaminação se dispersa a partir desse local. A condutividade eléctrica baixa com a aproximação à lagoa de Veiros. Na zona Norte da área de estudo, a geometria da anomalia aparenta estar influenciada pela vala da Breja.

A comparação dos mapas de condutividade eléctrica aparente relativos à Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 permite verificar que existem diferenças no comportamento e extensão em profundidade da anomalia provavelmente associada à pluma de contaminação.

Os três mapas apresentam um núcleo da anomalia junto ao parque de lamas da CIRES. Verifica-se que, da medida V20 para a H40, os valores de maior condutividade eléctrica deslocam-se cerca de trezentos metros, no plano horizontal, para Oeste.

O segundo núcleo da anomalia identificado na Figura 4.7 parece não existir nos restantes mapas. Isto pode significar que este núcleo se deve a um fenómeno mais superficial, provavelmente a dispersão pela vala do Canedo, que não afecta profundidades superiores.

Os maiores valores condutividade eléctrica encontrados na zona entre o parque de lamas da CIRES e a zona da vala do Canedo correspondem à medida H20. Este facto leva a supor que a pluma de contaminação, com origem no parque de lamas da CIRES, se tenha infiltrado para SW e que a profundidade de investigação relativa à medida H20 (teoricamente 25.3 m) é a mais afectada.

Os valores de condutividade eléctrica diminuem, nos três mapas, com a aproximação à lagoa de Veiros. Esta situação é particularmente notória na medida V20. Este facto pode estar relacionado com a capacidade da lagoa em atenuar a contaminação. Meios húmidos, como a lagoa de Veiros, são conhecidos por potencialmente favorecerem a atenuação da contaminação, através de processos como a desnitrificação e a remoção de metais, entre outros (Berner & Berner, 1996; Adriano, 2001; Sena, 2007).

A geometria da anomalia de condutividade eléctrica na zona Norte da área de estudo apresenta uma curva acentuada para NW, seguindo a direcção da vala da Breja. Esta situação é especialmente visível para as medidas V20 e H20. Este facto poderá significar que a vala da Breja tem um papel importante na dispersão da contaminação, especialmente a profundidades menores.

Nas zonas Oeste e Sudoeste da área de estudo, a medida V20 apresenta valores de condutividade eléctrica inferiores aos das restantes medidas. Isto poderá significar que a pluma de contaminação, originada junto ao parque de lamas da CIRES, continua a infiltrar-se à medida que se afasta do foco.

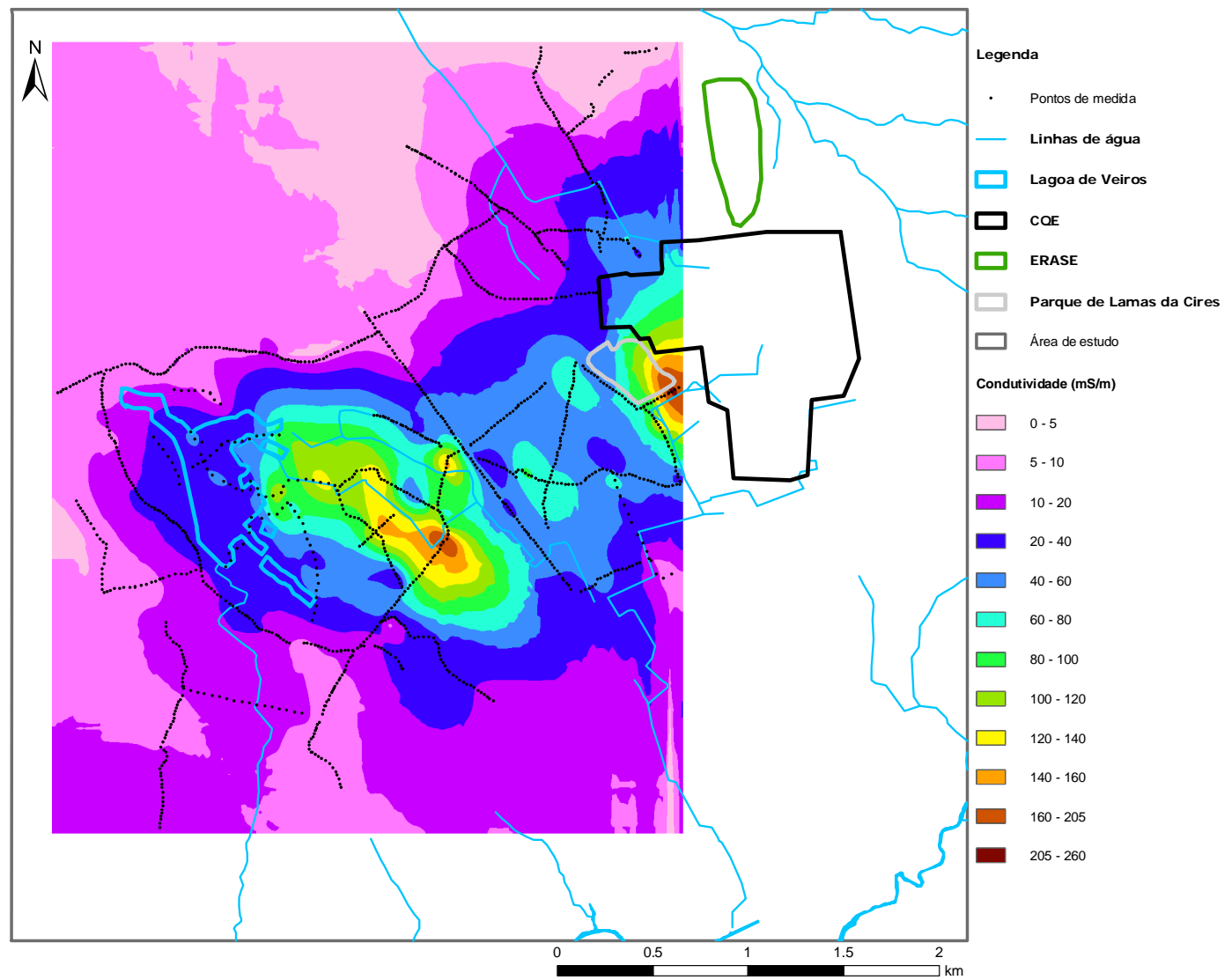


Figura 4.6 – Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida V20 – dados não filtrados

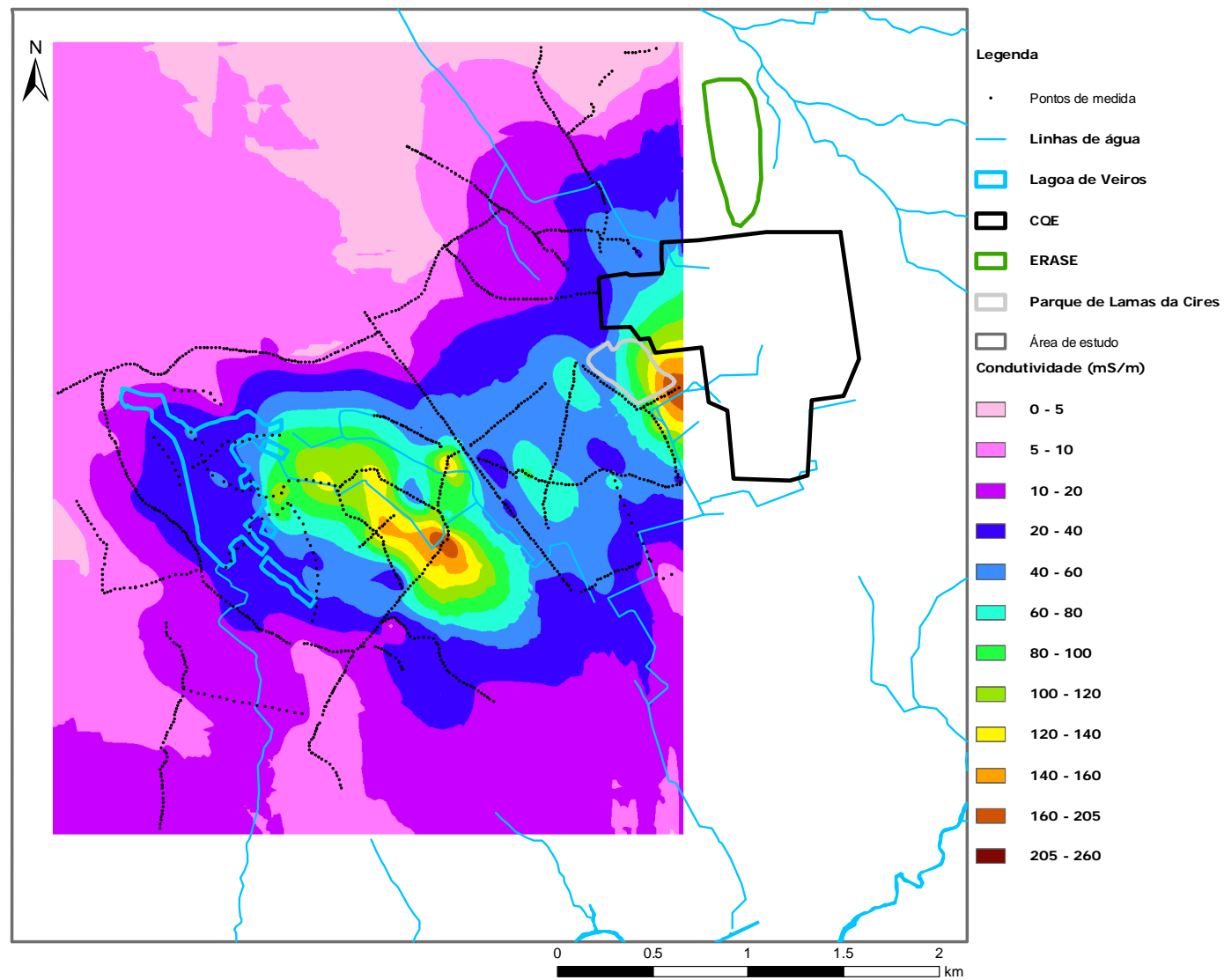


Figura 4.7 - Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida V20 – dados filtrados

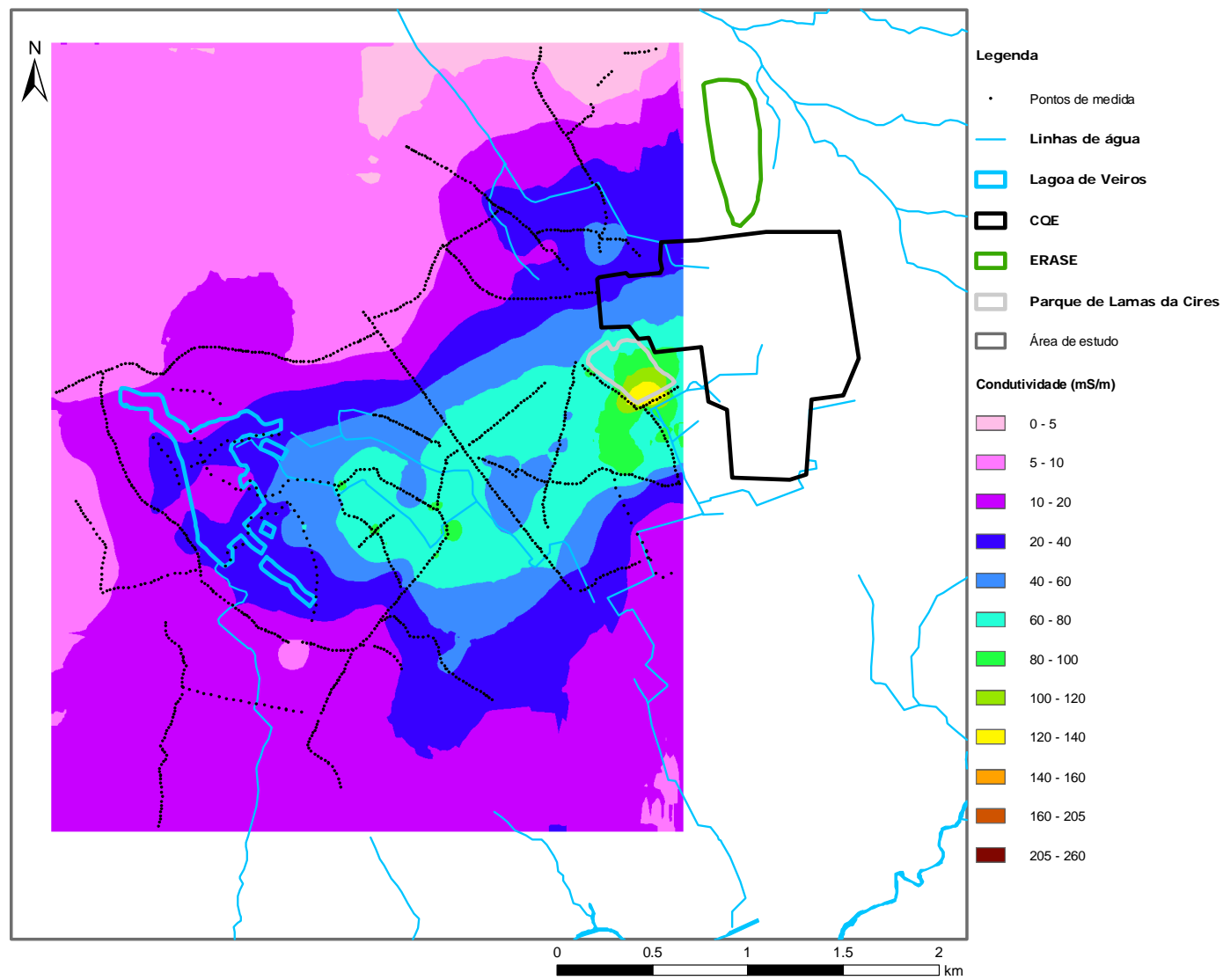


Figura 4.8 - Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida H20 – dados filtrados



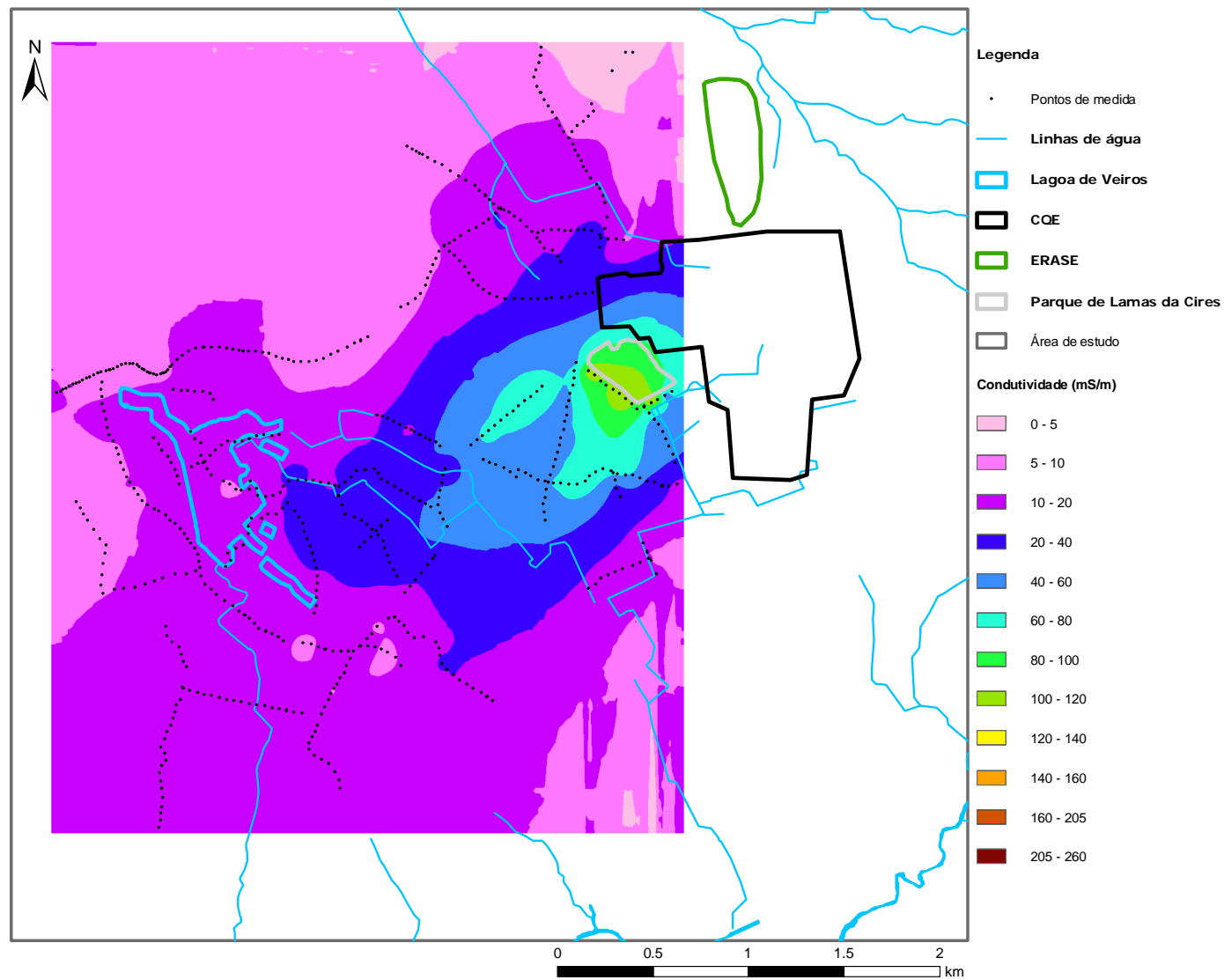


Figura 4.9 - Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida H40 – dados filtrados

#### 4.5.2 Perfis 2D

A falta de dados, em quantidade e qualidade, não permitiu que se efectuasse uma eficaz modelação electromagnética.

Apesar da consistência do modelo litoestratigráfico (Capítulo 2), os dados provenientes das sondagens geológicas, devido à escassez e à irregularidade da amostragem, são manifestamente insuficientes para a implementação do processo de inversão dos dados electromagnéticos. Seriam ainda necessários dados de radar e dados provenientes de métodos eléctricos, que permitiriam definir profundidades e valores de condutividade eléctrica absolutos e não aparentes. Seria igualmente necessário recolher um volume de dados muito maior proveniente do método electromagnético, correspondentes a outras geometrias de aquisição e frequências utilizadas. Salienta-se que, mesmo na posse de todos estes dados, o volume de trabalho que seria necessário para a inversão dos dados electromagnéticos sairia completamente fora do âmbito deste trabalho.

Desta forma e apesar de se reconhecer algumas limitações no método, optou-se por utilizar os dados atribuindo profundidades teóricas de resposta de acordo com a frequência utilizada.

Foram representados perfis electromagnéticos (Figura 4.10) através da interpolação dos dados obtidos às diferentes profundidades teóricas de investigação, tendo sido utilizando o software Surfer 8. Regularizou-se a malha de amostragem por krigagem com espaçamentos de dois metros e considerou-se ainda que o elipsóide de procura teria raio único de cinquenta metros. Obtiveram-se perfis verticais de condutividade eléctrica aparente de 11.8 m a 50.6 m de profundidade teórica. No caso do perfil G só se representa a interpolação entre as profundidades 11.8 m e 25.3 m, uma vez que não foi possível efectuar a medida H40. Para o perfil I representaram-se dois perfis verticais, um ao longo da vertente NW-SE e outro ao longo da vertente SW-NE do parque de lamas da CIRES.

As pseudo secções de condutividade eléctrica aparente mostram a variação em profundidade, ao longo de cada perfil, dos valores de condutividade eléctrica. Nos perfis representaram-se as linhas de água e a lagoa de Veiros para referência e de forma a estabelecer-se associações entre a evolução da condutividade eléctrica e estes elementos.

O perfil A mostra a passagem da zona de *background*, Norte da área de estudo, para uma zona de elevada condutividade eléctrica, com a aproximação ao CQE. O troço Sul

do perfil, a Sudoeste do CQE e do parque de lamas da CIRES, situa-se numa zona provavelmente bastante contaminada às várias profundidades, com os valores de condutividade eléctrica a variarem entre 50 e 100 mS/m.

O perfil B situa-se numa zona de condutividade eléctrica elevada, a Noroeste do CQE. A condutividade eléctrica aumenta com a aproximação à vala da Breja e ao CQE e diminui com a profundidade. Esta diminuição poderá indicar que a dispersão da pluma de contaminação, neste caso, se deve a fenómenos mais superficiais, provavelmente associados à vala da Breja.

O perfil C, tal como o perfil A, mostra a passagem da zona de *background*, Norte da área de estudo, para uma zona de elevada condutividade eléctrica, com a aproximação à vala da Breja e ao CQE. Tal como no perfil B, a condutividade eléctrica decresce com a profundidade, o que realça a ideia de que a contaminação nesta zona está associada a fenómenos superficiais de dispersão a partir da vala da Breja.

O perfil D situa-se numa zona com valores baixos de condutividade eléctrica, na zona Norte da área de estudo. O perfil inicia-se numa zona onde a condutividade eléctrica é baixa, o que indicará baixo grau de contaminação, junto ao perfil C, e termina numa zona de valores de *background*. O perfil localiza-se a Noroeste da estrutura de confinamento do ERASE e mostra que esta estrutura não estará a contribuir para a contaminação desta zona.

O perfil E inicia-se a Oeste do CQE, numa zona de *background*. A condutividade eléctrica aumenta com a aproximação ao CQE. Parece haver um ligeiro aumento da condutividade eléctrica com a profundidade, o que poderá ser indicador de que a pluma de contaminação está a infiltrar-se à medida que se afasta do CQE.

O perfil F situa-se numa zona onde os valores de condutividade eléctrica são baixos, a Norte da lagoa de Veiros. A condutividade eléctrica aumenta na parte final do perfil com a aproximação ao CQE e aparenta um incremento em profundidade. Neste perfil é visível que os pontos de leitura das medidas H20 e V40 se situam a profundidades muito semelhantes.

O perfil G inicia-se a Oeste do CQE, numa zona com valores baixos de condutividade eléctrica, que aumenta rapidamente para Sudeste onde atinge valores de 100 mS/m. Neste perfil, cerca dos 850 m, e a partir dos 20 m de profundidade aparente, é visível uma pequena zona de maior condutividade eléctrica que se destaca da envolvente; esta zona de maior condutividade eléctrica poderá coincidir com a localização da conduta, com proveniência provável no CQE e que lança efluentes na vala do Canedo, referida por Barradas *et al.* (1991).

O perfil H situa-se numa zona de condutividade eléctrica elevada. O primeiro troço do perfil parece estar associado ao segundo núcleo de contaminação identificado na Figura 4.7, uma vez que os valores de condutividade eléctrica diminuem com a profundidade. O segundo troço do perfil parece estar associado ao primeiro núcleo de contaminação, uma vez que a condutividade eléctrica aumenta em profundidade de Este para Oeste, o que indicará infiltração da pluma de contaminação para Oeste. Na parte final do perfil há um decréscimo da condutividade eléctrica, especialmente a profundidades maiores.

O perfil I (1) mostra uma zona onde a condutividade eléctrica é bastante elevada. Desde o início até aos 400 m do perfil os valores de condutividade eléctrica são superiores a profundidades maiores. A partir dos 400 m, os valores são superiores a profundidades menores. Nos últimos 100 m do perfil a condutividade eléctrica desce rapidamente.

O perfil I (2) mostra igualmente uma zona de condutividade eléctrica bastante elevada. Para Nordeste, este parâmetro aumenta a profundidades menores, enquanto diminui com o incremento da profundidade.

O perfil J está situado numa zona de valores de condutividade eléctrica elevados. A condutividade eléctrica é superior a profundidades menores e diminui ligeiramente para Nordeste.

O perfil K, a Sul do parque de lamas da CIRES, mostra uma descida da condutividade eléctrica de Norte para Sul, à medida que aumenta a distância ao CQE e ao parque de lamas. A condutividade eléctrica decresce com a profundidade.

O perfil L começa numa zona de baixa condutividade eléctrica e os valores mantêm-se baixos e constantes até à zona da vala do Canedo. Os valores de condutividade eléctrica começam a aumentar a cerca de 500 m da vala até atingirem o pico junto à vala, o segundo núcleo da anomalia identificado na Figura 4.7. Na zona de maior condutividade eléctrica, os valores mais elevados situam-se a profundidades menores. Estes valores voltam a aumentar no final do primeiro troço do perfil, na zona onde o perfil intersecta novamente a vala do Canedo. No primeiro troço do perfil há três locais, cerca dos 1050, 1550 e 2000 m, onde os valores de condutividade eléctrica baixam significativamente à profundidade correspondente à medida H40. Esta descida poderá não ser real e estar relacionada com um erro do método estatístico, devido à falta de pontos de medida a esta profundidade. O segundo troço do perfil mostra a condutividade eléctrica a aumentar para Nordeste, estando os valores mais elevados a

profundidades maiores, donde se poderá concluir que estes valores estão relacionados com o primeiro núcleo de contaminação.

O perfil M, a Oeste da vala de Veiros, mostra valores de condutividades eléctrica relativamente baixos, que nunca ultrapassam 20 mS/m.

O perfil N cruza a vala de Veiros. Este perfil, tal com o anterior, mostra valores de condutividade eléctrica relativamente baixos, parecendo aumentar ligeiramente na zona da vala. Este perfil não mostra indícios de que a vala de Veiros contribua para a dispersão de contaminação.

O perfil O, a Oeste da lagoa de Veiros, apresenta valores de condutividade eléctrica muito baixos, que aumentam de forma ligeira quando perfil se aproxima da lagoa.

O perfil P circunscreve a parte Oeste da lagoa de Veiros. O início do perfil mostra valores de condutividade eléctrica muito baixos. Estes valores aumentam ligeiramente para Sul, com a aproximação à lagoa e quando o perfil é atravessado pela vala de Veiros. A parte final do perfil mostra novamente um ligeiro aumento dos valores de condutividade eléctrica. Ao longo de todo o perfil, os valores de condutividade eléctrica são superiores a profundidades menores.

O perfil Q mostra valores de condutividade eléctrica algo elevados, que evidenciarão uma zona ainda contaminada, mas com menor grau do que as zonas mais próximas dos núcleos de contaminação.

O perfil R circunda a vala do Canedo e cruza-a aos 660 m. Os valores de condutividade eléctrica aumentam com a aproximação à vala, onde atingem profundidades maiores. No entanto, os valores decrescem tendencialmente com a profundidade. Estes factos apontam para que a evolução da pluma de contaminação esteja associada a fenómenos superficiais de dispersão, muito provavelmente à vala do Canedo.

O perfil S mostra um aumento da condutividade eléctrica com a aproximação, de Sudoeste para Nordeste, à vala do Canedo. Os valores decrescem com a profundidade. Estes factos mostram que a vala será responsável pela contaminação a profundidades menores.

O perfil T foi realizado na transição do interior para o exterior da lagoa de Veiros, onde se verifica uma subida acentuada dos valores de condutividade eléctrica neste sentido. Os valores decrescem com a profundidade. Estes dados levantam a hipótese que a lagoa terá um papel importante na atenuação da pluma de contaminação, especialmente a profundidades menores, onde o grau de contaminação será maior.

O perfil U mostra os valores de condutividade eléctrica a diminuírem para Sul, à medida que o perfil se afasta da vala do Canedo (não assinalada no perfil mas que se encontra cerca de 120 m a Nordeste do início do perfil). Os valores diminuem com a profundidade, sempre superiores mais próximo da superfície do que a profundidades mais elevadas. A condutividade eléctrica diminui para Sul, com o aumento da distância à zona da Vala do Canedo.

Uma parte do perfil V foi realizada numa zona da lagoa de Veiros, enquanto que a outra foi realizada no leito da vala do Canedo (aquando da realização do perfil, tanto a lagoa com a vala estavam secas). Observa-se uma diminuição brusca da condutividade eléctrica quando se passa do leito da vala para o interior da lagoa. Observa-se igualmente que os valores de condutividade eléctrica são superiores a profundidades menores. Assim, a vala do Canedo parece contribuir para a dispersão da contaminação a profundidades menores, enquanto que a lagoa de Veiros contribuirá para a atenuação da contaminação.

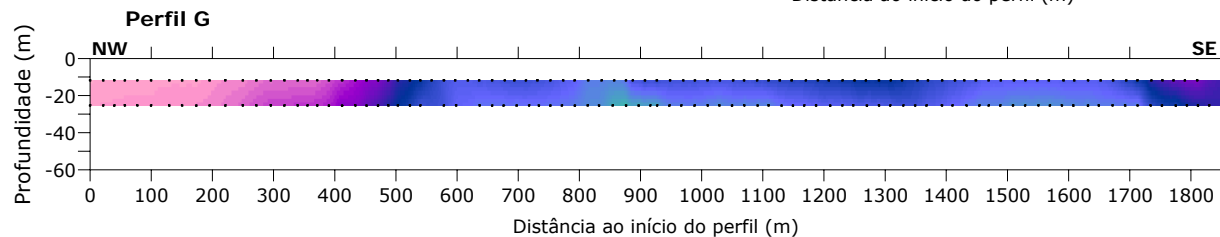
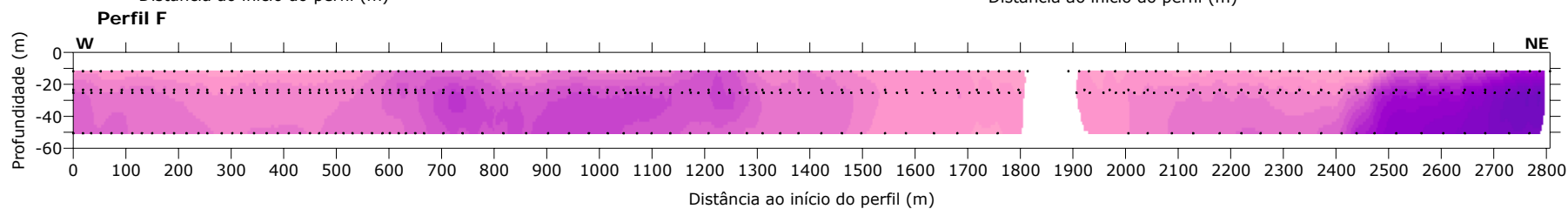
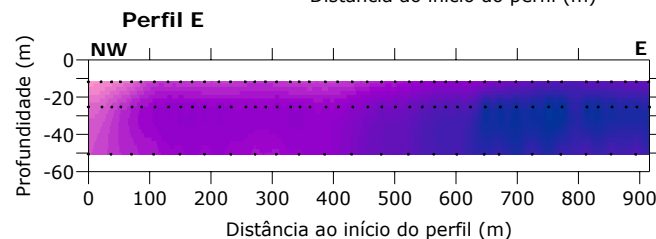
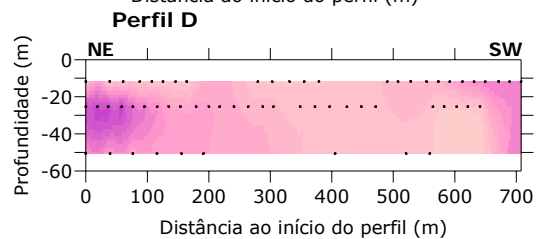
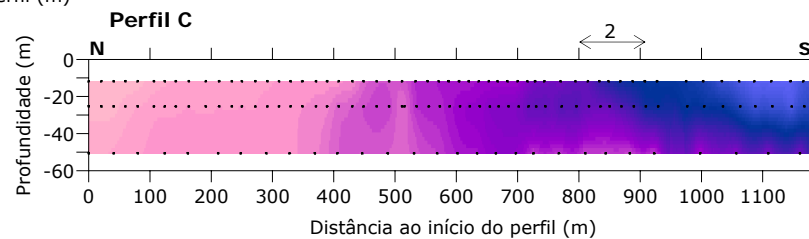
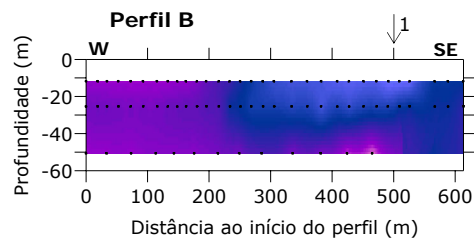
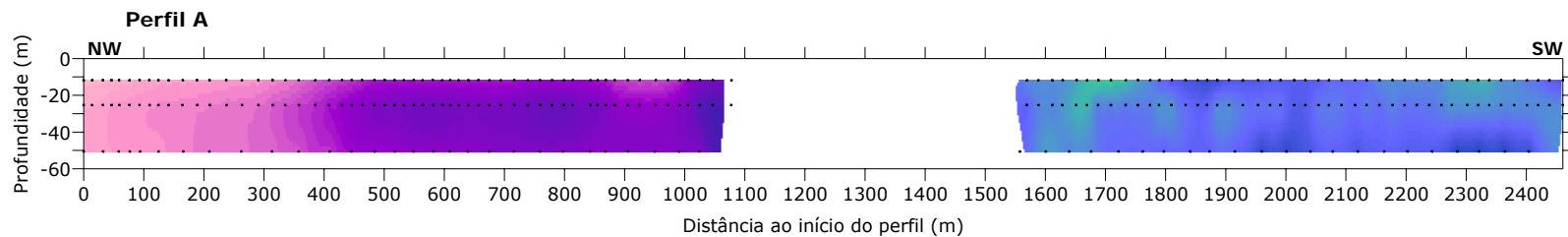
O perfil W foi feito no interior da lagoa de Veiros e o seu fim coincide com o limite Este da mesma. A condutividade eléctrica é superior na parte final do perfil, precisamente onde termina a lagoa, e decresce com a profundidade. Mais uma vez, verifica-se que a lagoa de Veiros coincide com uma zona onde os valores de condutividade eléctrica diminuem, o que leva à conclusão que lagoa contribui para a atenuação da contaminação.

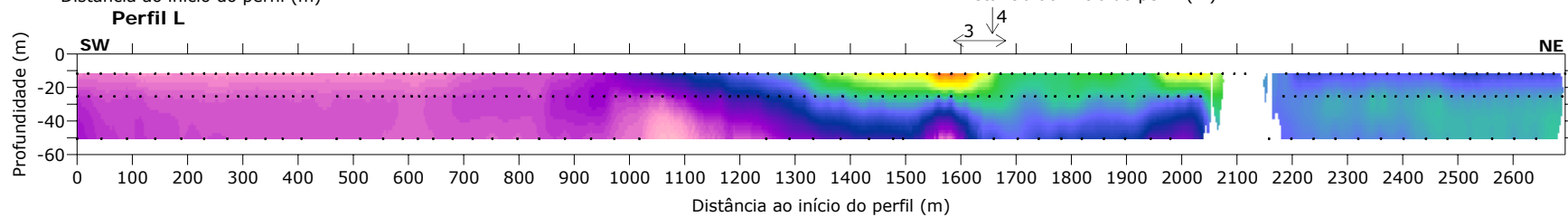
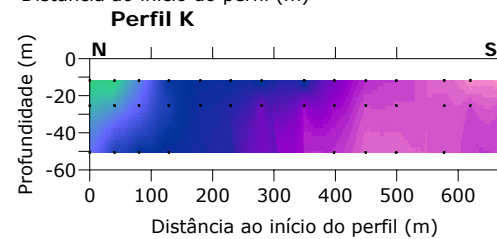
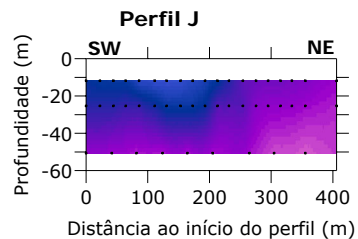
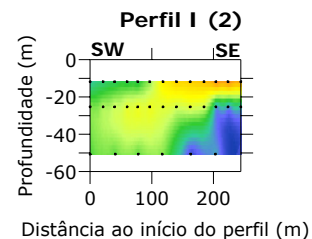
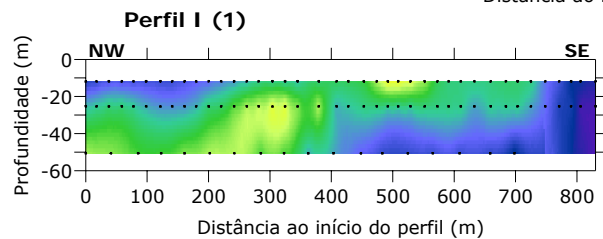
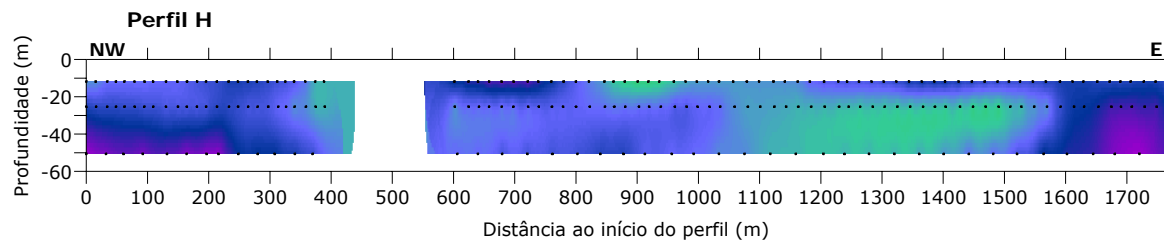
O perfil X, a Norte da lagoa de Veiros, mostra valores de condutividade eléctrica relativamente baixos e constantes. Corresponderá a uma zona não contaminada.

O perfil Y, a Oeste da lagoa de Veiros, apresenta valores de condutividade eléctrica constantes de cerca de 20 mS/m. Corresponderá a uma zona onde os efeitos da contaminação são já muito baixos.

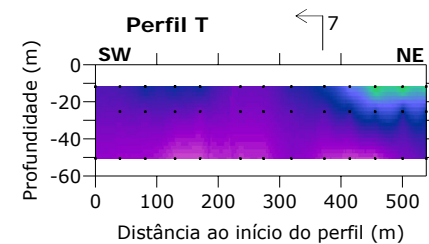
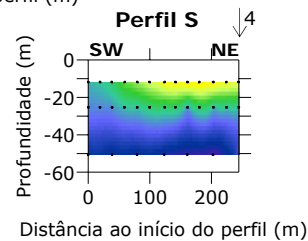
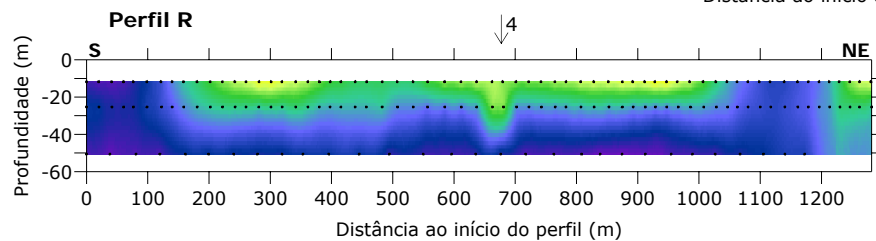
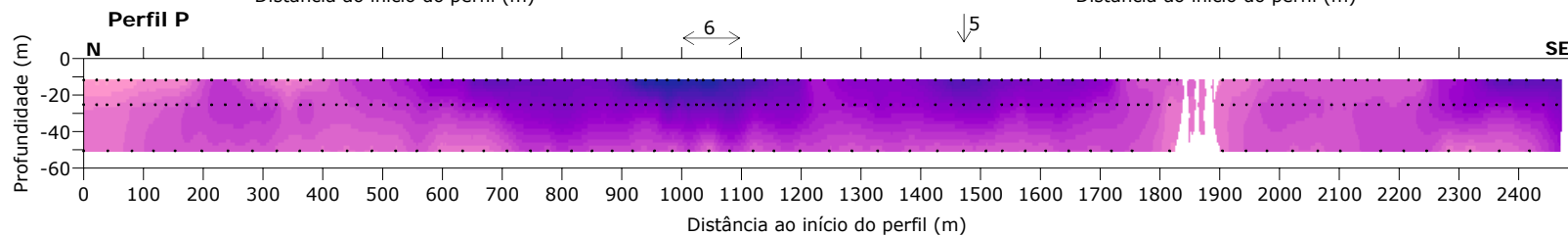
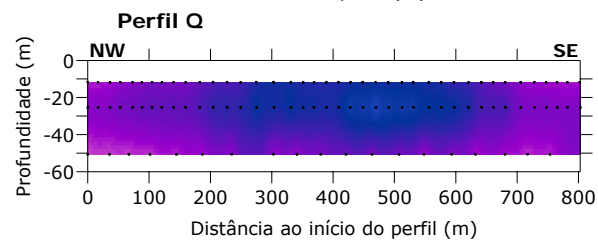
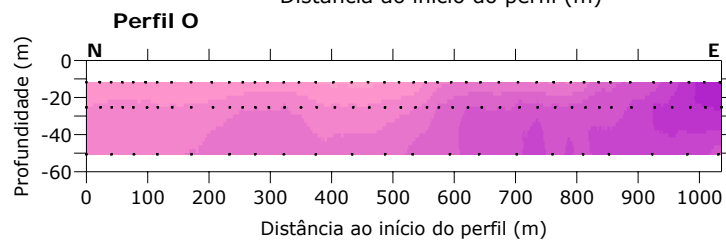
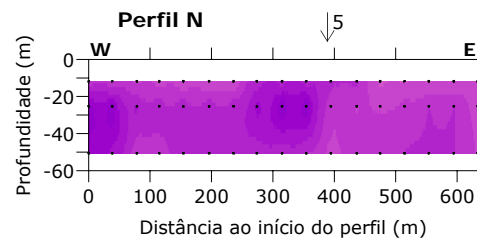
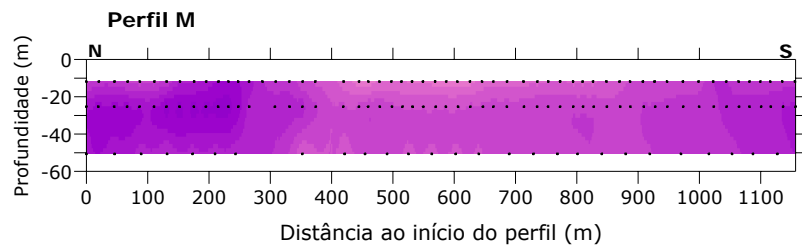
Os perfis bidimensionais são uma ferramenta bastante útil para a análise da evolução da condutividade eléctrica lateralmente e em profundidade, e permitem assim tirar ilações sobre o comportamento da pluma de contaminação

A análise dos perfis de condutividade eléctrica permitiu observar dois mecanismos de dispersão da contaminação: um mais profundo, a partir do CQE e do parque de lamas da CIRES; e, outro mais superficial, associado a linhas de água, especialmente à vala do Canedo. Permitiu ainda observar uma redução da condutividade eléctrica na zona da lagoa de Veiros, que poderá estar associada à sua capacidade de atenuação da contaminação.









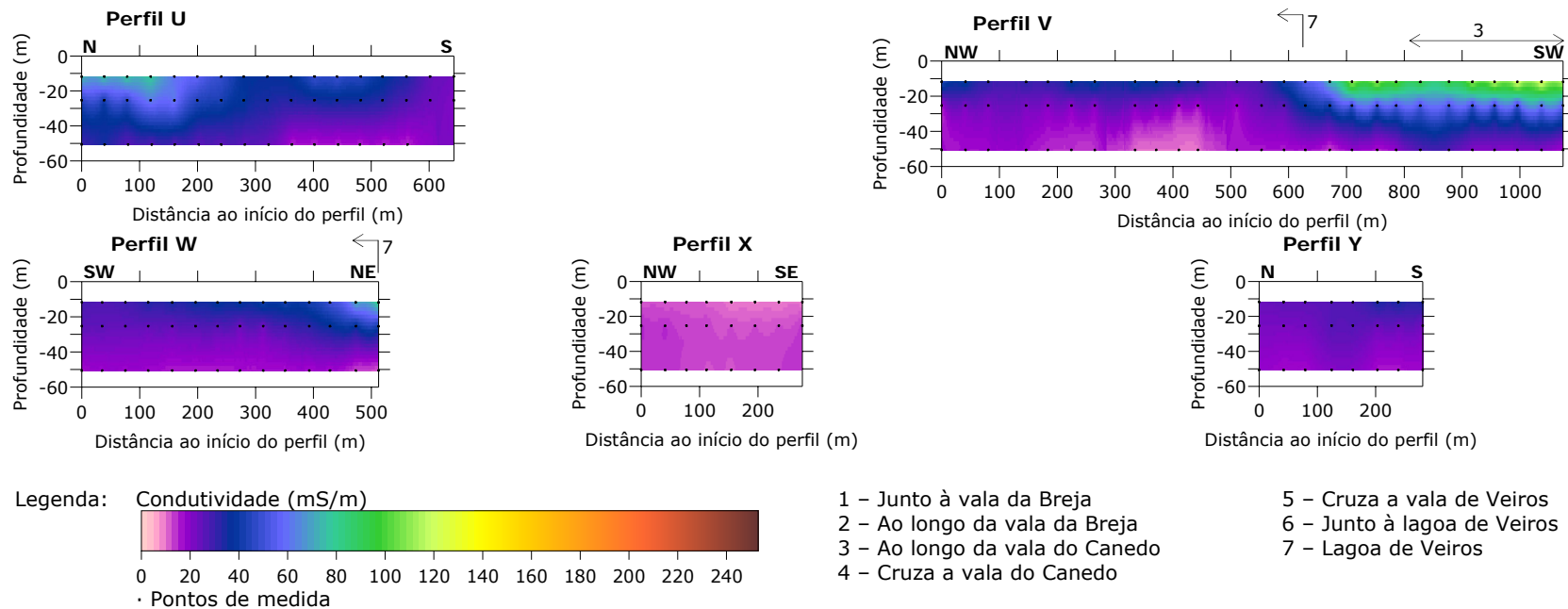


Figura 4.10 – Perfis 2D de condutividade eléctrica aparente

#### 4.5.3 Bloco 3d

Gerou-se um bloco tridimensional de condutividade aparente e profundidades teóricas, tendo-se para isso utilizado o software RockWorks 2004. Para o efeito recorreu-se às grelhas criadas com o software Surfer 8 e utilizadas para a realização dos mapas de condutividade (Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9). A interpolação foi feita entre as três profundidades aparentes de investigação. Foi aplicada ao modelo uma correcção topográfica com base no modelo digital de terreno fornecido pelo Instituto Geográfico do Exército. A extensão horizontal do modelo corresponde à extensão horizontal dos mapas de condutividade. A extensão vertical do modelo está representada com um exagero vertical de dez vezes; as várias figuras apresentadas do modelo obedecem à mesma escala vertical e horizontal. Como se pode verificar pelas figuras anteriores, o extremo Este do modelo corresponde à localização do CQE e do parque de lamas da CIRES, enquanto que a parte central corresponde à localização da vala do Canedo.

A Figura 4.11 mostra os valores de condutividade aparente de 0 a 20 mS/m. A área representada nesta figura corresponde às zonas de *background* e de baixa condutividade eléctrica, que estará associada à zona não contaminada ou de baixo grau de contaminação. Observa-se que a zona anómala de condutividade eléctrica, que corresponderá à zona contaminada, se estende de Este para Sudoeste e abrange todas as profundidades previstas no bloco.

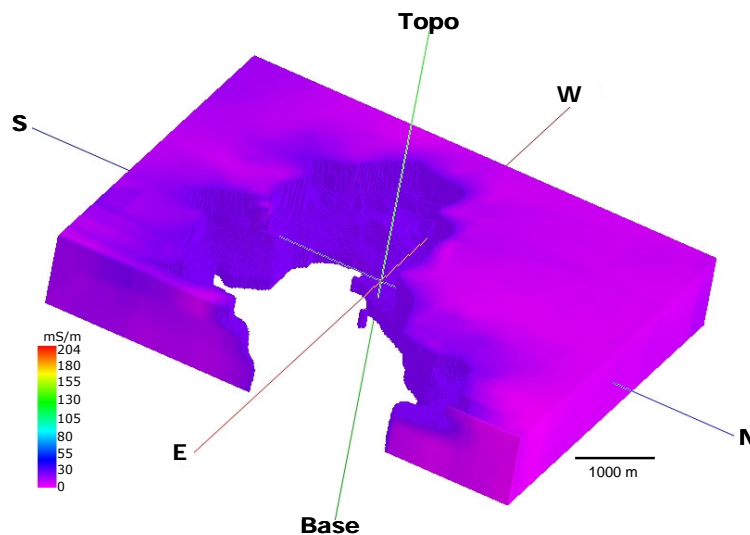


Figura 4.11 – Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 0 e 20 mS/m

A Figura 4.12 representa os intervalos de condutividade aparente de 20 a 204 mS/m, parecendo esta mancha corresponder à zona contaminada. Observam-se os dois núcleos anómalos de condutividade eléctrica, já referidos anteriormente, bem distintos e sem ligação aparente entre eles. O primeiro núcleo, no extremo Este do modelo, aparentemente tem menor extensão que o segundo, o que pode não corresponder à verdade e ser apenas o reflexo de não ter sido possível continuar a campanha para Este. O primeiro núcleo de contaminação atinge profundidades maiores do que o segundo.

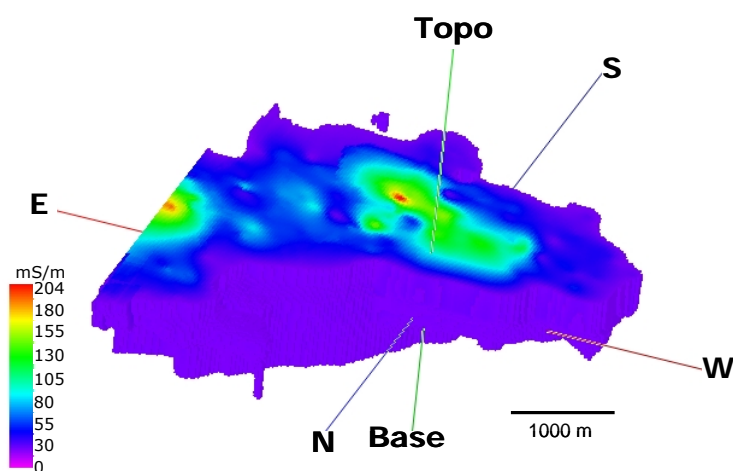


Figura 4.12 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 20 e 204 mS/m

A Figura 4.13 representa os intervalos de condutividade aparente de 80 a 204 mS/m. Esta figura individualiza os dois núcleos associados à pluma de contaminação e mostra claramente que não há ligação entre eles. O primeiro núcleo tem uma extensão horizontal reduzida mas verifica-se que a contaminação se infiltrará em profundidade. O segundo núcleo tem maior extensão horizontal mas infiltração em profundidade menor.

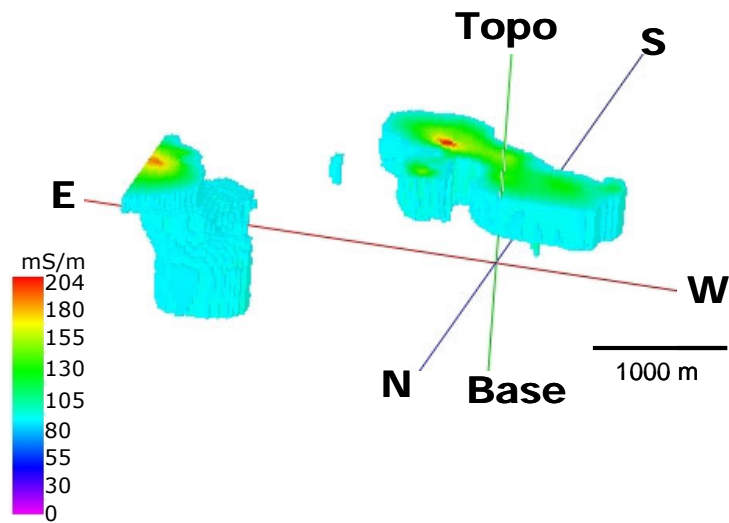


Figura 4.13 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 80 e 204 mS/m

A Figura 4.14 representa os intervalos de condutividade aparente de 110 a 204 mS/m. Esta figura mostra apenas as zonas correspondentes a valores de condutividade eléctrica muito elevados e realça o comportamento dos dois núcleos associados à contaminação. No primeiro núcleo verifica-se uma grande infiltração da contaminação em profundidade no sentido Oeste. O segundo núcleo tem um comportamento mais linear, parece seguir uma direcção preferencial SE-NW, e atinge profundidades menores que o primeiro núcleo.

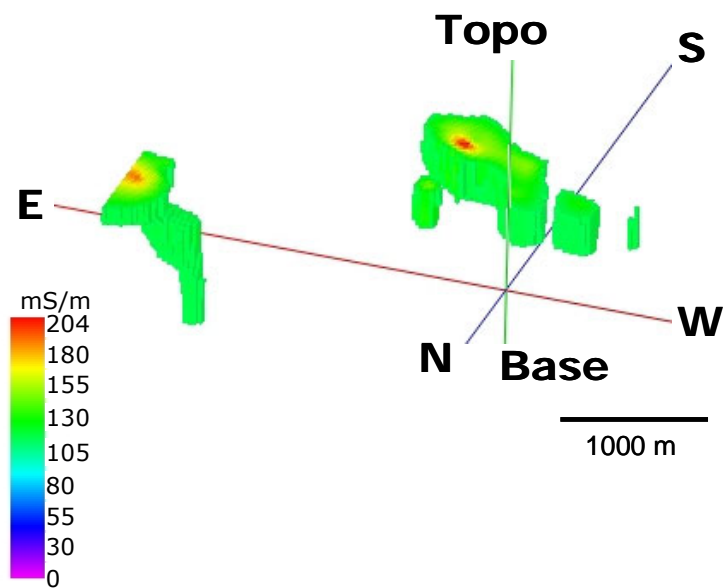


Figura 4.14 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 110 e 204 mS/m

A Figura 4.15 representa os intervalos de condutividade aparente de 67 a 204 mS/m. Esta figura mostra um aspecto particular da anomalia de condutividade eléctrica associada à pluma de contaminação: é visível, em profundidade, um canal preferencial de dispersão da contaminação que parte do primeiro núcleo associado à contaminação para Sudoeste. Este canal parece não estar relacionado com o segundo núcleo, pois está a uma profundidade maior; por outro lado poderá estar relacionado com canalização utilizada pelo CQE para a rejeição de efluentes (Barradas *et al.*, 1991) ou com direcção preferencial do fluxo de água subterrânea.

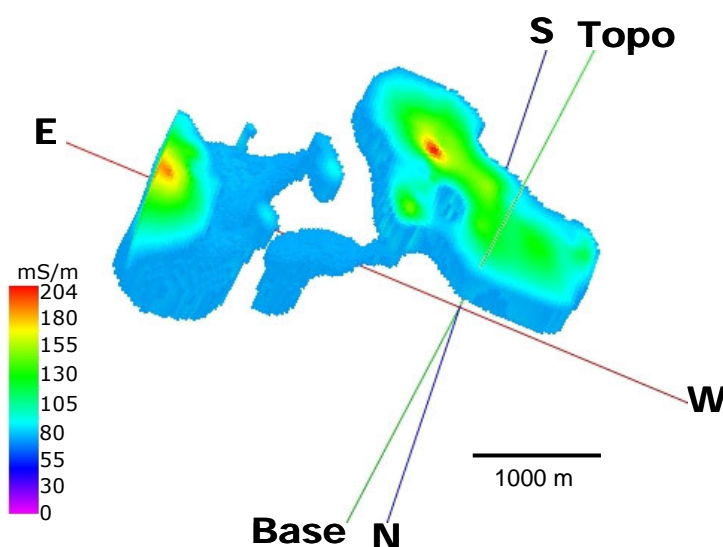


Figura 4.15 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 67 e 204 mS/m, evidenciando uma possível ligação entre os dois núcleos de contaminação

A Figura 4.16 representa igualmente os intervalos de condutividade aparente de 67 a 204 mS/m mas de uma perspectiva diferente da figura anterior. Esta perspectiva permite visualizar melhor o comportamento da anomalia de condutividade eléctrica em profundidade. Verifica-se mais uma vez que a contaminação, a partir do primeiro núcleo, se infiltrará em profundidade; este fenómeno não acontece no segundo núcleo, onde a anomalia tem maior extensão lateral mas menor em profundidade.

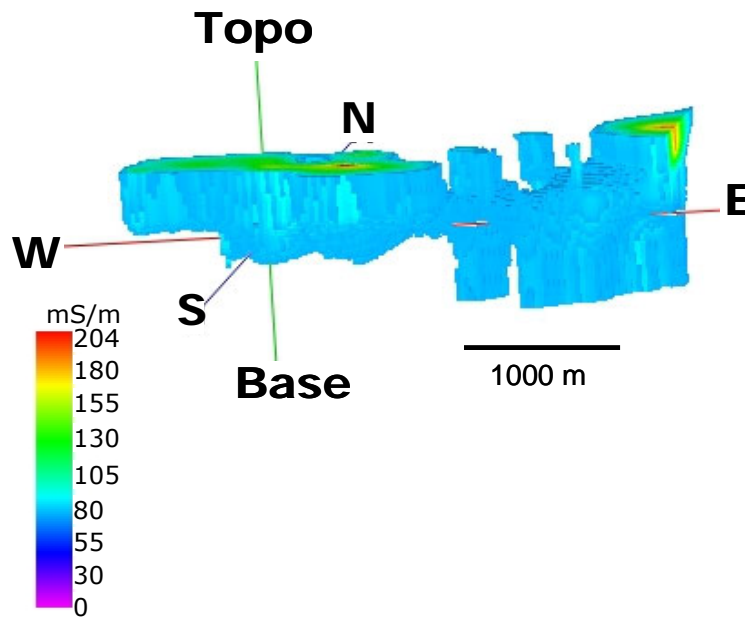


Figura 4.16 - Representação tridimensional do intervalo de condutividade aparente entre 67 e 204 mS/m, evidenciando o pormenor da evolução em profundidade da contaminação

#### 4.6 Conclusões

O método de prospeção electromagnética, no domínio frequência, é adequado para o mapeamento de plumas de contaminação, desde que a condutividade eléctrica dos fluidos contaminantes contraste com a condutividade eléctrica do meio. Este método apresenta vantagens em relação aos restantes, tanto geofísicos como geoquímicos, permitindo a recolha e visualização primária dos dados de forma expedita, bem como a prospeção em áreas substancialmente alargadas em períodos de tempo relativamente curtos, contribuindo de forma significativa para a redução dos custos totais dos projectos. É ainda um auxiliar precioso no que toca à programação de campanhas de amostragem de outra natureza, nomeadamente de hidroquímica, sendo muito importante a sua aplicação no estudo e interpretação de problemas relacionados com esta temática.

A filtragem dos dados de campo permite eliminar anomalias de carácter pontual de condutividade eléctrica. A mediana de três foi o filtro que melhor se adequou a este estudo, uma vez que permitiu eliminar anomalias injustificadas enquanto mantinha o carácter e a intensidade das variações de condutividade eléctrica do meio.

Na área de estudo está presente uma zona anómala de condutividade eléctrica, provavelmente indicadora de uma pluma de contaminação, proveniente do CQE e com direcção preferencial NE-SW. Apesar de não ter havido inversão dos dados, a pluma

de contaminação corresponderá aos valores de condutividade eléctrica aparente superiores a 20 mS/m. Considera-se que o *background* da região apresenta valores inferiores a 5 mS/m e que os valores entre 5 e 20 mS/m são indicativos de baixo grau de contaminação.

A pluma de contaminação parece apresentar dois núcleos. O primeiro núcleo de contaminação situa-se junto ao CQE e ao parque de lamas da CIRES. A dispersão a partir deste núcleo é feita para Sudoeste e em profundidade. Junto ao parque de lamas da CIRES atingem-se valores de 200 mS/m. O segundo núcleo de contaminação situa-se junto à vala do Canedo e terá origem num antigo efluente proveniente do CQE. Desenvolve-se ao longo desta, vala de SE para NW. A condutividade eléctrica diminui bastante com a aproximação à lagoa de Veiros.

A pluma de contaminação segue a direcção do fluxo da água subterrânea. As valas presentes na área de estudo contribuem para a dispersão da contaminação, principalmente a vala do Canedo.

Conforme esperado, a contribuição relativa dos iões responsáveis pela contaminação existente é muito superior à contribuição das camadas de argila e/ou lodos no que diz respeito à condutividade total do meio. Esta observação é confirmada pelas assinaturas associadas às zonas anómalas (formas côncavas ou convexas observadas em 2D e em 3D). De outra forma ter-se-iam detectado, de forma frequente, lentículas de maior condutividade entre os níveis de pseudo-profundidade prospectados sem relação de continuidade com os níveis mais profundos ou superficiais.

Trabalhos futuros no âmbito da caracterização geofísica da área poderão incluir: melhor delimitação dos valores e zonas de *background*; maior definição e alargamento da amostragem, nomeadamente a Este e Sul do CQE, caso o ruído electromagnético o permita; colheita de dados, nomeadamente de radar e eléctricos, que permita uma inversão dos dados electromagnéticos.



## 5. Hidrogeoquímica

A área de estudo, o aquífero superior do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja (CQE), foi objecto de um estudo hidrogeoquímico ao longo deste trabalho. Foram recolhidas trinta e duas amostras de água subterrânea e duas amostras de água superficial para análise química, de modo a poder relacionar-se a qualidade da água subterrânea com as características do aquífero e com as actividades antrópicas.

A metodologia seguida incluiu a tentativa de definição dos valores de base do aquífero nesta área, bem como a identificação dos processos naturais ou artificiais que controlam a evolução espacial e em profundidade da qualidade da água.

### 5.1 Amostragem e métodos analíticos

A campanha de amostragem de água foi realizada de 15 a 20 de Maio de 2007. Foram recolhidas amostras de água de 32 furos, pontas filtrantes ou piezómetros de monitorização do projecto ERASE; foram igualmente recolhidas duas amostras de água superficial, uma na lagoa de Veiros e outra no esteiro de Estarreja. A localização dos pontos de amostragem encontra-se na Figura 5.1; a informação recolhida sobre os pontos de amostragem, incluindo as respectivas coordenadas, encontra-se no Anexo 5.1.

A selecção dos pontos de amostragem foi baseada em informações recolhidas sobre campanhas anteriores efectuadas na área de estudo (Leitão, 1996; Condesso de Melo *et al.*, 2002; Condesso de Melo & Marques da Silva, 2006), no modelo litoestratigráfico desenvolvido neste trabalho (Capítulo 2), nas características hidrogeológicas da área de estudo (Capítulo 3), nos resultados da campanha de prospecção electromagnética (Capítulo 4) e em informações obtidas junto da população local. Pretendeu-se que os pontos de amostragem permitissem identificar as características hidroquímicas do aquífero superior e os processos responsáveis pela evolução espacial e em profundidade dessas mesmas características, bem como a interacção entre a água subterrânea e as massas de água superficial presentes na área de estudo; pretendeu-se igualmente que permitissem delimitar, caracterizar e inferir os processos responsáveis pela evolução da pluma de contaminação associada ao CQE.

A campanha de amostragem hidroquímica teve como objectivo principal caracterizar o aquífero superior, como tal trinta e um dos pontos de amostragem captam este aquífero: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 32, 33 e 35. Destes pontos de amostragem, o ponto 22 foi

seleccionado numa zona onde não era esperado encontrar indícios de contaminação, junto à capela do Deserto, a Oeste do CQE; os pontos 26 e 27 foram seleccionados a montante do CQE, com o objectivo de se comparar a qualidade da água subterrânea a montante e a jusante do CQE. Foram ainda seleccionados dois pontos de amostragem em massas de água superficial a jusante do CQE e que recebem descarga do aquífero superficial: 31 (lagoa de Veiros) e 34 (esteiro de Estarreja). Seleccionou-se igualmente para amostragem um furo que capta o aquífero da base do Quaternário, ponto 5, com o objectivo de comparar as características hidroquímicas deste aquífero com o aquífero superficial em pontos de amostragem próximos. O ponto 30 foi amostrado nesta campanha mas fora da área de estudo e não será considerado neste trabalho.

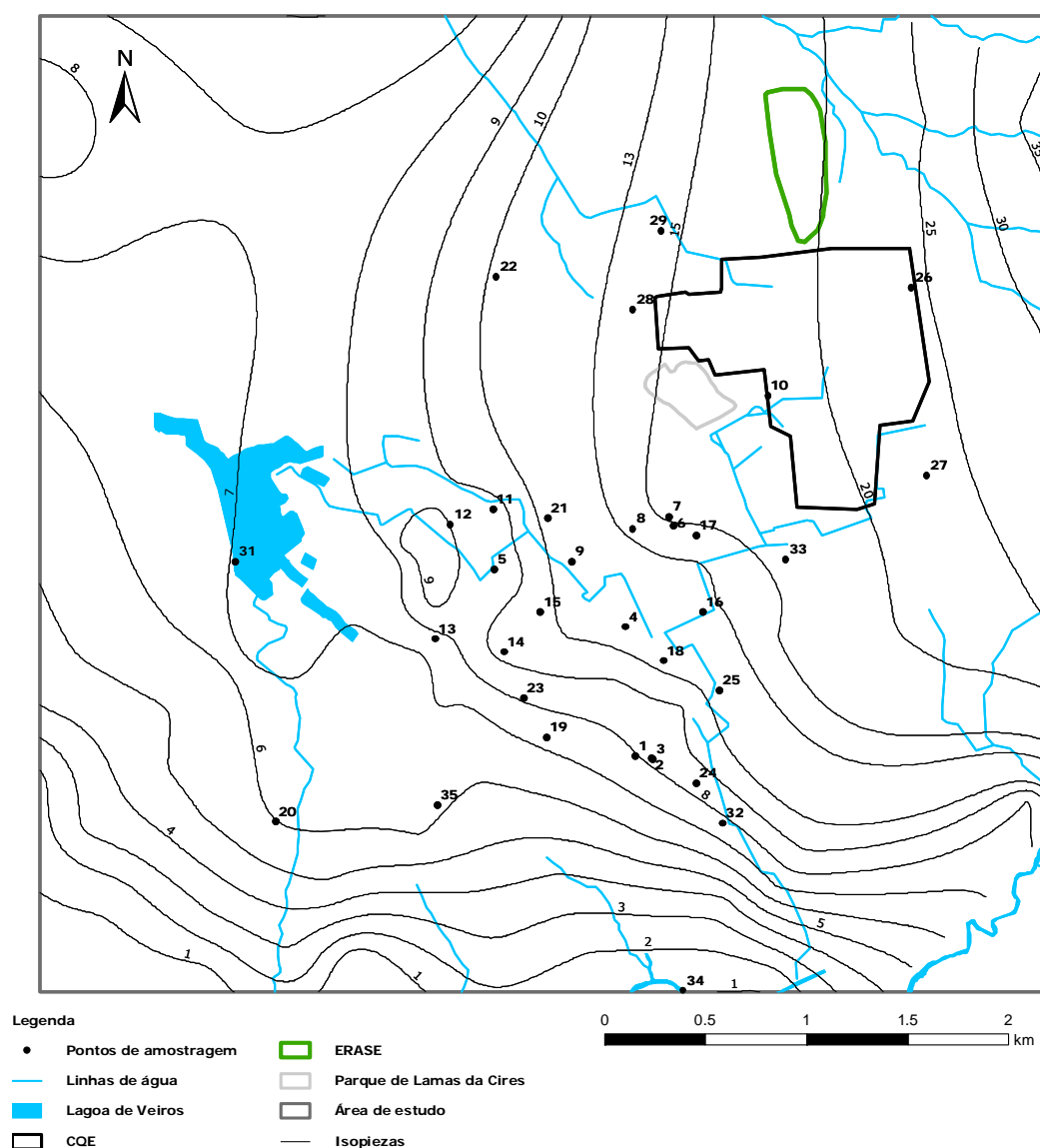


Figura 5.1 – Localização dos pontos de amostragem

A recolha das amostras de água foi feita após a estabilização dos parâmetros físico-químicos medidos em campo com eléctrodos HANNA®: pH, potencial redox (Eh), condutividade eléctrica (CE), teor total de sais dissolvidos (TSD), oxigénio dissolvido (OD) e temperatura (T). A medição destes parâmetros foi feita através de uma célula de fluxo onde os eléctrodos foram introduzidos; esta célula permite que a água bombada circule em contínuo e não contacte com a atmosfera antes e durante a medição dos parâmetros referidos. As medições em campo incluíram ainda a determinação da alcalinidade total (mg/L  $\text{CaCO}_3$ ) com o titulador digital da HACH®, através da titulação de 100 mL da amostra com ácido sulfúrico até  $\text{pH} \approx 8.3$  e 4.5, e utilizando uma solução indicadora de alaranjado de metilo – verde de bromocresol.

Foram recolhidas amostras para análise, no Activation Laboratories (Ontário, Canadá), de elementos maiores, menores e traço em todos os pontos de amostragem. As amostras recolhidas foram filtradas com filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  e guardadas em garrafas de polietileno de alta densidade previamente lavadas primeiro com água desionizada ligeiramente acidificada, depois passadas por água desionizada e água filtrada proveniente do próprio ponto de amostragem. Para cada ponto de amostragem, foi recolhida uma amostra de 60 mL para análise, por cromatografia iónica, de cloretos, sulfatos, nitratos, nitritos, brometos, fosfatos e fluoretos; uma amostra de 30 mL acidificada (1% v/v  $\text{HNO}_3$  ultrapuro) para análise, por espectrometria de massa por fonte induzida de plasma (ICP-MS) e por espectrometria de emissão óptica por fonte induzida de plasma (ICP-OES), para determinação dos restantes elementos maiores, menores e traço; e, uma amostra de 30 mL acidificada a 1% v/v com  $\text{HNO}_3$  Hg *free* ultrapuro para análise de mercúrio. As amostras foram todas conservadas em ambiente refrigerado e escuro até serem enviadas para laboratório.

A condição de electroneutralidade foi utilizada como controlo de qualidade dos resultados das análises. Vinte amostras apresentam erros de balanço de massa iónico entre  $\pm 5\%$ , treze amostras apresentam erros de balanço de massa iónico entre  $\pm 10\%$  e uma amostra apresenta erro de balanço de massa iónico de 12.3% (amostra 8). Todas as amostras foram consideradas para este trabalho.

Em vinte pontos previamente seleccionados foram também recolhidas amostras para análise, no laboratório do Instituto do Ambiente (IA), de compostos orgânicos e carbono orgânico total (TOC): 1, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23 e 24; estas amostras foram recolhidas nos dias 15, 16 e 17 de Maio de 2006 e foram entregues no IA no dia 18 de Maio de 2006. Foi seguido o procedimento de amostragem e conservação indicado pelo IA, conforme a tabela do Anexo 5.2. Foram analisados compostos orgânicos voláteis (VOC) e compostos orgânicos semi-

voláteis (SVOC) pelo método espectrometria de massa (GC/MS), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) pelo método de cromatografia líquida de alta performance com detecção por fluorescência (HPLC-FLD), pesticidas pelo método de espectrometria de massa (GC/MS) e TOC pelo método de espectrofotometria IV. O Anexo 5.3 mostra os compostos orgânicos analisados discriminados por tipo de composto.

## 5.2 Evolução hidrogeoquímica da água subterrânea

Na área de estudo, a composição química da água subterrânea reflecte, por um lado, a composição da água da chuva, e por outro, o resultado das reacções químicas entre a água que se infiltra, os minerais, matéria orgânica e os gases presentes no solo, zona não saturada (ZNS) e saturada do aquífero. A composição química da água subterrânea no aquífero é ainda muito condicionada pelas características redox do meio (devido à alternância de camadas de lodos e argilas), pela relação do sistema aquífero com outras massas de água com as quais está hidraulicamente conectado e, naturalmente, pela contaminação antrópica (quer agrícola quer industrial) que em muitos dos locais de amostragem contribui para mascarar a composição natural.

Este capítulo começa por tentar caracterizar a composição e evolução natural do sistema aquífero na ausência de contaminação, para depois se dedicar à caracterização da contaminação do aquífero superior. Este estudo da contaminação é feito por zonas: (1) zona a NW do CQE; (2) zona SW mais próxima do CQE; (3) zona SW que inclui a vala do Canedo e a lagoa de Veiros; (4) zona Sul do CQE e que inclui a vala de S. Filipe e (5) zona a SW mais afastada do CQE, devido essencialmente à heterogeneidade dos resultados analíticos obtidos e à variedade de factores que os determinam.

Tanto para a caracterização natural do sistema aquífero como para a caracterização da contaminação em cada uma das zonas consideradas, procedeu-se a uma análise detalhada da distribuição dos principais parâmetros físico-químicos e elementos maiores, menores e traço; do comportamento redox das principais espécies químicas; e, dos índices de saturação dos principais minerais.

Uma primeira interpretação da projecção das composições químicas das várias amostras num diagrama de Piper (Figura 5.2) poderia fazer crer que se estaria na presença de um caso de estudo relativamente simples de interpretar: um nível aquífero superior dominado pelos iões sódio, cálcio, cloreto e sulfato; um grupo de amostras de *background* com fácies hidroquímica semelhante; um grupo de amostras

de água superficial cuja composição química é quase coincidente; um nível aquífero mais profundo e semi-confinado com características químicas distintas; um grupo de amostras contaminadas que apresentam concentrações de ião cloreto, sulfato e sódio amplamente dominantes e indiciadoras do tipo de contaminação.

No entanto, uma análise mais detalhada dos mapas de distribuição espacial dos dados físico-químicos mais relevantes para a interpretação dos processos geoquímicos e de contaminação da área de estudo, e agrupados em oito classes que correspondem aos percentis 5, 25, 50, 75, 90, 95 e 98 e ao valor máximo da distribuição (Figura 5.3 à Figura 5.20), permite desde logo verificar a complexidade da área de estudo.

Por este motivo, resolveu-se apresentar já nesta secção, e antecipadamente à sua análise, quer o diagrama quer os mapas que serão referidos ao longo de todo o capítulo e cuja análise detalhada é essencial para a compreensão da interpretação realizada.

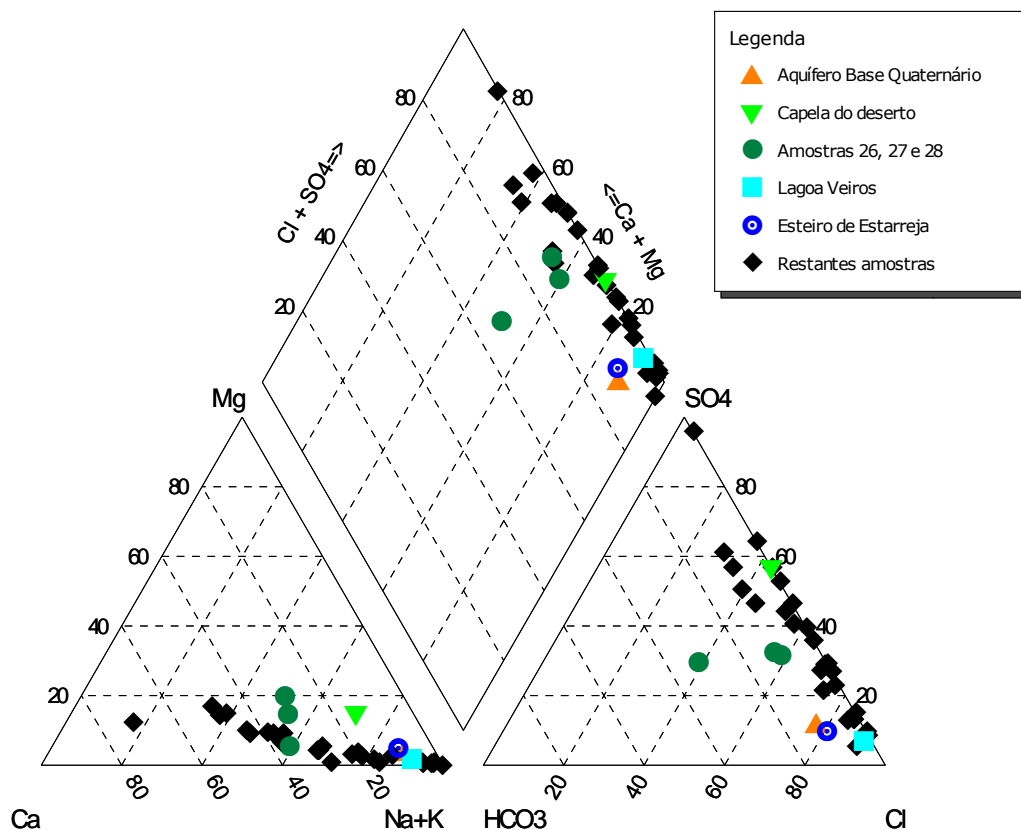


Figura 5.2 – Diagrama de Piper onde se representam as amostras colhidas neste estudo

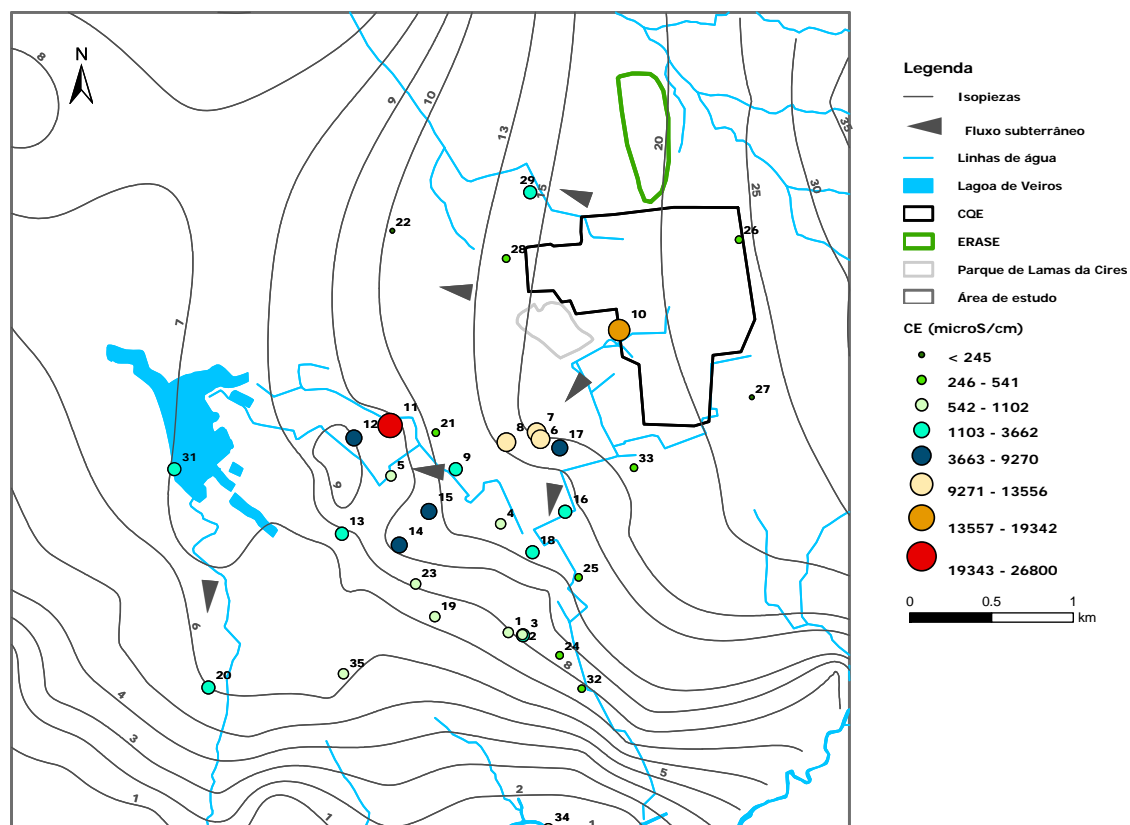


Figura 5.3 - Distribuição espacial dos valores de CE

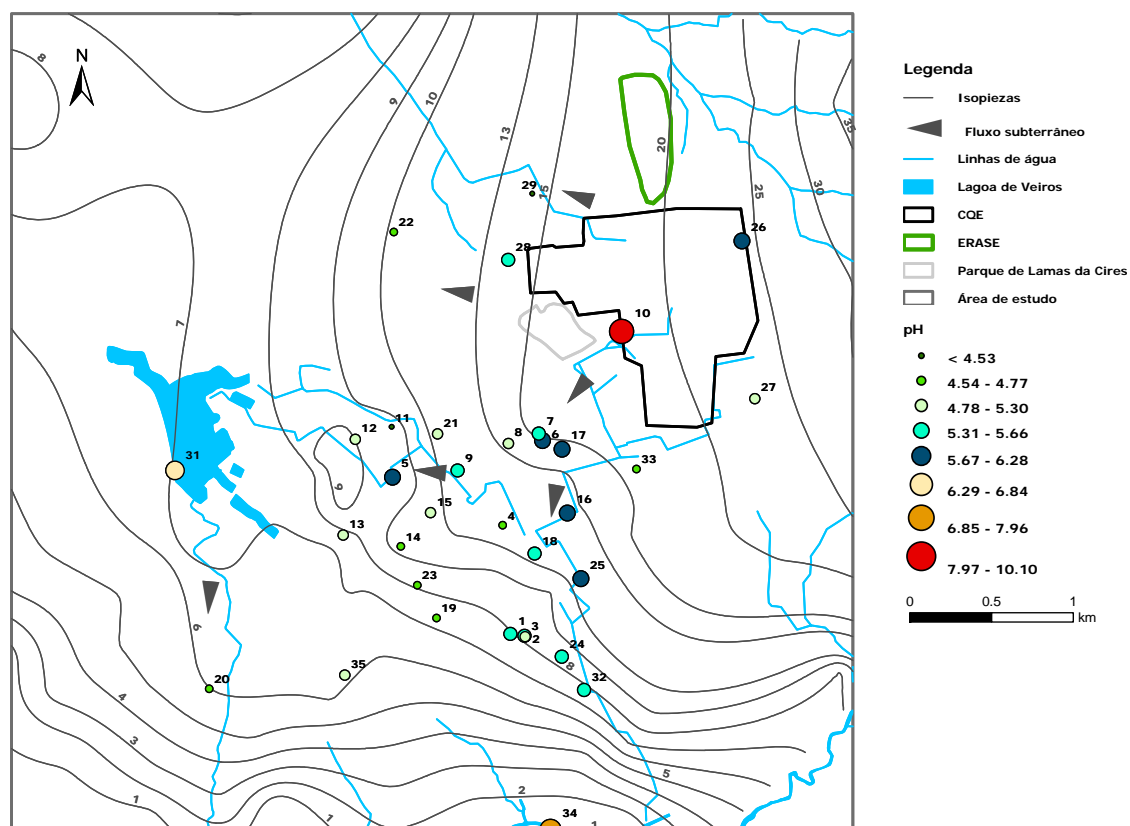


Figura 5.4 - Distribuição espacial dos valores de pH

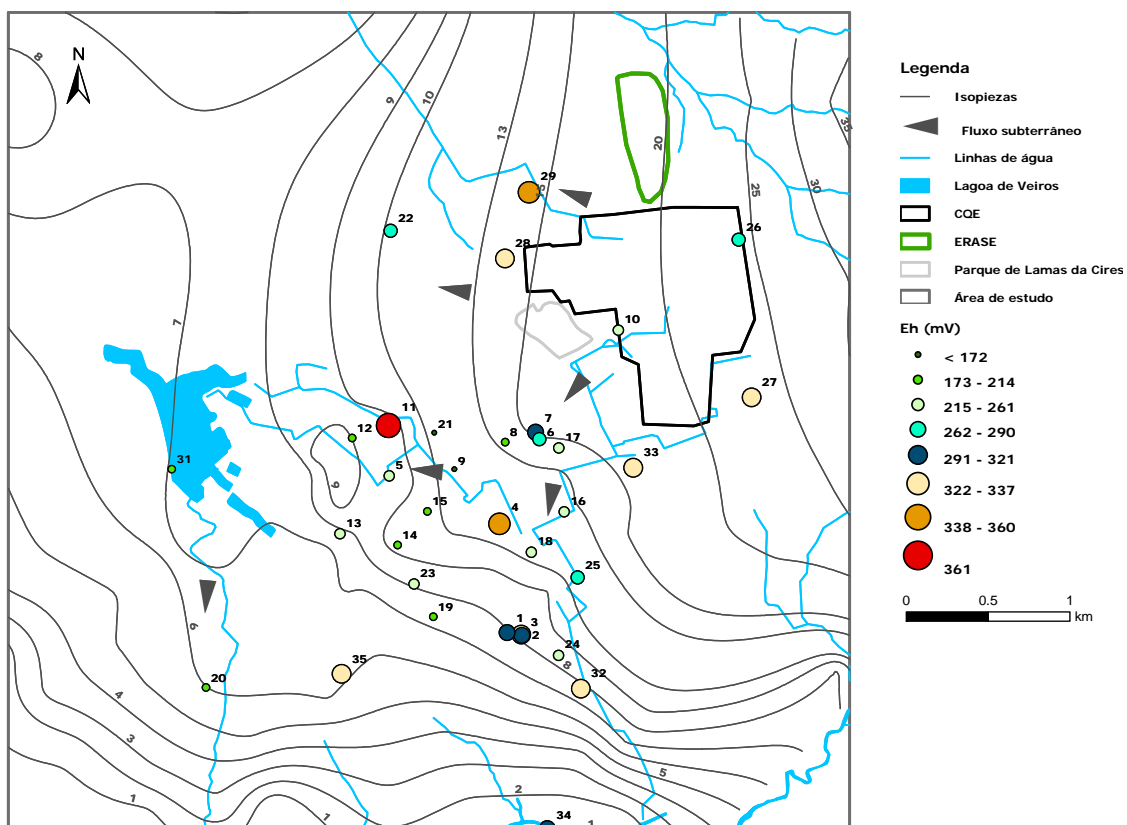


Figura 5.5 - Distribuição espacial dos valores de Eh

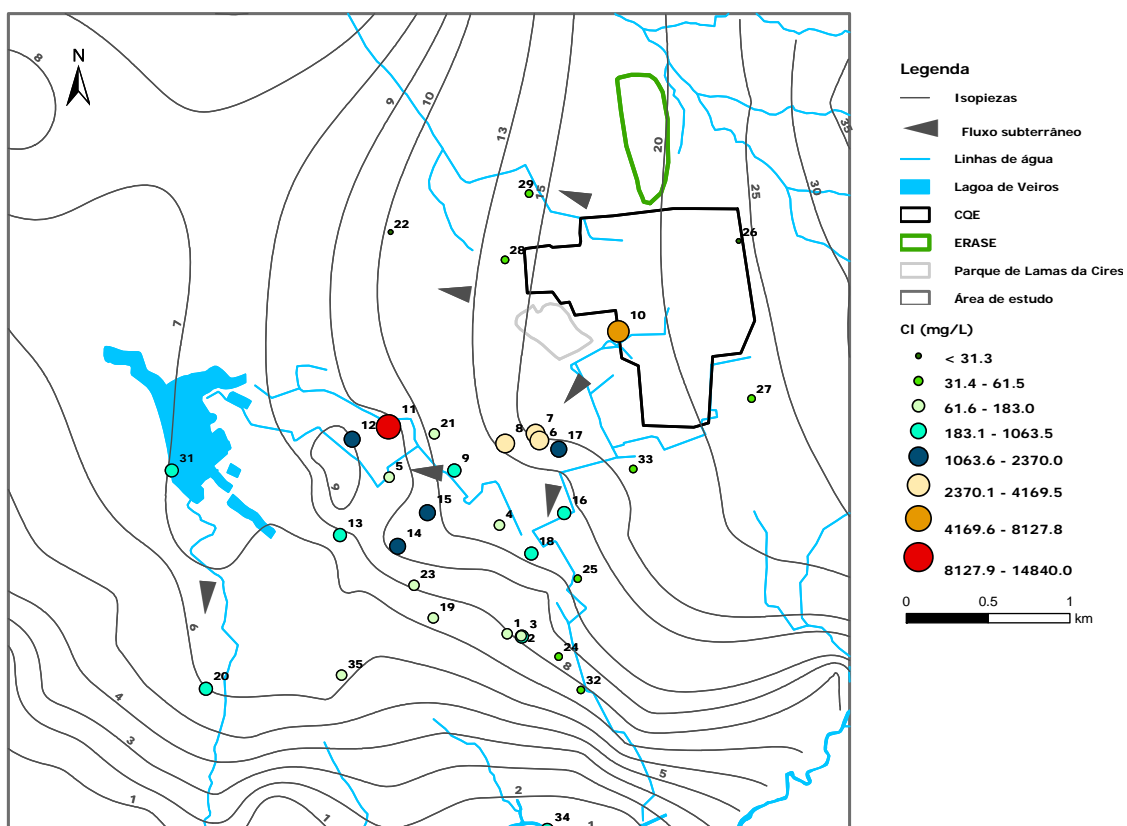


Figura 5.6 - Distribuição espacial dos teores de cloretos

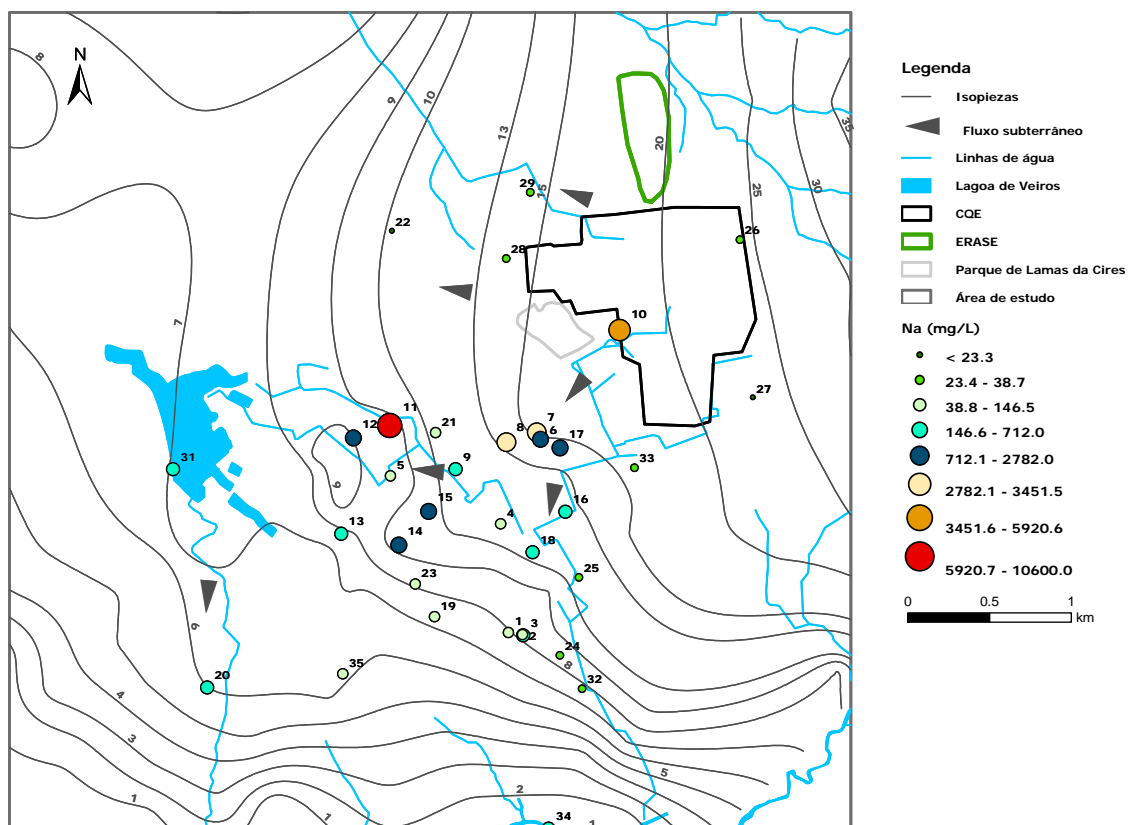


Figura 5.7 - Distribuição espacial dos teores de sódio

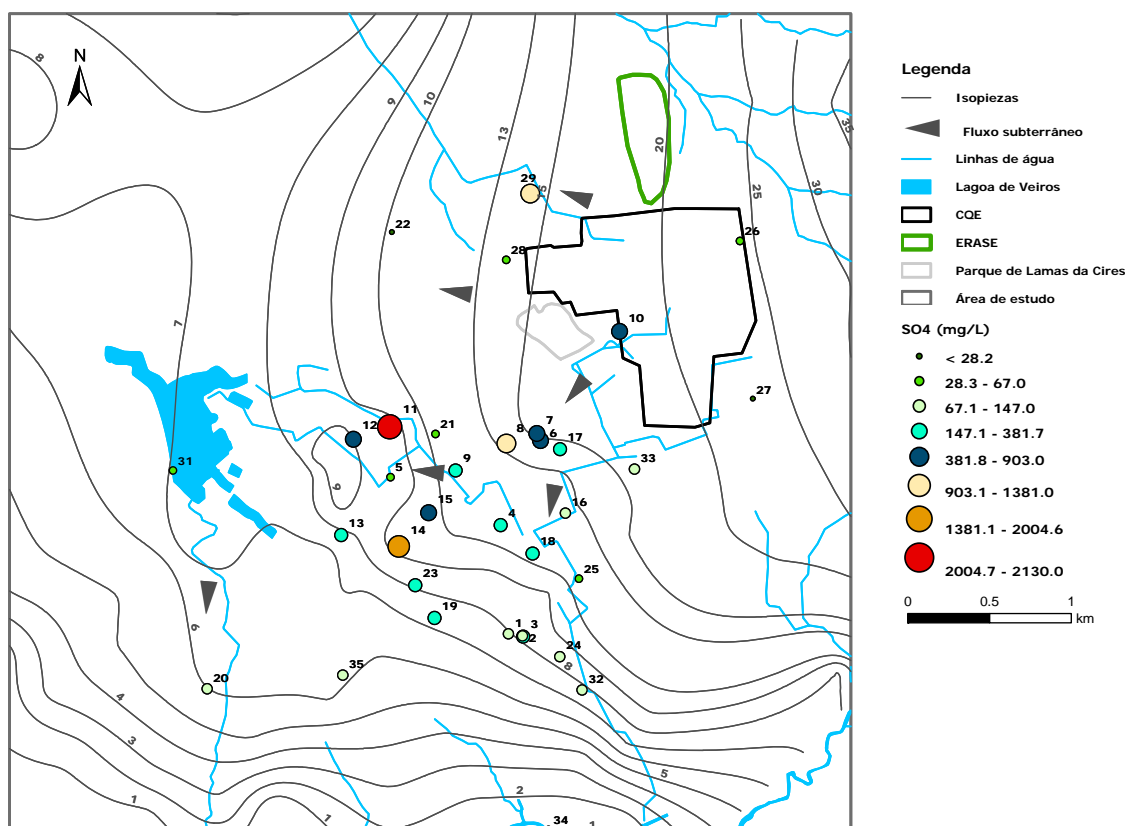


Figura 5.8 - Distribuição espacial dos teores de sulfatos



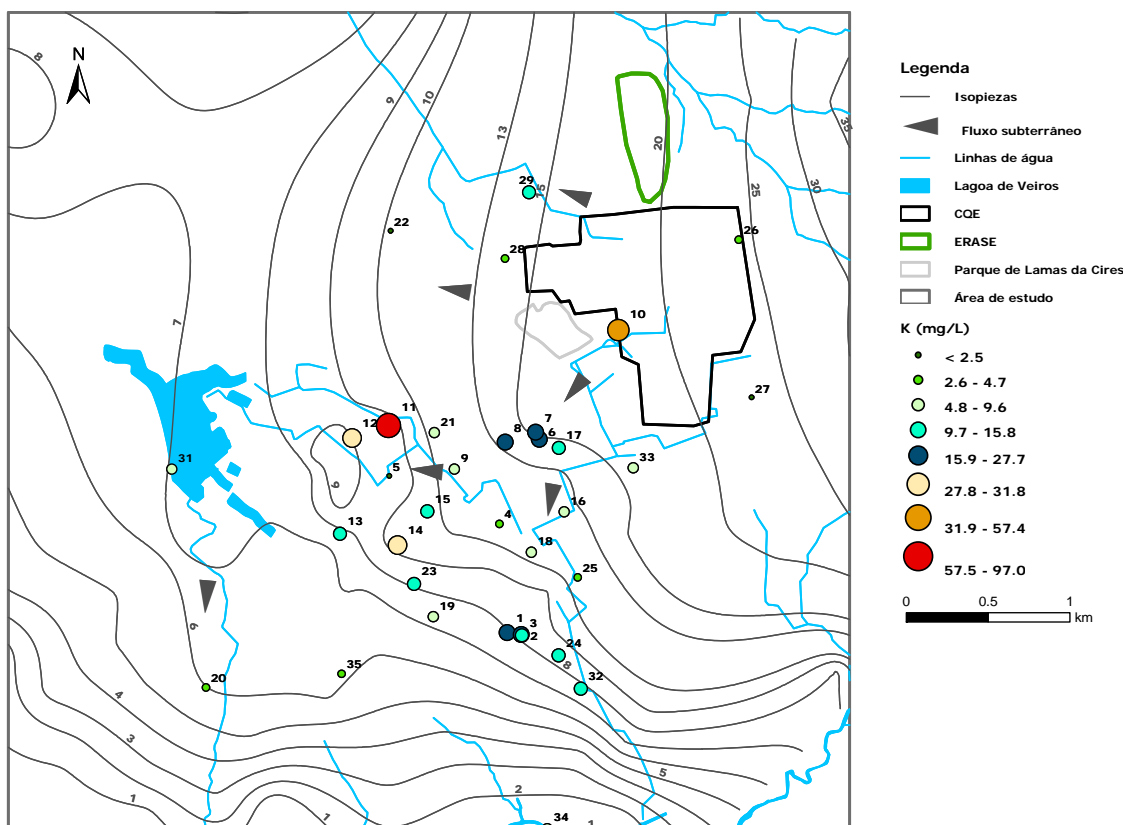


Figura 5.9 - Distribuição espacial dos teores de potássio

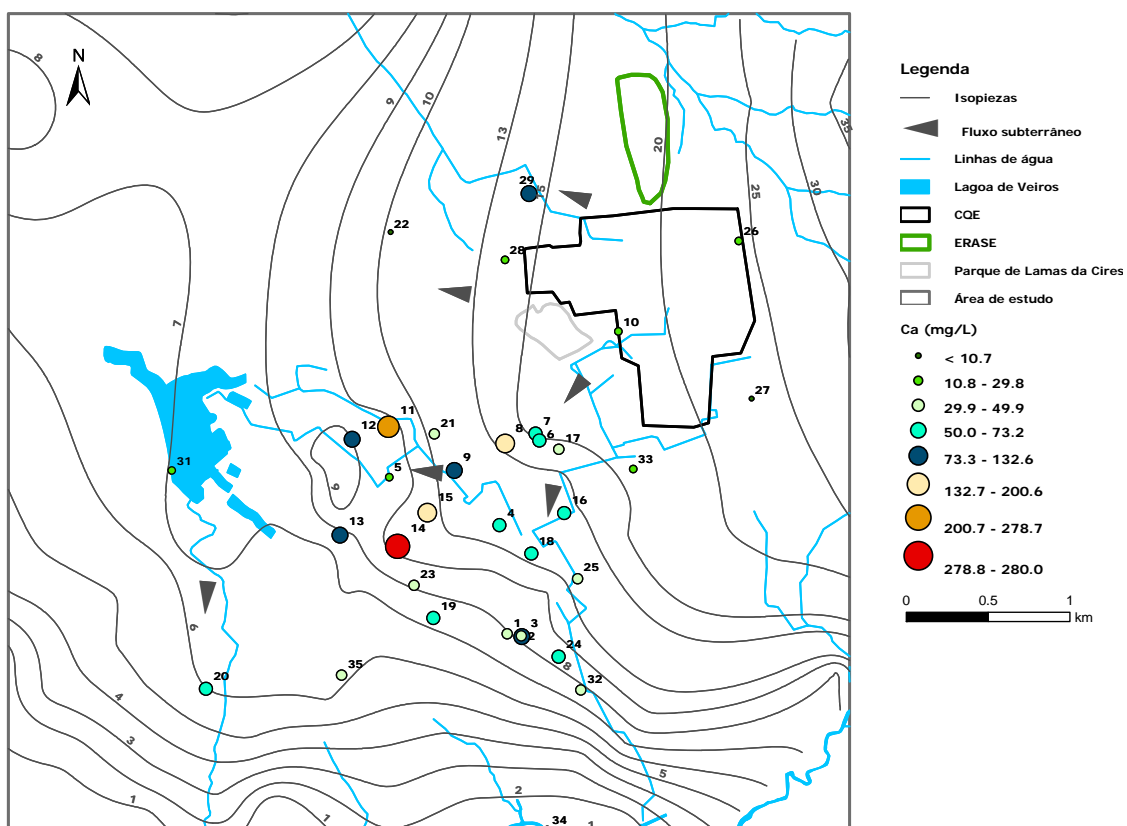


Figura 5.10 - Distribuição espacial dos teores de cálcio

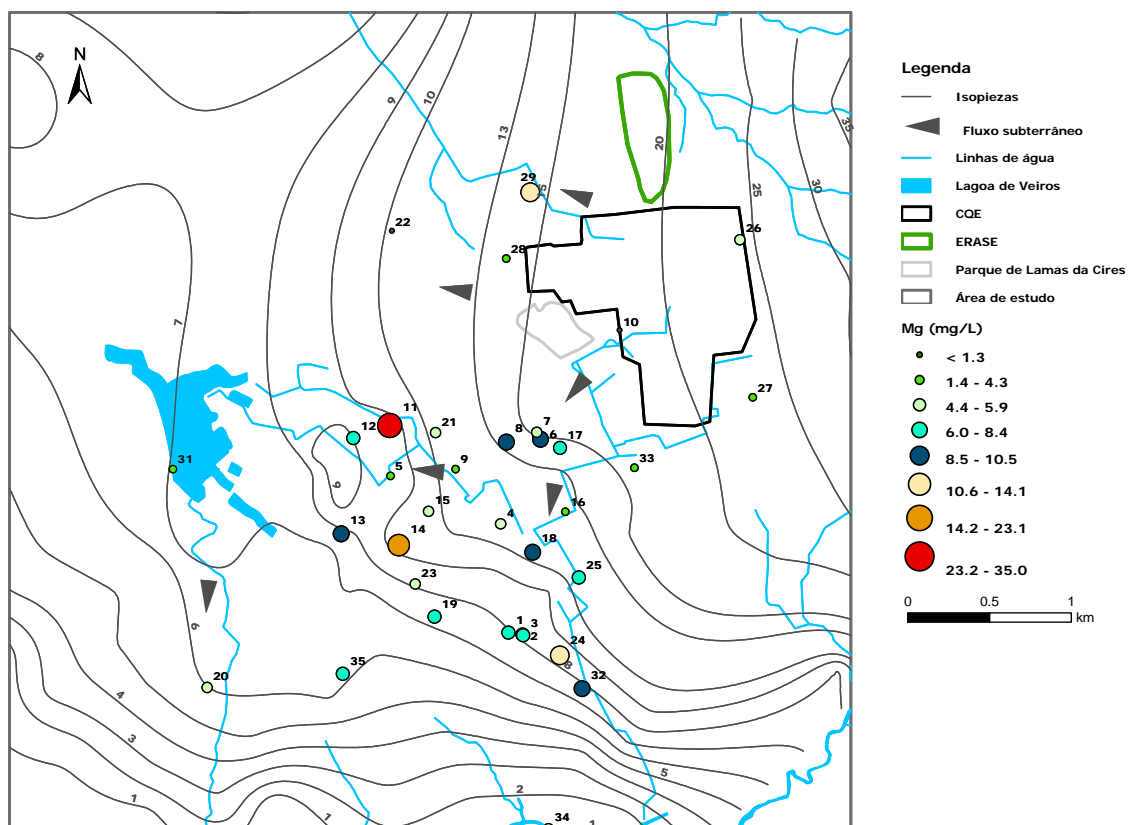


Figura 5.11 - Distribuição espacial dos teores de magnésio

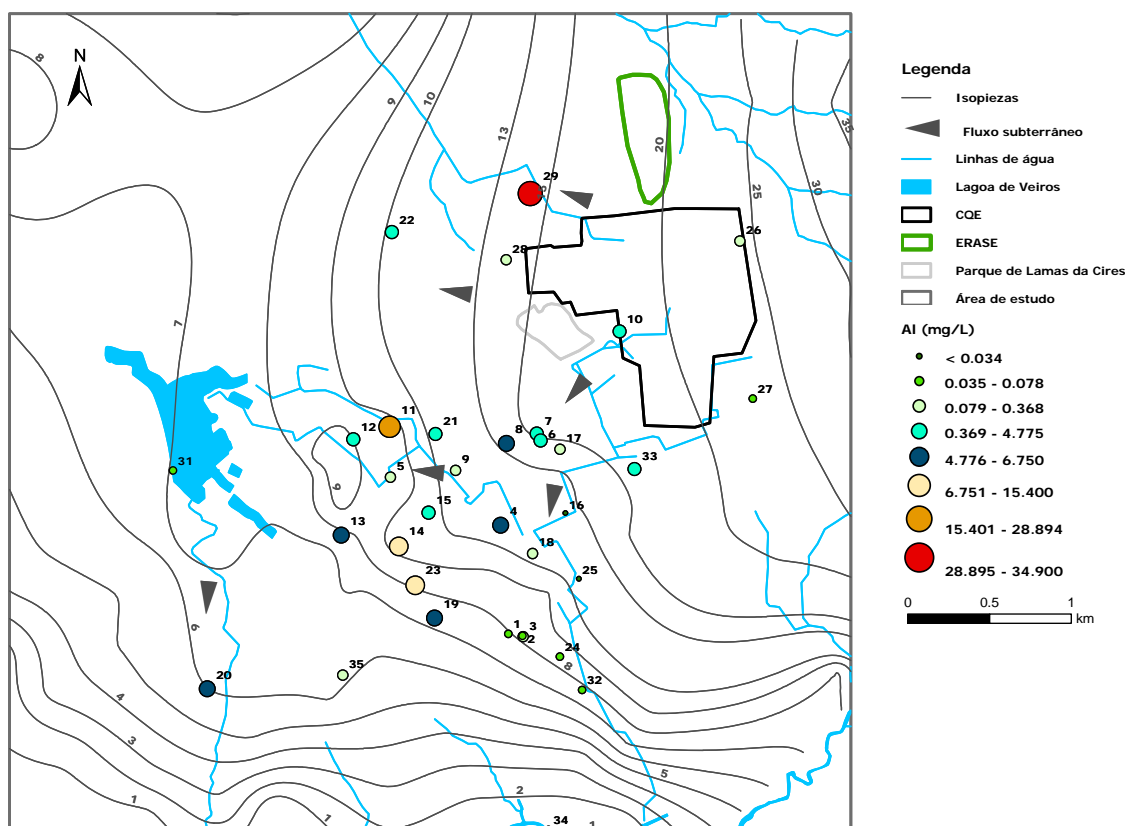


Figura 5.12 - Distribuição espacial dos teores de alumínio

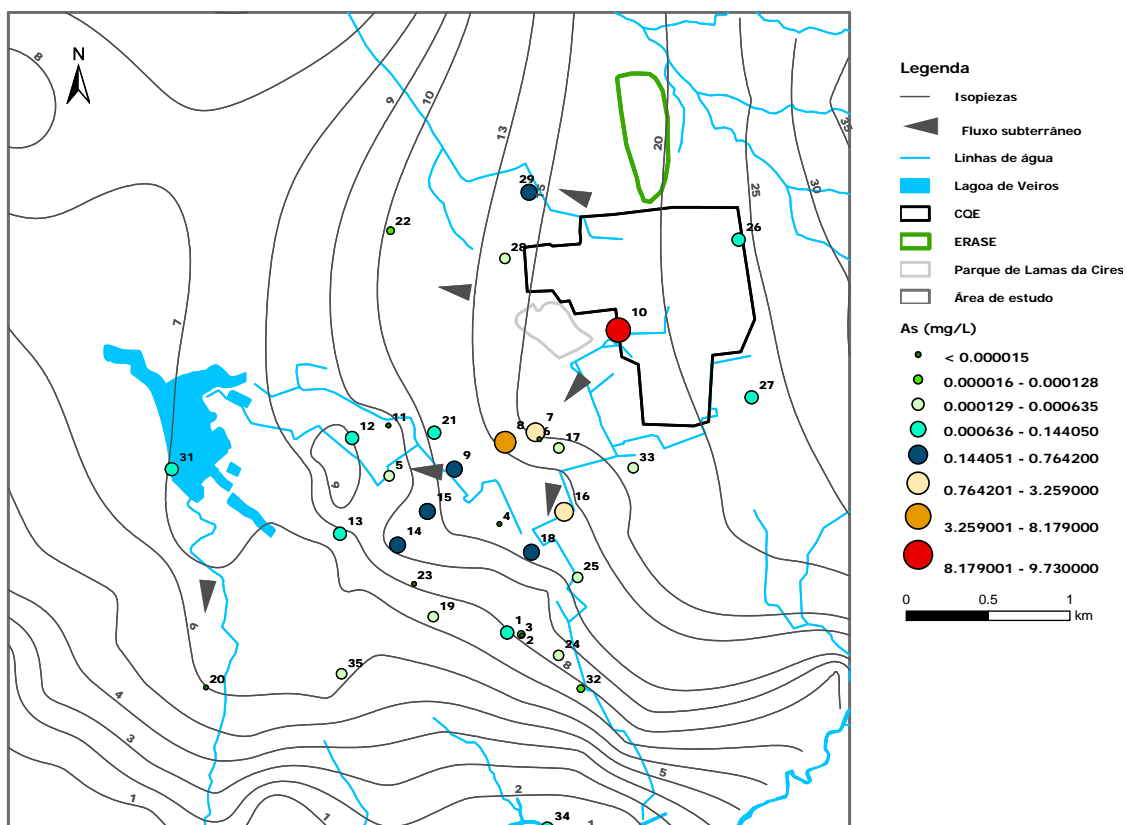


Figura 5.13 - Distribuição espacial dos teores de arsénio

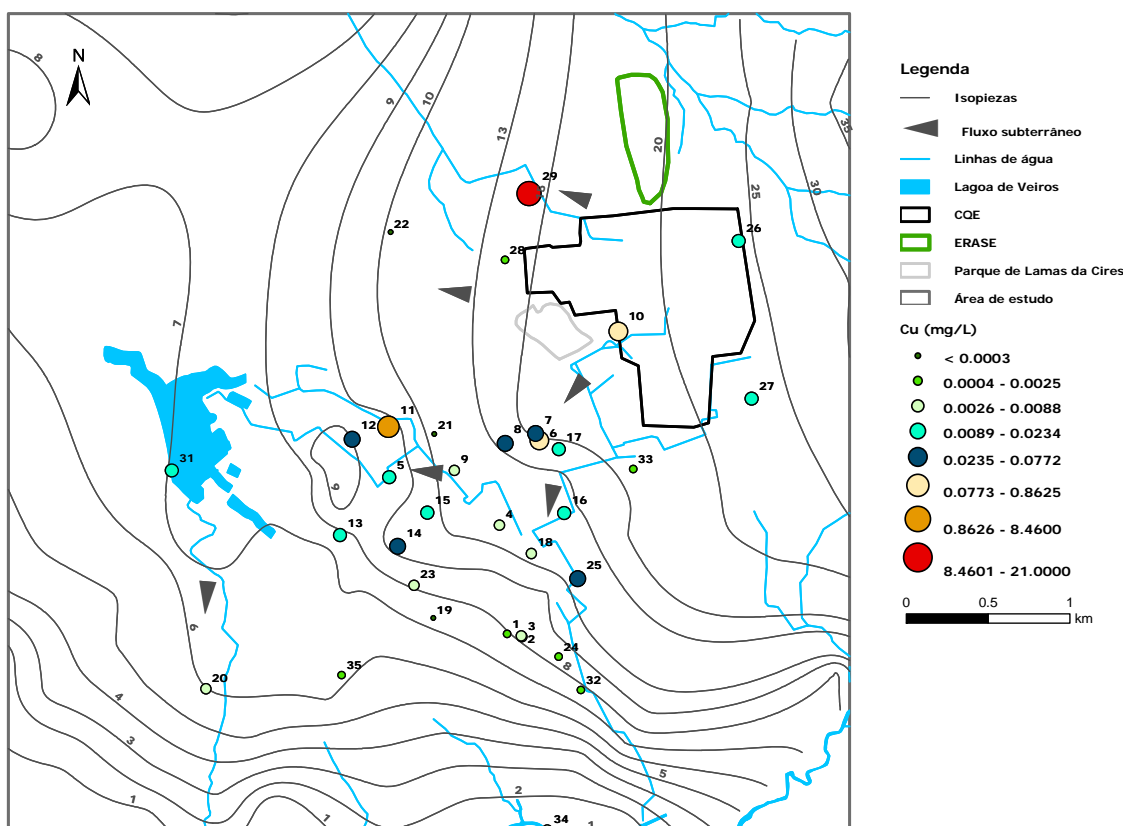


Figura 5.14 - Distribuição espacial dos teores de cobre

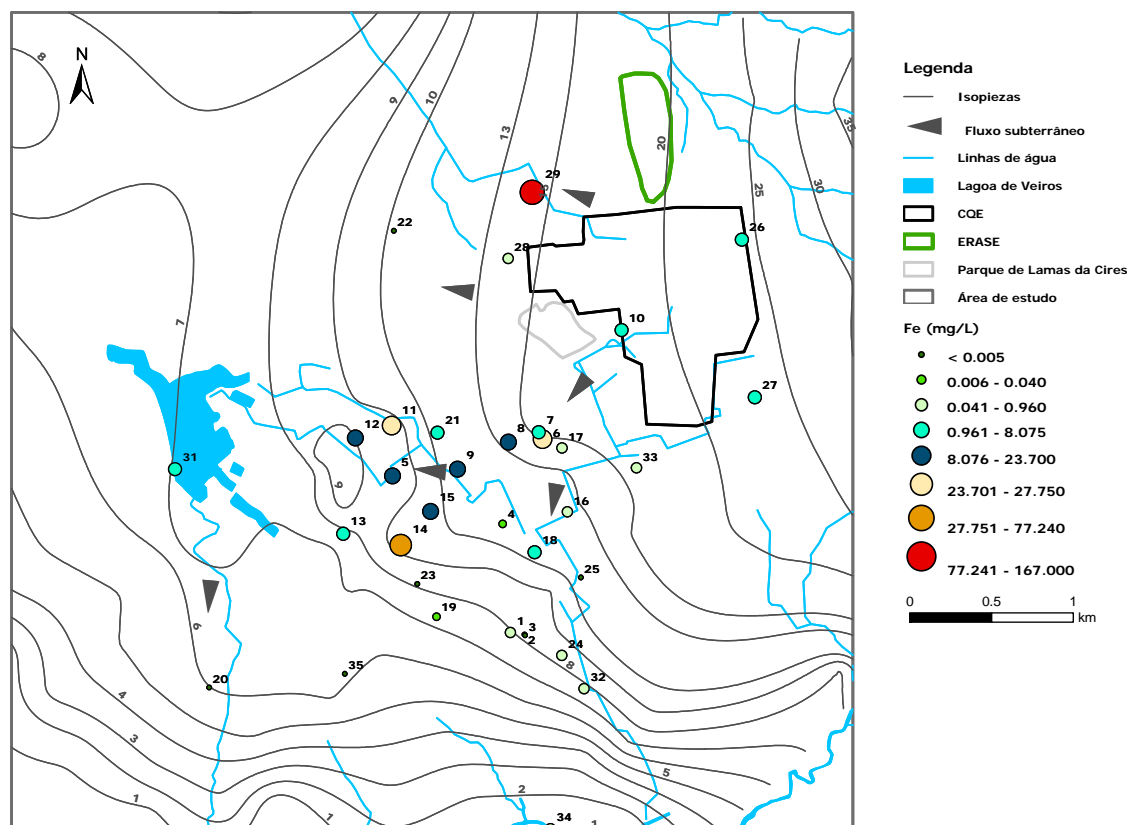


Figura 5.15 - Distribuição espacial dos teores de ferro

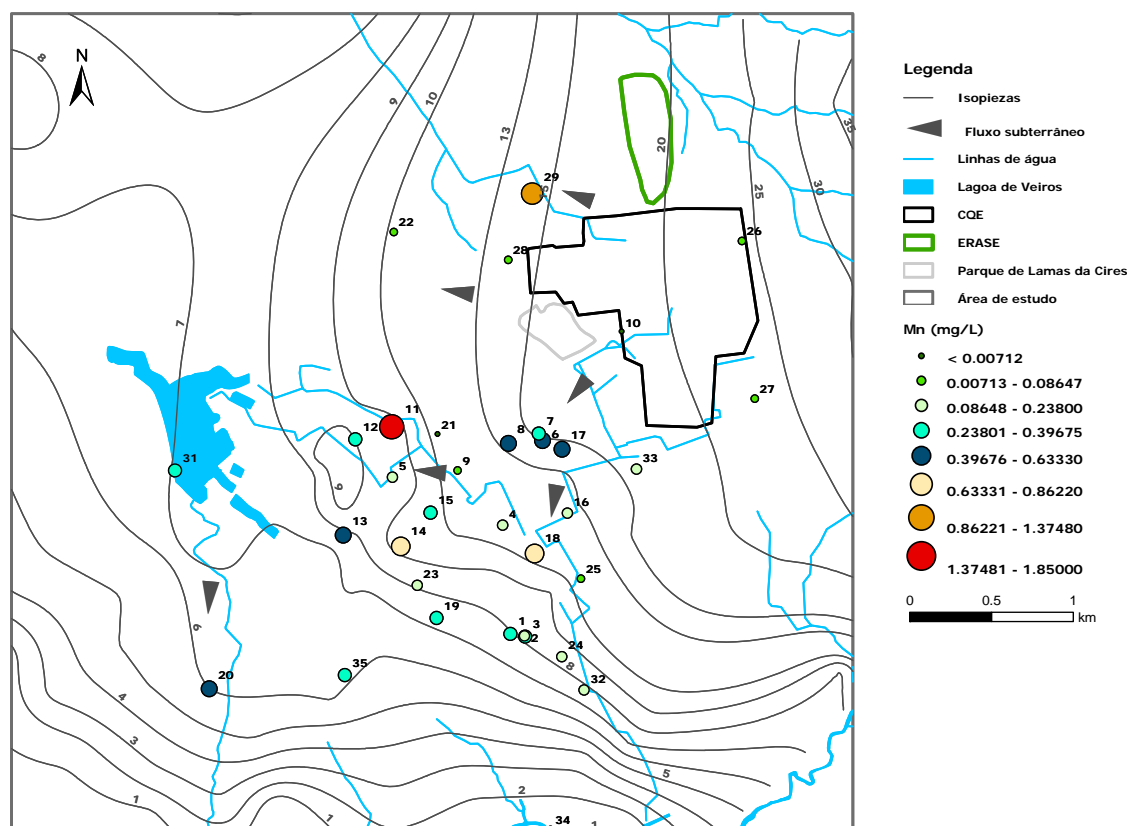


Figura 5.16 - Distribuição espacial dos teores de manganês

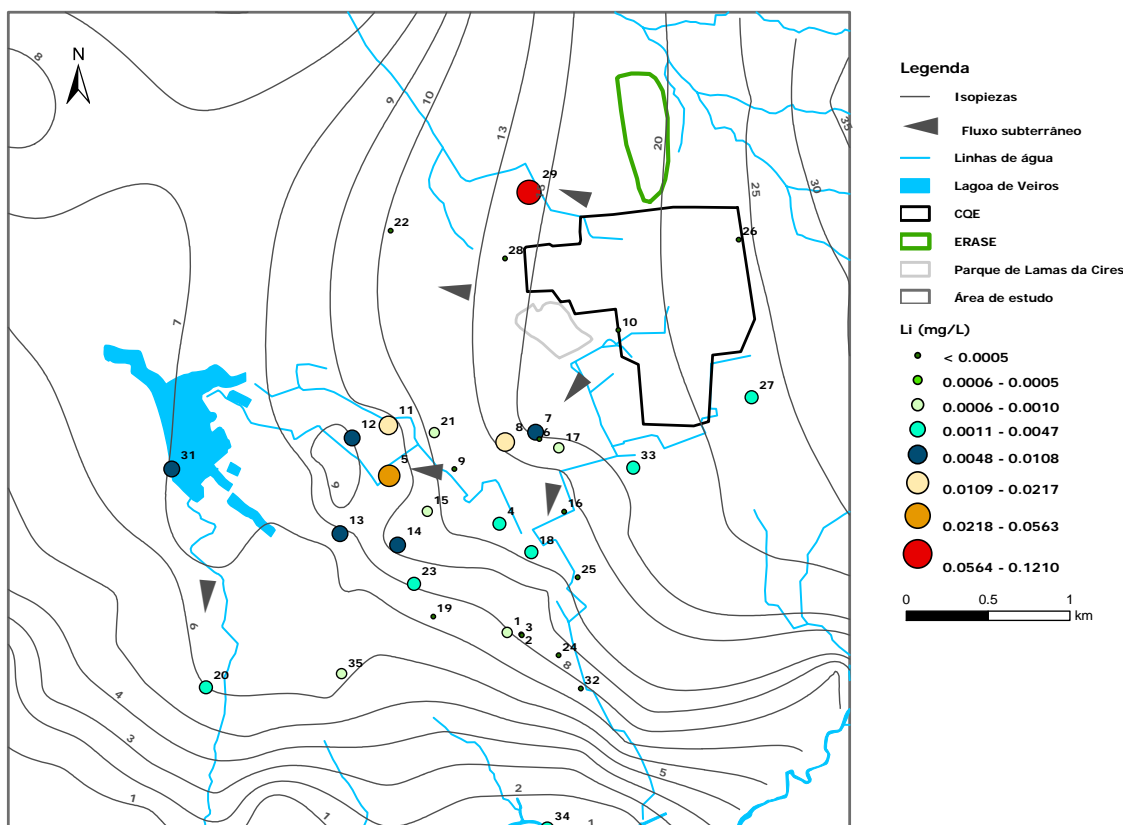


Figura 5.17 - Distribuição espacial dos teores de lítio

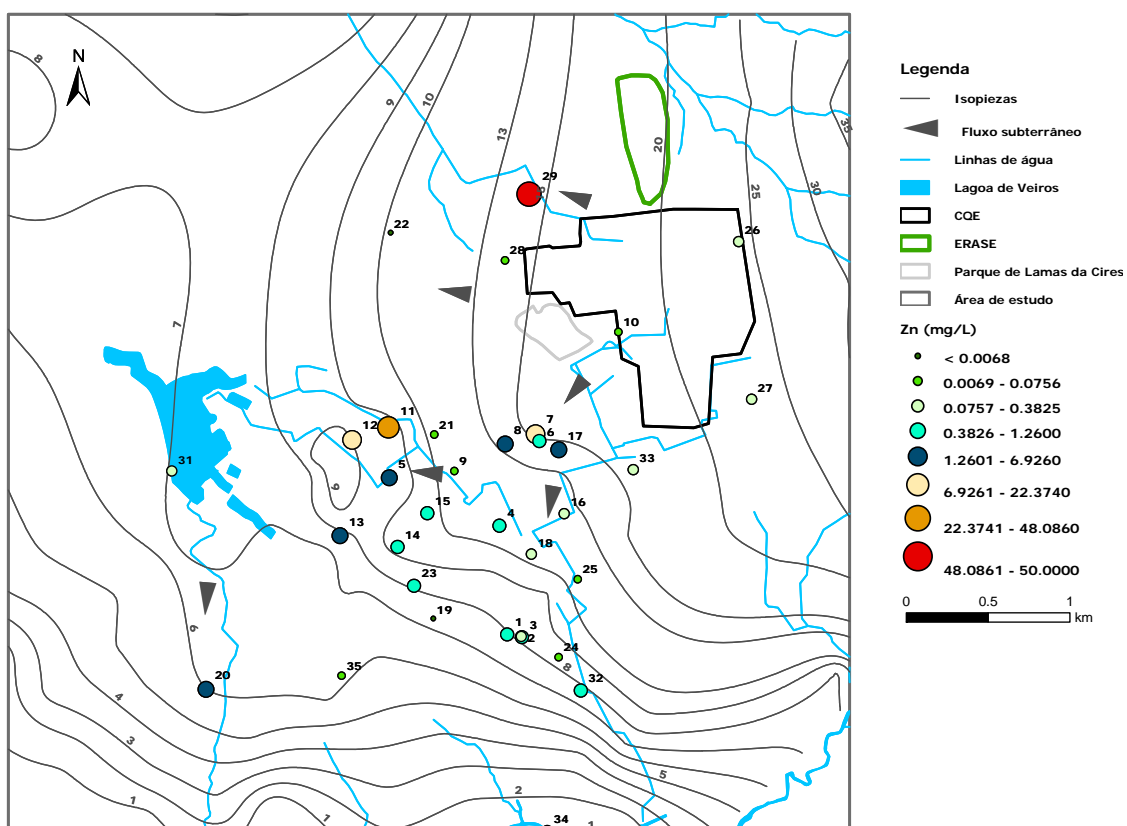


Figura 5.18 - Distribuição espacial dos teores de zinco

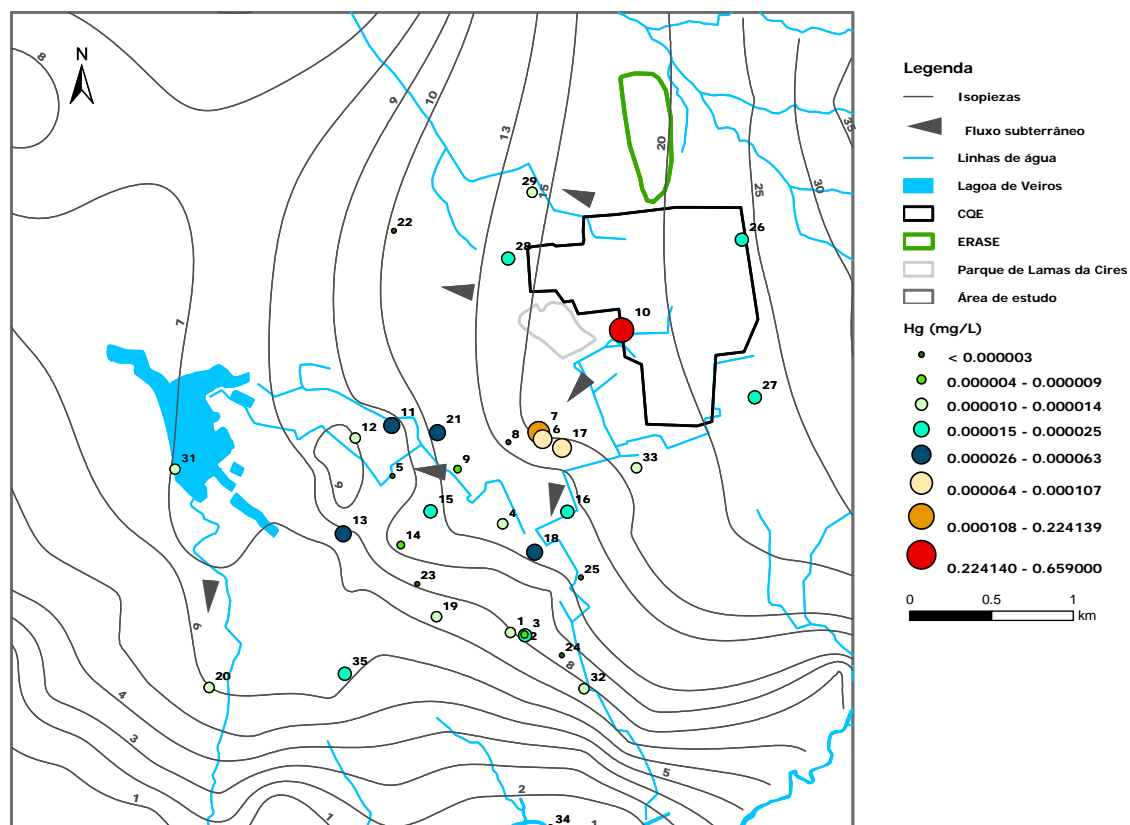


Figura 5.19 - Distribuição espacial dos teores de mercúrio

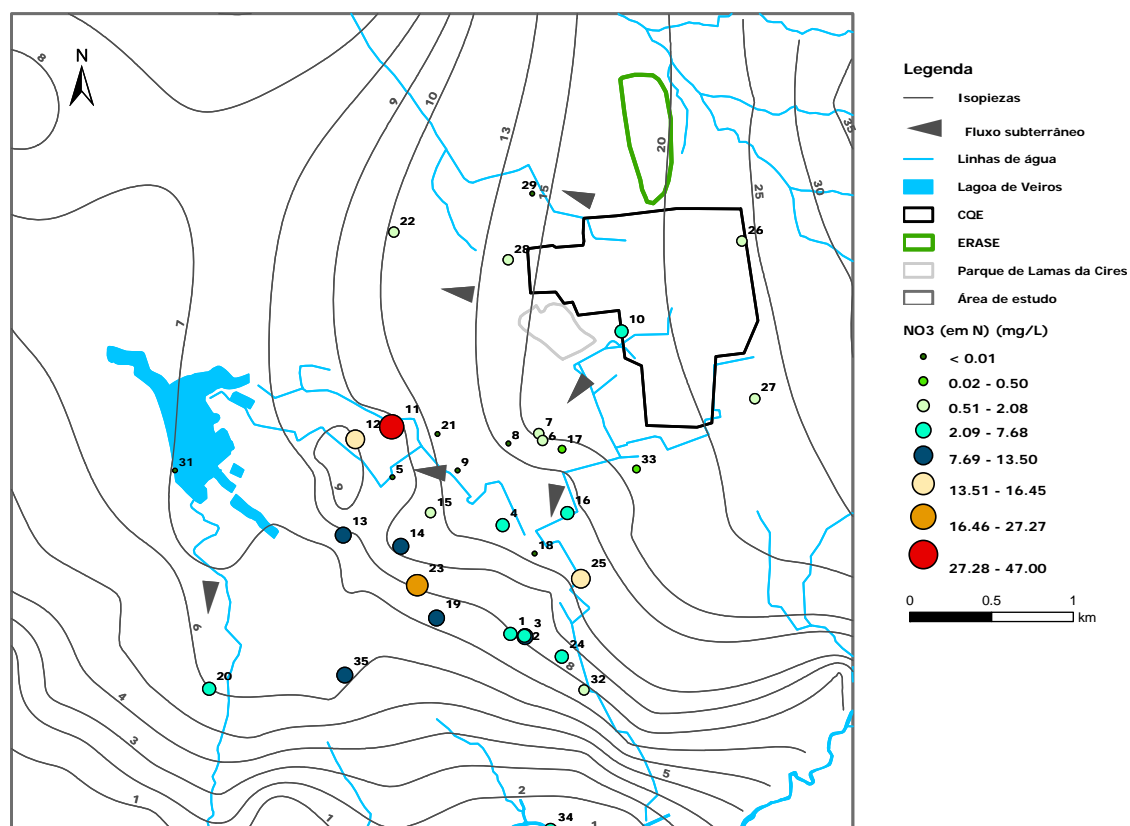


Figura 5.20 - Distribuição espacial dos teores de nitratos

### 5.2.1 Composição natural do aquífero superior

A água do aquífero superior tem origem principalmente na recarga directa a partir da água da chuva. Esta água na zona de Aveiro é basicamente água do mar diluída, apresenta fácies Na-Cl, é pouco mineralizada e tem pH ligeiramente ácido ( $\text{pH} < 6.0$ ) (Condesso de Melo, 2002). Os resultados das análises de compostos inorgânicos das amostras recolhidas neste trabalho encontram-se no Anexo 5.4; o resultado da análise da água da chuva na região de Aveiro (Condesso de Melo, 2002) apresenta-se na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Composição da água da chuva na região de Aveiro (mg/L)

Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub> (em N)	Br	Na	K	Ca	Mg	Si
5.29	3.86	0.124	0.024	4.28	0.28	1.35	0.48	0.23

Para a caracterização da composição natural do aquífero superior foram seleccionadas quatro amostras, correspondentes aos pontos 22, 26, 27 e 28, e que se consideraram representativas da composição química natural do aquífero superior na área de estudo. No entanto, é importante reconhecer as dificuldades desta selecção numa zona com um longo historial de contaminação de solos e águas subterrâneas.

As amostras correspondentes aos pontos 22 e 28 foram recolhidas a Oeste (jusante) do CQE, em zonas onde os resultados da campanha de prospecção geofísica indicavam ausência ou baixa contaminação; a amostra 22 foi recolhida numa zona de pinhal, constituída por areia limpa de duna com uma componente fraca de fracção argilosa e de matéria orgânica; a amostra 28 foi recolhida numa zona litologicamente semelhante à da amostra 22, embora junto ao CQE. As amostras correspondentes aos pontos 26 e 27 foram recolhidas a Este (montante) do CQE, numa zona onde não era esperada influência do CQE na qualidade da água subterrânea; a amostra 26 foi recolhida numa zona florestada imediatamente a montante do CQE enquanto que a amostra 27 foi recolhida no parque de estacionamento da Prozinco, junto à Estrada Nacional 109; na zona destas duas amostras não se observa areia de duna a aflorar, no entanto esta deverá igualmente constituir o subsolo nesta zona.

As quatro amostras apresentam uma série de características comuns e que as distinguem das restantes: são pouco mineralizadas ( $\text{CE} \leq 295 \mu\text{S/cm}$ ); apresentam valores de Eh entre 270 e 330 mV; apresentam condições aeróbias ([OD] entre 2.4 e 5.5 mg/L); e, apresentam genericamente fácies Na-Cl. No entanto, estas amostras quando analisadas mais em detalhe apresentam características que as distinguem, sendo que se pode separar claramente a amostra 22 das restantes três. Esta amostra

apresenta pH e CE inferiores (4.6 e 49.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente), fácies  $\text{Na-SO}_4\text{-Cl}$ ; enquanto que as amostras 26, 27 e 28 apresentam: pH entre 5.3 e 6.3; CE entre 203 e 295  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; fácies  $\text{Na-Ca-Cl-SO}_4$  no caso das amostras 27 e 28 e fácies  $\text{Na-Ca-Cl-HCO}_3\text{-SO}_4$  no caso da amostra 26.

A evolução geoquímica destas amostras foi inferida a partir da análise de algumas relações iónicas molares características. Por exemplo, a relação molar<sup>1</sup> entre ião brometo e o ião cloreto ( $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ ), ambos considerados iões conservativos, foi usada para determinar as possíveis origens destes iões na água subterrânea e para poder distinguir o que é composição química natural do que é contaminação (Condesso de Melo, 2002; Davis *et al.*, 1998). A água do mar, origem da água da chuva na região, apresenta caracteristicamente  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]=0.0016$  (Condesso de Melo, 2002; Davis *et al.*, 1998).

A Figura 5.21 mostra  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  da água da chuva muito próxima, embora ligeiramente acima, da recta da água do mar diluída. As amostras utilizadas para a definição do *background* apresentam esta razão muito semelhante à razão da água da chuva, o que confirma tratar-se de água subterrânea com influência essencialmente da precipitação. A amostra 22 apresenta-se ligeiramente acima da recta da água do mar diluída, apesar da concentração de brometo ser a mais baixa de toda a amostragem, com 0.07 mg/L. A concentração baixa deste ião e o facto de se tratar de uma zona florestal afastam a hipótese de outra origem para o brometo que não a água da chuva, nomeadamente a utilização de fertilizantes. Assim, devido à baixa mineralização desta amostra e à concentração de brometo próxima do limite de detecção, é possível que um erro analítico esteja a sobrestimar o teor de brometo, levando a esta  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  relativamente alta.

---

<sup>1</sup> Neste capítulo a relação molar entre dois iões será indicada pelo quociente das suas concentrações em mol/L, por exemplo, a relação molar brometo/ cloreto é indicada por  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ .



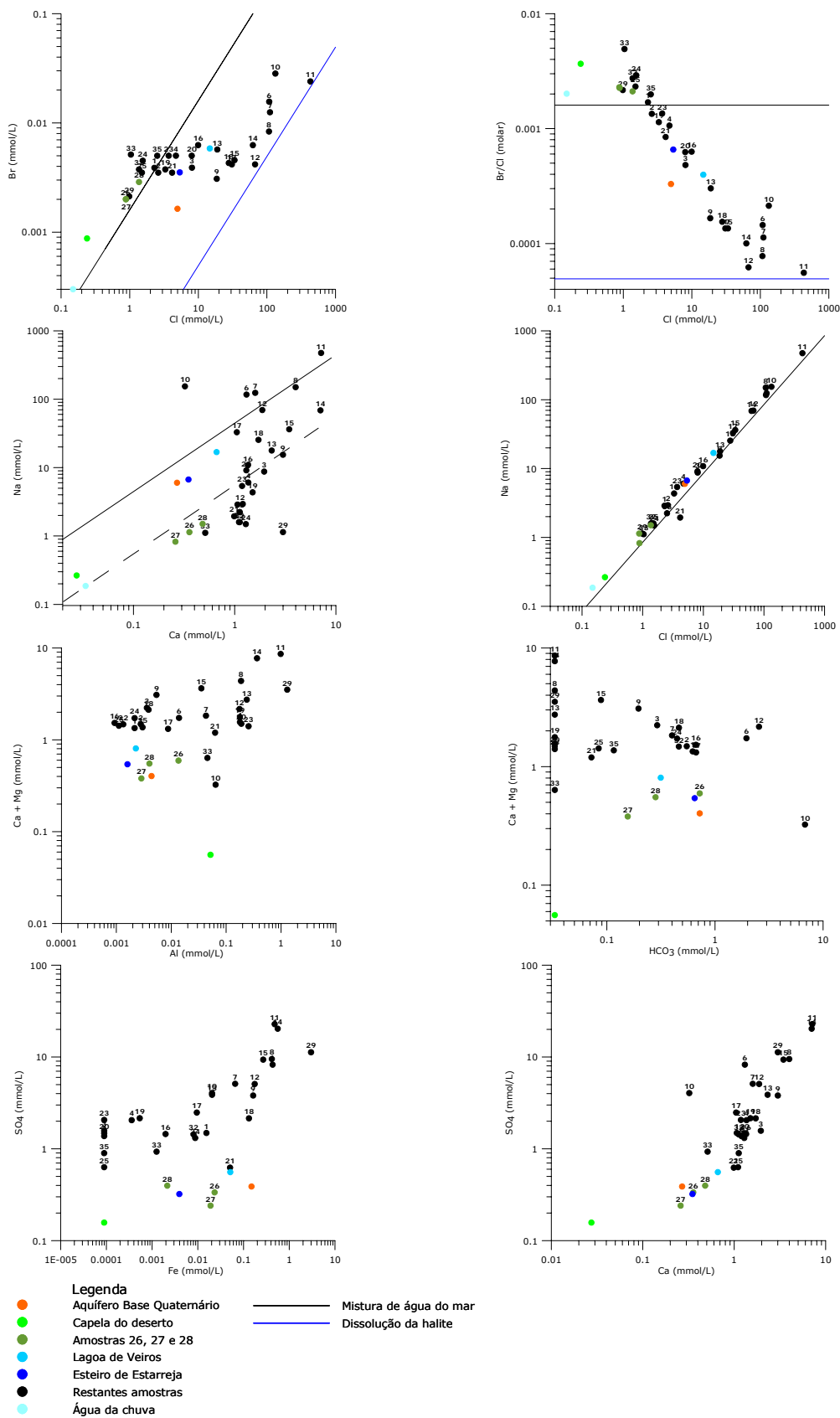


Figura 5.21 – Relações molares entre alguns elementos nas amostras recolhidas e na água da chuva de Aveiro

A  $[Na]/[Cl]$  (Figura 5.21) das amostras apresenta uma grande coincidência com a recta da água do mar diluída (e com a água da chuva), indicando infiltração recente e baixos tempos de residência, que não permitem uma interacção água-sedimento suficientemente extensa para fazer variar a relação entre estes dois elementos.

A  $[Na]/[Ca]$  (Figura 5.21) apresenta valores inferiores de sódio, tanto nas amostras de *background* como na água da chuva, no que respeita à curva de água do mar diluída. Provavelmente esse facto deve-se a um (ligeiro) incremento de cálcio e a um decréscimo de sódio e cloreto na água da chuva, fenómeno característico da passagem de ambiente marinho para ambiente continental (Berner & Berner, 1996). Uma recta paralela à recta de água do mar diluída, passando pela água da chuva, mostra que as amostras de *background* seguem uma tendência paralela a esta, situando-se a amostra 22 acima enquanto que as amostras 26, 27 e 28 abaixo desta recta. Estes factos parecem indicar a alteração de alumino-silicatos na amostra 22 que aporta sódio à solução e a dissolução de carbonatos nas restantes três amostras que aporta cálcio à solução.

A  $[Ca+Mg]/[HCO_3]$  (Figura 5.21) confirma que na amostra 22 não ocorre dissolução de carbonatos, o ião bicarbonato encontra-se abaixo do limite de detecção e as concentrações de cálcio e de magnésio são muito baixas (1.1 e 0.694 mg/L, respectivamente). Esta razão mostra que nas restantes amostras de *background* ocorre alguma dissolução de minerais carbonatados, provavelmente calcite ( $CaCO_3$ ) e eventualmente, dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ).

O valor baixo de pH (4.6) na amostra 22 será resultado de vários factores: acidez da água da chuva, produção de dióxido de carbono através da respiração das raízes e ausência de carbonatos na matriz; estes processos podem baixar o pH da água de forma natural até cerca de 4.6 (Appelo & Postma, 1996). A concentração relativamente alta de alumínio em solução (1.4 mg/L) resulta da alteração de alumino-silicatos e do valor de pH baixo, visto que este elemento apresenta baixa solubilidade entre valores de pH de 5 e 8 (Appelo & Postma, 1996). Nas restantes três amostras, com o valor de pH mais elevado devido à presença de carbonatos na matriz, o alumínio deverá estar a incorporar produtos de alteração dos alumino-silicatos, provavelmente caulinite ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) e/ou hidróxido de alumínio (Appelo & Postma, 1996).

A amostra 22 tem como ião dominante o sulfato (15.1 mg/L). A origem desta concentração provavelmente está relacionada com a composição da água da chuva na área de estudo. Leitão (1996) refere que as emissões gasosas do CQE são ricas em

dióxido de enxofre que, ao reagir com os gases atmosféricos, forma ácido sulfúrico. Esta solução ácida enriquecida em ácido sulfúrico vai contribuir para a diminuição de pH e para o aumento da concentração de sulfato da amostra. A oxidação de minerais de pirite ( $\text{FeS}_2$ ) e/ou a dissolução de minerais de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), presentes na matriz, poderia à partida ser a causa para a concentração de sulfato na amostra, não sendo no entanto provável que estes processos estejam a ocorrer pois as concentrações de cálcio e ferro são bastante baixas. A Figura 5.21 mostra as concentrações de cálcio e sulfato a aumentarem de uma forma concordante nas amostras 26, 27 e 28, o que pode indicar dissolução de gesso. A  $[\text{SO}_4]/[\text{Fe}]$  na mesma figura mostra que é possível que esteja a ocorrer oxidação de minerais de pirite existente na matriz do aquífero nas zonas onde foram recolhidas as amostras 26 e 27, uma vez que estas amostras apresentam uma maior concentração de ferro; estas amostras apresentam também uma concentração de cobre, arsénico e zinco cerca de dez vezes superior à amostra 28, que poderão ser provenientes da oxidação de calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), arsenopirite ( $\text{FeAsS}$ ) e esfarelite ( $\text{ZnS}$ ).

A análise de elementos menores e traço contribuiu para uma melhor caracterização hidroquímica do aquífero mas também para avaliar a influência da contaminação na qualidade da água subterrânea. A Figura 5.22 mostra a distribuição das concentrações dos principais elementos menores e traço analisados bem como os respectivos limites de detecção e as concentrações das amostras de *background*; as concentrações abaixo do limite de detecção foram inseridas com o valor do limite de detecção.

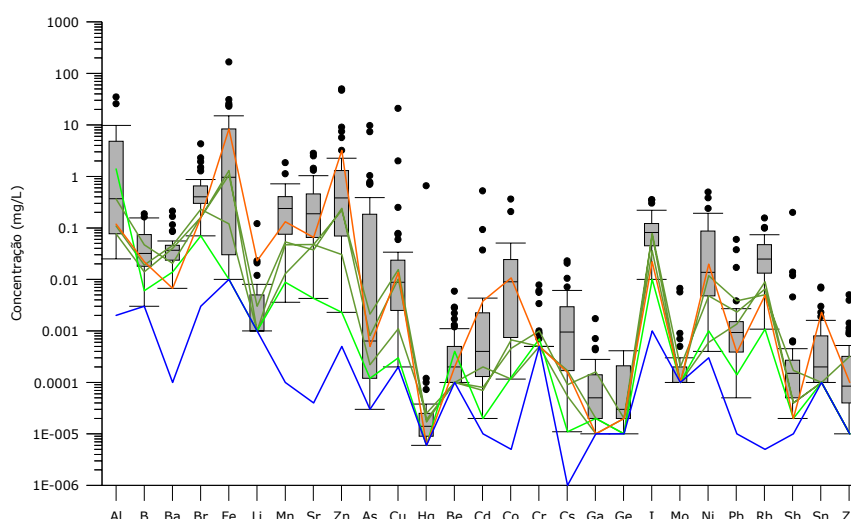


Figura 5.22 – Concentrações de elementos menores e traço; para cada elemento é indicado: o mínimo, o percentil 25, o percentil 75, o máximo e os *outliers* da amostragem. A linha azul indica o limite de detecção; a linha verde clara indica as concentrações da amostra 22; a linha laranja indica as concentrações da amostra 5; e as linhas verde escuras indicam as concentrações das amostras 26, 27 e 28.

A maioria dos elementos menores e traço analisados nestas quatro amostras encontra-se abaixo ou próximo do limite de detecção, sendo a amostra 22 a que apresenta valores mais baixos para a generalidade das concentrações.

As amostras 22 e 28 apresentam uma concentração baixa de ferro, sendo a da amostra 22 abaixo do limite de detecção; as amostras 26 e 27 apresentam uma concentração que atinge 1 mg/L. Elementos como boro, bário, manganês, estrôncio, zinco, cobre, arsénico, cádmio, cobalto, níquel e chumbo apresentam concentrações superiores nas amostras 26 e 27, embora as concentrações na amostra 22, apesar de baixas, sejam acima do limite de detecção. O lítio apenas excede o limite de detecção na amostra 27 (0.003 mg/L). O mercúrio excede o limite de detecção nas amostras 26, 27 e 28, não ultrapassando no entanto os 0.025 µg/L.

Os índices de saturação (IS) dos principais minerais siliciosos, carbonatados e argilosos, bem como óxidos e sulfatos, foram calculados através do software Phreeqc (Parkhurst & Appelo, 1999), e estão representados na tabela do Anexo 5.5.

As amostras apresentam equilíbrio relativamente alguns dos minerais de sílica como o quartzo e a calcedónia, e subsaturação relativamente aos feldspatos. A indicação de valores de índice de saturação por vezes positivos relativamente a minerais como as micas-K e os minerais argilosos como a caulinite, ilite e montmorilonite-Ca não implica que estes minerais secundários estejam necessariamente em equilíbrio com a água do aquífero principalmente atendendo aos reduzidos tempos de residência e à natureza cinética das suas reacções de formação.

Os IS na amostra 22 demonstram ausência de minerais carbonatados; nas amostras 26, 27 e 28 deverá ocorrer dissolução destes minerais, uma vez que os respectivos IS indicam subsaturação. Os IS indicam também a possibilidade de dissolução dos minerais sulfatados como barite e gesso para as quatro amostras.

### **5.3 Identificação dos processos modificadores da qualidade da água subterrânea**

A área de estudo foi alvo, durante décadas, de actividades poluentes que contribuíram para a modificação e deterioração da qualidade da água subterrânea. Tal como foi referido no Capítulo 1, a principal origem dessa contaminação está em grande parte associada com a laboração no passado do CQE, resultando muitas vezes dos próprios processos industriais e/ ou das descargas de resíduos sólidos e líquidos por parte de algumas das indústrias aí sedeadas. Actualmente, já não deverão ocorrer descargas

directas de efluentes líquidos potencialmente contaminantes para as linhas de água, nem a deposição de efluentes sólidos e líquidos sem a adequada impermeabilização de terrenos. No entanto, continua a existir no Complexo Químico de Estarreja um passivo ambiental elevado, que exige uma avaliação e monitorização mais detalhada por parte das Autoridades de Recursos Hídricos (ARH) e uma adequada responsabilização das empresas poluidoras, que obrigue ao estudo e implementação de metodologias de remediação do sistema aquífero que ainda hoje é usado pelas populações vizinhas do CQE.

Os resultados analíticos da campanha de amostragem de águas subterrâneas e superficiais na área de estudo permitiu distinguir diferentes zonas, cuja composição química reflecte distintos tipos de contaminação e diferentes actividades poluidoras.

### **5.3.1 Zona a Noroeste do CQE**

A qualidade da água subterrânea na zona a Noroeste do CQE foi caracterizada apenas com base no ponto de amostragem 29, uma vez que não havia mais nenhum furo ou piezómetro onde fosse possível recolher amostras de água. Este ponto de amostragem é um piezómetro de monitorização do projecto ERASE (piezómetro 11) que se situa junto à vala da Breja e a Oeste do aterro do projecto ERASE. Esta vala tem início nas imediações do CQE e orientação SE-NW no sentido de uma zona de paul próxima da ria de Aveiro; durante anos foi utilizada para a rejeição do efluente líquido da CIRES, rico em cloreto de vinilo e mercúrio (Leitão, 1996; IDAD, 2000).

O fluxo subterrâneo nesta zona tem sentido WNW, logo o ponto de amostragem está, segundo a direcção de fluxo, a jusante do aterro ERASE e dos antigos parques de lamas da QUIMIGAL e UNITECA, pelo que estas estruturas podem ter influência na composição da amostra de água subterrânea aí recolhida.

O aterro ERASE terá sido construído com uma impermeabilização adequada e não deverá estar a contribuir para a contaminação. No entanto, o actual aterro do projecto ERASE situa-se numa zona muito próxima àquela onde existia um parque de lamas da QUIMIGAL, onde foram depositadas cerca de 150 000 toneladas de lamas ricas em arsénico, mercúrio, zinco, cobre, vanádio e ferro, provenientes da queima de pirites e do processo de despoeiramento, sem qualquer tipo de impermeabilização (Leitão, 1996). E, imediatamente a Sul deste parque de lamas, existia o parque de lamas da UNITECA onde foram depositados sem qualquer tipo de impermeabilização cerca de 100 000 toneladas de lamas ricas em mercúrio, cloreto de sódio, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio, ferro e tetracloreto de carbono (Leitão, 1996). É provável que a vala da Breja drenasse os parques de lamas

durante períodos de maior pluviosidade, uma vez que estes se encontravam a céu aberto, transportando assim contaminantes ao longo do seu percurso.

Não é por isso de estranhar que a amostra 29 corresponda a uma água bastante mineralizada ( $CE=1850 \mu\text{S/cm}$ ), com fácies  $\text{Ca-SO}_4$ , pH baixo de 4.4 que corresponde ao valor mais ácido de toda a amostragem,  $Eh \approx 359 \text{ mV}$  e condições predominantemente aeróbias ( $OD=6.63 \text{ mg/L}$ ). Apresenta concentrações de cálcio ( $120 \text{ mg/L}$ ) e sulfato ( $1080 \text{ mg/L}$ ) muito elevadas, mas as concentrações de sódio ( $26.2 \text{ mg/L}$ ) e cloretos ( $34.8 \text{ mg/L}$ ) são próximas dos valores de *background*. Os valores de bicarbonatos e nitratos da amostra estão abaixo do limite de detecção.

Esta amostra apresenta ainda concentrações de certos elementos que são as mais altas de toda a amostragem: silício com  $31.9 \text{ mg/L}$ , alumínio com  $34.9 \text{ mg/L}$ , ferro com  $167 \text{ mg/L}$ , lítio com  $0,121 \text{ mg/L}$ , zinco com  $50.0 \text{ mg/L}$ , cobre com  $21.0 \text{ mg/L}$ , cádmio com  $0.524 \text{ mg/L}$ , cobalto com  $0,364 \text{ mg/L}$  e crómio com  $0,0078 \text{ mg/L}$ . Outros elementos, embora não apresentando a concentração mais alta da amostragem, apresentam concentrações ainda elevadas para a área de estudo: potássio com  $9,89 \text{ mg/L}$ , magnésio com  $12,6 \text{ mg/L}$ , boro com  $0.071 \text{ mg/L}$ , brometo com  $0.17 \text{ mg/L}$ , manganês com  $1.13 \text{ mg/L}$ , arsénico com  $0.25 \text{ mg/L}$ , níquel com  $0.384 \text{ mg/L}$ , chumbo com  $0.0377 \text{ mg/L}$  e vanádio com  $0.0033 \text{ mg/L}$ .

A contaminação desta zona não parece estar associada ao parque de lamas da UNITECA visto que a amostra 29 apresenta valores de pH bastante baixos, assim como concentrações relativamente baixas de cloretos e sódio.

A drenagem de águas de minas ou de escombrelas de sulfuretos metálicos origina águas com pH baixo e com elevada concentração de metais e sulfatos (Banks, 2003). Estas características parecem ser semelhantes às características da amostra 29. Conhecendo a localização, a composição e a origem do parque de lamas da QUIMIGAL, pode considerar-se a possibilidade de este ter sido o principal responsável pela contaminação da água subterrânea nesta zona da área de estudo.

A oxidação das cinzas de pirites (e, de metais associados como a esfarelite, calcopirite e arsenopirite) pode ser descrita pela reacção geral da Eq. 5.1:



que ao libertar  $\text{H}^{+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, justifica os baixos valores de pH observados e as elevadas concentrações de sulfatos e ferro (Figura 5.23). Sob condições oxidantes como as desta zona em que o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}_2$  já estão disponíveis como

oxidantes, a reacção do  $\text{FeS}_2$  catalizado pelas tiobactérias é muito acelerado. O resultado são normalmente águas com valores de  $\text{pH} < 2$  e concentrações muito elevadas de sulfatos e ferro total (Langmuir, 1997).

A este processo estão geralmente associadas também concentrações anómalas de alumínio, arsénico, cobalto, cobre, crómio, níquel e zinco (Appelo & Postma, 1996); Leitão (1996) refere, para além destes metais, o cádmio como produto da ustulação das pirites portuguesas e espanholas. As concentrações mais elevadas de alumínio (e, de silício, já referido em cima) pode resultar da alteração de minerais aluminosilicatados. A caulinite é com frequência um dos produtos desta alteração (Figura 5.23).

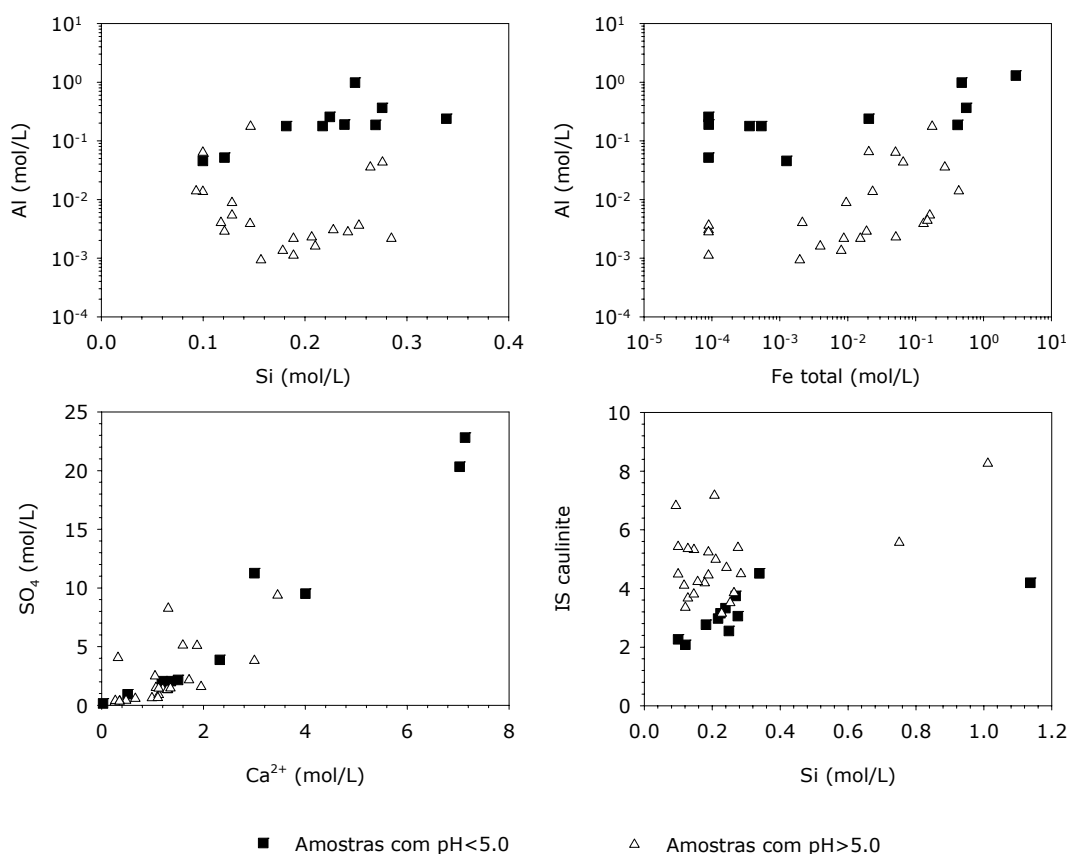


Figura 5.23 – Efeito da oxidação de pirite nos valores de pH e na concentração de algumas espécies químicas na área de estudo

O valor de pH baixo torna as águas muito mais agressivas e aumenta a sua capacidade para dissolverem aluminosilicatos assim como minerais carbonatados e ou sulfatados, desde que estes existam na matriz do aquífero. Uma vez que se trata de um aquífero essencialmente silicioso e de matriz não carbonatada e verificando que

nesta zona há uma completa ausência de bicarbonato, a hipótese de ser a dissolução de calcite e dolomite que dá origem às concentrações elevadas de cálcio e magnésio em solução foi parcialmente eliminada. O mais provável é que atendendo a que estamos numa zona onde ocorre oxidação de pirite, é que se esteja na presença de dissolução gesso. É ainda provável, apesar de não se encontrar referido na bibliografia, que elementos como o alumínio, cálcio e magnésio tenham também feito parte da constituição das lammas acumuladas pela QUIMIGAL.

Como não foi recolhida nenhuma amostra a jusante do ponto 29, não é possível continuar a acompanhar a evolução da qualidade da água neste sentido. No entanto, os dados da campanha electromagnética (Capítulo 4) indicam um decréscimo da contaminação, até se atingirem valores de CE próximos do *background*; o efeito de atenuação da contaminação neste tipo de situações será essencialmente controlado pela subida do valor de pH com o aumento da distância em ao foco de contaminação e tem sido referido por vários autores. Appelo & Postma (1996) referem um caso de contaminação num aquífero arenoso não consolidado por águas ácidas provenientes de uma mina de pirites, onde se verifica precipitação de gesso e siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) assim que o valor de pH o permite; os mesmos autores referem ainda que a evolução da pluma de contaminação nestas condições pode ser controlada pela precipitação de anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) ou de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  amorfo e pela adsorção ou co-precipitação com oxihidróxidos de ferro, cobalto e níquel; Adriano (2001) refere que a taxa de adsorção do chumbo aumenta com pH, nomeadamente a óxidos de manganês e oxihidróxidos de ferro; Banks (2003) refere que o aumento do pH devido à dissolução de carbonatos pode levar à precipitação de  $\text{FeOOH}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; Banks (2003) refere ainda que o zinco é, nestes casos, o elemento mais difícil de controlar, uma vez que a solubilidade mínima é apenas atingida para valores de pH 9-11; Adriano (2001) refere que a taxa de adsorção do zinco aumenta para  $\text{pH} > 7$  e que este processo é mais eficiente em zonas ricas em matéria orgânica; e, Smedley & Kinniburgh (2002) referem que o arsénico dissolvido em águas ácidas de mina é rapidamente removido através da adsorção a oxihidróxidos de ferro que precipitam pela oxidação do ferro.

### **5.3.2 Zona a Sudoeste do CQE – próxima**

A qualidade da água subterrânea na zona entre o CQE e o parque de lammas da CIRES foi caracterizada com base no ponto de amostragem 10. Este ponto de amostragem é um piezómetro de monitorização do projecto ERASE (piezómetro 10) e situa-se imediatamente a Oeste do caminho-de-ferro. A vala de S. Filipe passa cerca de 50 m a Sul deste ponto. O fluxo subterrâneo nesta zona tem sentido para SW, encontrando-se



o ponto de amostragem a jusante do CQE e a montante do parque de lamas da CIRES.

A vala de S. Filipe foi utilizada durante anos para rejeitar os efluentes líquidos da QUIMIGAL e da UNITECA para o esteiro de Estarreja. Os efluentes da UNITECA eram ricos em cloretos, mercúrio e sulfatos, enquanto que os efluentes da QUIMIGAL tinham pH baixo e eram constituídos por nitratos, nitritos, nitrofenóis, mononitrobenzeno, anilina e sulfatos (Leitão, 1996; IDAD, 2000). Suspeita-se que nas proximidades deste ponto de amostragem, a Este do caminho-de-ferro, tenham sido depositadas lamas semelhantes às aquelas depositadas no parque de lamas da UNITECA.

Do processo de fabrico de VCM, por parte da CIRES, resultaram 320 000 toneladas de lamas que foram depositadas num parque de cerca de 5 hectares sem qualquer tipo de impermeabilização. Estas lamas são constituídas essencialmente por hidróxido de cálcio, podendo conter impurezas do carboneto e acetileno em pequena quantidade (Leitão, 1996; IDAD, 2000).

A amostra 10 corresponde a uma água extremamente mineralizada ( $CE=15500\text{ }\mu\text{S/cm}$ ), com fácies Na-Cl, pH elevado de 10.1 que corresponde ao único valor alcalino da amostragem,  $T=23.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Eh\approx 230\text{ mV}$  e condições aeróbias ( $OD=7.24\text{ mg/L}$ ).

Esta amostra apresenta concentrações de certos elementos que são as mais altas de toda a amostragem: bicarbonatos com  $411\text{ mg/L}$ , nitritos com  $2\text{ mg/L NO}_2$  (em N), brometo com  $2.26\text{ mg/L}$ , arsénico com  $9.73\text{ mg/L}$ , mercúrio com  $0.659\text{ mg/L}$ , bismuto com  $0.0045\text{ mg/L}$  (é a única amostra que apresenta valores deste elemento acima do limite de detecção) e vanádio com  $0.0093\text{ mg/L}$ . Outros elementos, embora não apresentando a concentração mais alta de toda a amostragem, apresentam concentrações elevadas: sódio com  $3510\text{ mg/L}$ , potássio com  $37\text{ mg/L}$ , silício com  $20.9\text{ mg/L}$ , cloretos com  $4670\text{ mg/L}$ , sulfatos com  $385\text{ mg/L}$ , nitratos com  $6\text{ mg/L NO}_3$  (em N), alumínio com  $1.72\text{ mg/L}$ , ferro com  $1.13\text{ mg/L}$ , cobre com  $0.25\text{ mg/L}$ , níquel com  $0.12\text{ mg/L}$  e chumbo com  $0.0171\text{ mg/L}$ . A amostra apresenta ainda teores muito baixos em certos elementos: o magnésio apresenta a concentração menor de toda a amostragem com  $0.055\text{ mg/L}$ ; o cálcio apresenta a quarta concentração mais baixa da amostragem (o valor mais baixo é encontrado na amostra 22) com  $12.8\text{ mg/L}$ , próxima dos valores das amostras 5, 27 e 28; o lítio e o crómio encontram-se abaixo do limite de detecção; o manganês apresenta a segunda concentração mais baixa da amostragem (a mais baixa corresponde à amostra 21) com  $0.004\text{ mg/L}$ ; e o zinco com  $0.069\text{ mg/L}$ .

A contaminação desta zona provavelmente estará associada a lamas depositadas pela UNITECA, uma vez que os contaminantes encontrados e as características da água subterrânea neste local correspondem à composição das lamas produzidas por essa indústria. No entanto, a concentração de metais, nitratos e nitritos nesta amostra indica pelo menos mais uma fonte de contaminação, que será a vala de S. Filipe por onde, no passado, foi rejeitado o efluente líquido da QUIMIGAL, e/ou a deposição de lamas da QUIMIGAL neste local.

A análise da  $[Br]/[Cl]$ , considerados iões bastante conservativos, é uma ferramenta que pode ser aplicada no estudo de casos de contaminação devido à dissolução da halite (Davis *et al.*, 1998), como é o caso da zona de estudo, onde a UNITECA utilizou salgema como matéria-prima e gerou um efluente líquido e resíduos sólidos ricos em cloretos (Leitão, 1996; ERASE, 2000; IDAD, 2000). A solubilidade dos compostos de bromo é superior à solubilidade dos compostos de cloro, o que leva a que durante o processo de evaporação a halite precipite primeiro, deixando uma água residual rica em brometos; como consequência a halite (e, consequentemente a salgema) apresenta  $[Br]/[Cl]=0.000049$ , que é bastante menor do que a mesma relação para a água do mar (0.0016) (Davis *et al.*, 1998). Davis *et al.* (1998) indicam que em casos de contaminação (de origem natural ou antrópica) de água subterrânea por dissolução de halite, caracterizados por um aumento de cloretos, a  $[Br]/[Cl]$  afasta-se do valor da água da chuva e aproxima-se do valor da halite.

Os gráficos da Figura 5.21 relativos à  $[Br]/[Cl]$  representam, para além da projecção das amostras, a recta de diluição da água do mar e a recta de dissolução da halite, e evidenciam claramente o fenómeno atrás descrito. Estes gráficos mostram que esta amostra está claramente contaminada com cloretos com origem na dissolução halite, uma vez que a sua projecção se afasta da recta da água do mar diluída e se aproxima da recta de dissolução da halite. O segundo gráfico da Figura 5.21 mostra  $[Br]/[Cl]$  superior ao que seria de esperar para a tendência de aproximação à recta de dissolução da halite, em relação à concentração de cloretos; como esta amostra apresenta a maior concentração de brometos de toda a amostragem, é possível que se esteja perante dois fenómenos diferentes de contaminação para estes elementos, sendo provável que a origem do brometo esteja associada à produção de fertilizantes pela QUIMIGAL.

Esta amostra destaca-se claramente das restantes pelo valor excepcionalmente elevado de pH, sendo provável que este valor esteja relacionado com a grande quantidade de hidróxido de sódio presente nas lamas depositadas pela UNITECA. Este factor deverá ser o responsável principal pelas concentrações de quase todos os

metais serem bastante inferiores neste local em relação à amostra 29, com a excepção do arsénico, mercúrio e brometo; a juntar a este facto, é ainda possível que a quantidade de lamas depositada na zona Norte do CQE tivesse sido muito superior. As concentrações baixas de cálcio e magnésio encontram igualmente explicação no valor de pH elevado que, pelo aumento da concentração do ião carbonato em solução, faz precipitar carbonatos de cálcio e magnésio.

Os fenómenos que justificam as concentrações encontradas nesta amostra são os seguintes: a solubilidade do alumínio aumenta para  $\text{pH} > 8$  (Stumm & Morgan, 1996); o inverso passa-se com o zinco, que é muito pouco solúvel para  $\text{pH} 9-11$  (Stumm & Morgan, 1996); o ferro torna-se pouco solúvel para  $\text{pH} > 4$ , precipitando sob a forma de oxihidróxidos de ferro (Stumm & Morgan, 1996); de igual modo, o manganês precipita sob a forma de óxidos para  $\text{pH} > 6$  (Appelo & Postma, 1996); o cobalto e o níquel sofrem retenção por sorção ou coprecipitação com oxihidróxidos de ferro e manganês com o aumento de pH (Appelo & Postma, 1996; Adriano, 2001); o arsénico, essencialmente sob a forma  $\text{As(V)}$ , sofre dessorção dos óxidos metálicos em condições aeróbias e para  $\text{pH} > 8.5$  (Smedley & Kinniburgh, 2002); o mercúrio, na presença de concentrações elevadas de cloretos e de condições aeróbias, é provável que se encontre predominantemente na forma  $\text{Hg(II)}$  e complexa com o cloreto formando o complexo bastante solúvel  $\text{HgCl}_2$  (Bollen *et al.*, 2007); o bismuto é um metal que aparece associado a minerais como calcopirite e arsenopirite (Korbel & Novák, 2000), devendo a sua presença estar relacionada com o efluente e/ou lamas da QUIMIGAL.

A presença de nitratos nesta amostra não é muito elevada (6 mg/L) mas indica provavelmente o impacto da contaminação produzida durante anos pela descarga do efluente líquido da QUIMIGAL na Vala de S. Filipe. Segundo Leitão (1996), este efluente chegava a apresentar concentrações de nitratos da ordem dos 5 116 mg/L. No entanto, as concentrações observadas implicam uma capacidade elevada de atenuação do aquífero (por redução de nitratos) que é confirmada pela presença de nitritos (2 mg/L) e que apesar dos elevados valores de OD (7.24 mg/L) observados, se poderá justificar devido às elevadas concentrações de matéria orgânica em solução.

A jusante do ponto de amostragem 10 encontram-se, relativamente próximos, os pontos de amostragem 6, 7 e 17, mais afastado encontra-se o ponto 8 e ainda mais afastados os pontos 9 e 21. Os pontos de amostragem 6, 7 e 17 situam-se numa zona agrícola e foram recolhidas em pontas filtrantes. Do ponto 10 para estes pontos verifica-se que a fácies hidroquímica continua a ser Na-Cl mas que há uma descida dos valores de pH e de CE e das concentrações da generalidade dos elementos (Figura

5.24), sendo as principais alterações as seguintes: aumento nas três amostras das concentrações de cálcio, magnésio, bário, manganês, estrôncio, zinco, cádmio e cobalto; as amostras 6 e 7 apresentam aumento das concentrações de sulfatos e ferro enquanto que a 17 apresenta decréscimo; a amostra 6 apresenta aumento da concentração de níquel e de molibdénio enquanto que as outras duas apresentam diminuição; diminuição da concentração de arsénico, em que o teor na amostra 7 é 1.04 mg/L enquanto que na 6 está abaixo do limite de detecção e na 17 é 0.00033 mg/L; diminuição ligeira da concentração de cloretos (cerca de 1.2 x) para as amostras 6 e 7, enquanto que para a amostra 17 a diminuição é mais significativa (cerca de 4.3 vezes); diminuição da concentração de nitratos; diminuição significativa da concentração de mercúrio nas amostras 6 (9 000 x), 7 (5 500 x) e 17 (6 500 x), respectivamente, apesar de, depois da amostra 10, estas três amostras apresentarem as concentrações mais elevadas deste elemento de toda a amostragem.

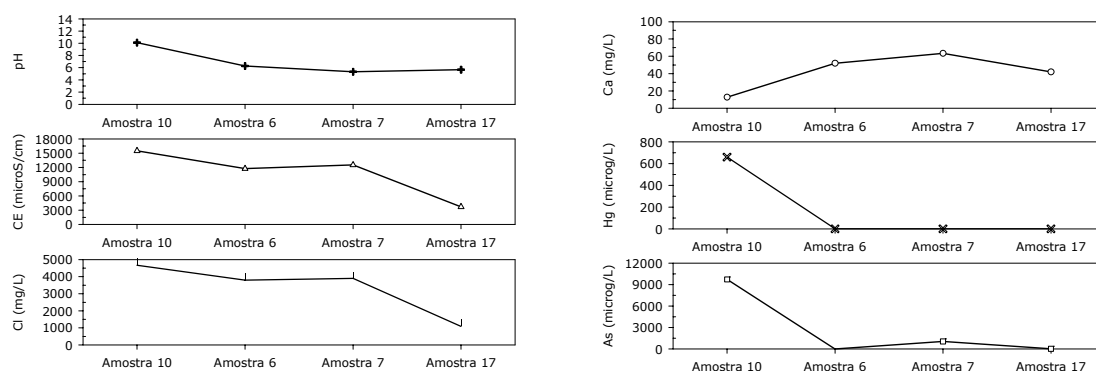


Figura 5.24 – Evolução de alguns parâmetros e elementos químicos nas águas subterrâneas da zona a Sudoeste mais próxima do CQE

A diminuição das concentrações da amostra 10 para as amostras 6, 7 e 17 reflecte, em primeiro lugar, a diluição com águas menos contaminadas, provavelmente água de infiltração recente. Este fenómeno é ainda mais evidente na amostra 17, e constata-se na Figura 5.1 que este ponto de amostragem estará ligeiramente deslocado em relação ao sentido de fluxo proveniente do ponto 10. Esta diluição é evidenciada pela descida da concentração de cloretos; as  $[Br]/[Cl]$  dos gráficos da Figura 5.21 mostram também que a amostra 17 (projecta-se próxima das amostras 18 e 15, para melhor visualização) se encontra mais diluída em relação à halite do que as amostras 10, 6 e 7. Finalmente, a amostra 17 apresenta também CE bastante inferior às amostras 6 e 7, bem como concentrações mais baixas de praticamente todos os elementos, à excepção do manganês.

A descida dos valores de pH deverá reflectir o afastamento do foco de contaminação alcalina e diluição com águas de outra origem, não contaminadas (de infiltração recente) ou com outro tipo de contaminação.

Para além da diluição, ocorrem ainda nesta zona do aquífero processos hidrogeoquímicos que justificam as alterações à composição da água subterrânea desde o ponto 10. Estas alterações parecem, para além da descida do pH, ser bastante influenciadas pelas condições redox.

As características redox de um aquífero podem ser determinantes para o comportamento geoquímico e biogeoquímico de vários elementos e, nomeadamente, influenciar a sua mobilidade e toxicidade no ambiente, pelo que se considerou pertinente fazer uma introdução teórica resumida deste processo, que será referido diversas vezes ao longo do capítulo.

O oxigénio é o principal agente oxidante (receptor de electrões) e a matéria orgânica é o principal agente redutor (dador de electrões), desempenhando assim um papel determinante nos processos redox e, conseqüentemente, influenciando o quimismo das águas subterrâneas.

Microorganismos que necessitam de carbono para o seu ciclo de vida promovem a maioria das reacções redox na água subterrânea. Uma gama de diferentes organismos compete pelo fornecimento de carbono orgânico disponível, dador de electrões, mas são especializados na utilização de diferentes receptores de electrões. Microorganismos redutores de oxigénio (usam oxigénio como receptor de electrões) são dominantes na presença de OD. Se o fornecimento de OD na água subterrânea diminui, e compostos dadores de electrões ainda estão disponíveis, os redutores de oxigénio tornam-se latentes e os redutores de nitratos tornam-se dominantes até terminar o fornecimento de nitratos. Esta sequência contínua através da redução de manganês, ferro, sulfatos e dióxido de carbono (metanogénese). O resultado desta competição entre microorganismos é a formação de diferentes ambientes ou condições redox num aquífero; estes diferentes ambientes ou condições são denominados conforme o composto inorgânico que está a actuar como principal receptor de electrões: redutoras de oxigénio (aeróbias), redutoras de nitratos, redutoras de manganês, redutoras de ferro, redutoras de sulfato e redutoras de dióxido de carbono (metanogénicas). As condições redutoras de nitratos, de manganês e de ferro são consideradas condições medianamente redutoras enquanto que as condições redutoras de sulfatos e dióxido de carbono são consideradas condições fortemente redutoras (Dinicola *et al.*, 2002).

A determinação de condições redox na água subterrânea, especialmente em água subterrânea contaminada, não é uma tarefa simples e não há um procedimento universalmente aceite. Uma das maneiras de inferir condições redox é através da quantificação de certos compostos oxidados e reduzidos na água subterrânea. As condições redox aeróbias são predominantes quando a concentração de OD  $\geq 1$  mg/L. As condições redox anaeróbias, OD  $< 1$  mg/L, são mais dificilmente identificáveis: a redução de nitratos é provável quando a concentração deste composto  $> 0.5$  mg/L; se a água subterrânea apresenta valores de nitratos  $< 0.5$  mg/L e se a concentração de manganês (Mn(II)) ou ferro (Fe(II)) aumenta ao longo de uma linha de fluxo, estar-se-á perante redução de manganês ou ferro; concentrações de nitratos  $< 0.5$  mg/L, diminuição de sulfatos e aumento de sulfureto de hidrogénio (para concentrações  $\geq 0.05$  mg/L) ao longo de uma linha de fluxo, indicam redução de sulfatos; água subterrânea com ausência de nitratos e sulfatos e concentrações de metano  $\geq 0.2$  mg/L indica metanogénese (Dinicola *et al.*, 2002). Condições oxidantes num sistema aquífero podem ser genericamente reconhecidas por valores de Eh  $\geq 300$  mV e condições redutoras por valores de Eh  $\leq 100$  mV (Condesso de Melo *et al.*, 2002); no entanto, este parâmetro, assim como o OD, não é fácil de determinar no campo com exactidão, devendo ser utilizado com cautela e tendo-se sempre em conta os restantes indicadores de condições redox.

As condições redutoras nesta zona do aquífero são indicadas por: uma descida da concentração de nitratos para valores baixos, apesar de se tratar de uma zona agrícola; e, um aumento da concentração de ferro (nas amostras 6 e 7) e de manganês. O aumento da concentração de sulfatos nas amostras 6 e 7 será provocado pela agricultura, ou por mistura com águas com outro tipo de contaminação, e indica que as condições redutoras não são suficientes para originar redução de sulfatos; já no caso da amostra 17, a diminuição da concentração de sulfatos será resultado da mistura com águas menos contaminadas (tal como sucederá para a diminuição da concentração de cloretos).

Assim, as condições hidrogeoquímicas responsáveis pela evolução da qualidade da água subterrânea verificada nesta zona serão as seguintes: a diminuição do valor de pH leva a que não haja condições para a precipitação de carbonatos como acontecia na amostra 10, podendo as concentrações elevadas de cálcio e magnésio resultar da dissolução de carbonatos ou, mais provavelmente, da mistura com águas com contaminação diferente; a diminuição do pH fará decrescer a concentração de alumínio, uma vez que este apresenta solubilidade muito baixa para valores de pH 5-8 (Stumm & Morgan, 1996); do mesmo modo, o aumento da concentração de zinco

deve-se ao decréscimo de pH, visto que a sua solubilidade aumenta para valores de  $\text{pH} < 9$  (Stumm & Morgan, 1996); o aumento das concentrações dos restantes metais também se deverá à diminuição do pH que aumenta a sua mobilidade; em condições redutoras o mercúrio é facilmente reduzido da forma  $\text{Hg(II)}$  para a forma  $\text{Hg(0)}$  (Bollen *et al.*, 2007), pelo que a diminuição da sua concentração deverá ocorrer por volatilização da forma  $\text{Hg(0)}$  e por sorção a partículas de matéria orgânica (Bollen *et al.*, 2007); a adsorção de arsénico a óxidos metálicos é bastante forte para valores de  $\text{pH} < 8.5$  (Smedley & Kinniburgh, 2002) e deverá ser este o processo responsável pela diminuição das concentrações deste elemento.

A amostra 8 caracteriza-se por  $\text{CE} = 11500 \mu\text{S/cm}$ , fácies Na-Cl,  $\text{pH} = 4.85$ ,  $T = 17.7^\circ\text{C}$ ,  $\text{Eh} \approx 189 \text{ mV}$  e condições aeróbias ( $\text{OD} = 8.0 \text{ mg/L}$ ). Em relação às amostras 6 e 7 apresenta: valores ou concentrações semelhantes de CE, cloretos e níquel; valores ou concentrações inferiores de pH, Eh, bicarbonatos (abaixo do limite de detecção), nitratos (abaixo do limite de detecção), chumbo e cádmio; concentrações superiores de sódio, potássio, cálcio, sulfatos, alumínio, estrôncio, lítio, arsénico e cobalto; concentrações superiores à amostra 7 de magnésio, ferro, manganês e cobre superiores, embora semelhantes à amostra 6; concentração de zinco inferior à amostra 7 e superior à amostra 6.

O valor de CE, a concentração de cloretos e a projecção das  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  mostram que o grau de diluição desta amostra será semelhante ao grau de diluição das amostras 6 e 7, pelo que as alterações das concentrações dos restantes elementos poderia ser função dos processos hidrogeoquímicos, controlados pela variação de pH e Eh.

Durante a recolha da amostra 8, tal como na 9 e 21, sentiu-se um odor a sulfureto de hidrogénio, o que parece indicar redução de sulfatos a sulfuretos. Este facto é consistente com o decréscimo de Eh das amostras 6 e 7 para as amostras 8, 9 e 21, pelo que estas três amostras deverão reflectir ambientes redox redutores de sulfatos (Figura 5.25). Apesar disto, a amostra 8 apresenta concentração de sulfatos superior e pH inferior às amostras 6 e 7, e também às amostras 9 e 21: estes valores poderiam resultar da oxidação de sulfureto de hidrogénio a ácido sulfúrico; outra possibilidade seria este furo captar acima e abaixo da camada 7b que corresponde a lodos com restos vegetais (Capítulo 2), podendo a camada inferior ter ambiente redutor e concentração elevada de sulfureto de hidrogénio, e a camada superior ter concentração elevada de sulfatos (possivelmente de origem agrícola) e pH baixo.

No entanto, há factos que levam à conclusão que será provável que estas características hidroquímicas tenham outra origem. O conhecimento de que uma das

condutas enterradas que transportava efluentes líquidos do CQE para o esteiro de Estarreja passava neste local, e que houve episódios de rupturas nas condutas, levou a que se considerasse a hipótese de ser esta a origem da contaminação. Os dados da campanha de prospecção geofísica, nomeadamente o mapa horizontal de condutividade eléctrica para a medida V20 (Capítulo 4), mostram uma anomalia precisamente na proximidade do ponto de amostragem 8, o que vai de encontro à hipótese levantada. Assim, é provável que a contaminação neste local tenha origem no derrame de um efluente rico essencialmente em sulfatos, ferro, alumínio, arsénico e cálcio e com pH baixo, parecendo ser consistente com contaminação originada pela QUIMIGAL. As condições redutoras e o pH baixo deverão estar a manter os elementos referidos em solução. Esta contaminação poderá estar também a influenciar as amostras 6 e 7, nomeadamente em relação às concentrações de arsénico, cálcio, sulfatos, ferro e zinco.

Em relação ao arsénico, importa ainda acrescentar que em ambientes redutores pode ocorrer libertação deste elemento devido à redução da forma mais fortemente adsorvida As(V) para a forma menos fortemente adsorvida As(III) e devido à dissolução dos próprios óxidos de ferro e manganês (Smedley & Kinniburgh, 2002). Este facto faz com que o arsénico tenha uma concentração tão elevada na amostra 8 e que se reflecta ainda na amostra 7. As condições redutoras serão igualmente a causa para a concentração de mercúrio na amostra 8 estar abaixo do limite de detecção.

As amostras 9 e 21 apresentam valores de CE (2820  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 490  $\mu\text{S}/\text{cm}$  respectivamente), Eh (164 mV e 85 mV respectivamente) e concentrações da generalidade dos elementos inferiores à amostra 8; apresentam valores de pH superiores (5.42 e 5.08 respectivamente).

O decréscimo dos valores de CE, de cloretos e a projecção das  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  mostram que estas amostras apresentam diluição em relação à amostra 8. Apesar da distância das duas amostras ser semelhante à amostra 8, a amostra 9 apresenta um grau de diluição menor do que a 21, o que poderá indicar que a amostra 9 está na mesma linha de fluxo da amostra 8 enquanto que a 21 reflecte uma mistura com águas menos contaminadas (Figura 5.1); a amostra 21 também apresenta concentrações menores dos metais, à excepção do alumínio.



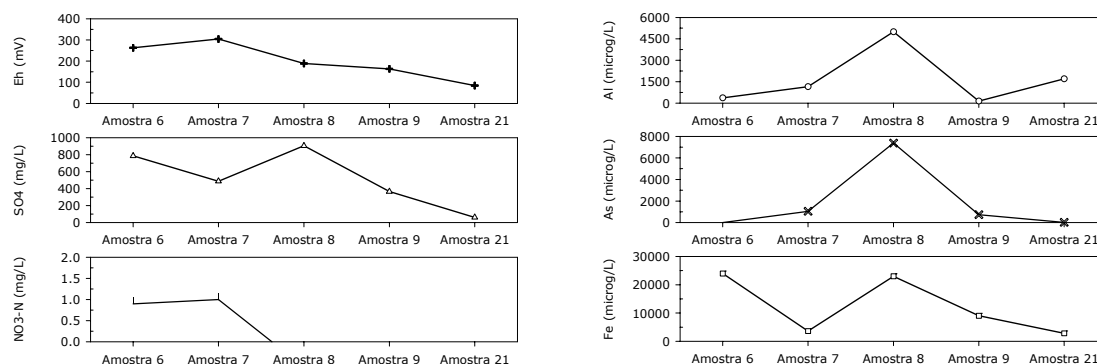


Figura 5.25 – Influência das condições redox na evolução das concentrações de alguns elementos químicos nas águas subterrâneas da zona a Sudoeste mais próxima do CQE

O aumento de pH deverá ser consequência da dissolução de carbonatos e redução de sulfatos. A diminuição da concentração dos metais dever-se-á, para além da diluição, ao aumento de pH. A concentração de alumínio maior na amostra 21 deve-se provavelmente a um valor de  $\text{pH} \approx 5$ , a partir do qual este elemento se torna pouco solúvel, enquanto que o pH superior da amostra 9 terá provocado precipitação deste elemento. O ambiente redutor nestas amostras faz com que elementos como o ferro e o arsénico se mantenham em solução com concentrações relativamente elevadas, apesar da diluição desde a amostra 8.

### 5.3.3 Zona a Sudoeste do CQE – vala do Canedo e lagoa de Veiros

Os dados da campanha de prospecção geofísica (Capítulo 4) indicam uma descida gradual da CE do CQE para Sudoeste até à zona da vala do Canedo, registando-se aí um aumento brusco. Este facto permitiu identificar um segundo núcleo de contaminação sem aparente continuidade espacial com o CQE, provavelmente relacionado com um efluente canalizado com origem provável no CQE e com descarga na vala do Canedo, e já identificado por Barradas *et al.* (1991). Os mapas horizontais, os perfis verticais e os blocos tridimensionais do Capítulo 4 mostram que esta segunda pluma de contaminação é essencialmente um fenómeno superficial e que é influenciada pela vala do Canedo em termos de dispersão e direcção, e que diminui quando alcança a lagoa de Veiros.

Uma vez que é desconhecida a origem, a constituição, o local preciso de rejeição e o tempo de operação do efluente identificado por Barradas *et al.* (1991), foi importante verificar quais as amostras que evidenciam contaminação por este fluente e com que intensidade, e separá-las, se possível, das amostras contaminadas por outras fontes, nomeadamente pelo fluxo subterrâneo oriundo do CQE. O facto desta zona ser

essencialmente constituída por campos de cultivo faz com que a agricultura seja uma fonte adicional de contaminação.

A amostra 11 apresenta a água mais mineralizada de toda a amostragem ( $CE=26800\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ), com uma fácies Na-Cl, pH baixo de 4.47,  $T=16.2\ ^\circ\text{C}$ ,  $Eh\approx 361\ \text{mV}$  e condições aeróbias ( $OD=2.6\ \text{mg}/\text{L}$ ). Esta amostra apresenta concentrações de certos elementos que são as mais altas de toda a amostragem: sódio com  $10600\ \text{mg}/\text{L}$ , potássio com  $97\ \text{mg}/\text{L}$ , magnésio com  $35\ \text{mg}/\text{L}$ , cloretos com  $14840\ \text{mg}/\text{L}$ , sulfatos com  $2130\ \text{mg}/\text{L}$ , nitratos com  $47\ \text{mg}/\text{L}$  (em N), manganês com  $1.85\ \text{mg}/\text{L}$ , berílio com  $0.0059\ \text{mg}/\text{L}$ , níquel com  $0.497\ \text{mg}/\text{L}$  e chumbo com  $0.0599\ \text{mg}/\text{L}$ . A amostra apresenta ainda concentrações elevadas de: cálcio com  $278\ \text{mg}/\text{L}$  e estrôncio com  $2.51\ \text{mg}/\text{L}$  (a concentração mais elevada destes elementos encontra-se na amostra 14 com  $280\ \text{mg}/\text{L}$  e  $2.82\ \text{mg}/\text{L}$  respectivamente), silício com  $6.8\ \text{mg}/\text{L}$ , alumínio com  $25.8\ \text{mg}/\text{L}$ , brometo com  $1.92\ \text{mg}/\text{L}$ , ferro com  $26\ \text{mg}/\text{L}$ , lítio com  $0,021\ \text{mg}/\text{L}$ , zinco com  $47.1\ \text{mg}/\text{L}$ , cobre com  $2\ \text{mg}/\text{L}$ , cádmio com  $0,0928\ \text{mg}/\text{L}$  e cobalto com  $0,208\ \text{mg}/\text{L}$ . As concentrações de bicarbonatos e vanádio estão abaixo do limite de detecção.

A amostra 12 apresenta  $CE=7610$ , fácies Na-Cl, pH 5,2,  $T=15,7\ ^\circ\text{C}$ ,  $Eh\approx 179\ \text{mV}$  e condições aeróbias ( $OD=4.8\ \text{mg}/\text{L}$ ). Esta amostra apresenta concentrações elevadas dos mesmos elementos que a amostra 11, embora com valores inferiores. A exceção é os bicarbonatos com  $155\ \text{mg}/\text{L}$  (segundo maior valor da amostragem) e o vanádio com  $0.0022\ \text{mg}/\text{L}$ .

As amostras 11 e 12 foram recolhidas em pontas filtrantes construídas para rega que foram abandonadas, uma vez que as culturas eram sistematicamente destruídas devido à má qualidade da água. São aquelas que aparecem mais obviamente ligadas ao segundo núcleo de contaminação, tanto pela localização como pelas características hidroquímicas, marcadamente distintas em relação às restantes e semelhantes entre elas, e que permitiram inferir a constituição e origem do efluente.

A composição das amostras indica que o efluente que originou esta contaminação terá origem provável nas fábricas da QUIMIGAL e da UNITECA. A associação à UNITECA justifica-se nas concentrações elevadas de sulfatos, cloretos, sódio e potássio, enquanto que a associação à QUIMIGAL verifica-se nas concentrações elevadas de metais, sulfatos e nitratos, e no pH baixo. As concentrações de alguns elementos, principalmente nitratos, sulfatos e potássio, poderão igualmente estar relacionadas com origem agrícola devido à utilização de fertilizantes.

As concentrações elevadas de cálcio, magnésio e estrôncio poderiam ter origem num efluente líquido da CIRES ou a partir do parque de lamas desta empresa; no entanto, caso fosse essa a origem destes elementos, seria de esperar um aumento do pH visto que essas lamas são ricas em hidróxido de cálcio. Outra hipótese para estas concentrações elevadas seria a adição de calcário moído, pelos agricultores, para correcção dos solos; esta hipótese explicaria a rápida subida do pH da amostra 11 para a 12 e a concentração elevada de bicarbonatos nesta amostra, embora seja pouco provável que aportasse uma quantidade tão elevada destes elementos à solução. Finalmente, outra hipótese será ainda a existência destes elementos nos efluentes da QUIMIGAL ou da UNITECA, apesar de não vir referido na bibliografia, o que parece ser o mais provável, atendendo a que também na amostra 29 se verifica uma concentração bastante elevada de cálcio.

O fluxo subterrâneo nesta zona tem direcção ESE-WNW, no sentido da lagoa de Veiros. A partir da lagoa o fluxo será bastante mais lento e esta escoia essencialmente através da vala de Veiros, para Sul, onde se encontra o ponto de amostragem 20.

As concentrações mais elevadas da grande maioria dos elementos na amostra 11, o sentido de fluxo e os dados da campanha de prospecção geofísica (Capítulo 4) indicam que o ponto de descarga do efluente seja próximo do ponto de amostragem 11 e que a contaminação se disperse a partir daí através do fluxo subterrâneo e da vala do Canedo.

A lagoa de Veiros, no período em que decorreu este estudo, teve água de Outubro a Junho, tendo praticamente secado a partir deste mês (Figura 5.26). É uma lagoa que tem influência directa da chuva mas que mantém o nível de água durante algum tempo após o fim do período chuvoso, tratando-se portanto de um afloramento do nível freático; descarrega para o esteiro de Veiros (canal da Ria de Aveiro) através da vala de Veiros. Para além da alimentação a partir do aquífero e da precipitação, a lagoa recebe também água da vala do Canedo. Os dados da campanha de prospecção geofísica (Capítulo 4) mostraram uma diminuição brusca da condutividade quando, no sentido do fluxo da água subterrânea e da vala, se atinge a zona da lagoa, indicando possivelmente uma zona atenuadora da contaminação. Por estes motivos considerou-se pertinente analisar a água da lagoa para tentar perceber a relação entre a qualidade desta água com a da água subterrânea contaminada, imediatamente a montante e o papel desta zona húmida na atenuação natural da contaminação.



Figura 5.26 – Lagoa de Veiros num período com água e num período seco

A amostra 31 corresponde a água superficial recolhida na lagoa de Veiros e trata-se de uma água bastante mineralizada ( $CE=2230\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ), com uma fácies Na-Cl, com pH praticamente neutro de 6.83,  $T=28.1\ ^\circ\text{C}$ ,  $Eh\approx 226\ \text{mV}$  e  $[\text{OD}]=6.16\ \text{mg}/\text{L}$ . Esta amostra apresenta concentrações inferiores para todos os elementos em relação às amostras 11 e 12, à excepção do arsénico.

Verifica-se uma diminuição significativa da contaminação da amostra 11 para a amostra 12 e mais significativamente para a lagoa. Esta diminuição parece ser provocada pela diluição com águas não contaminadas (e água da chuva no caso da lagoa) e por processos geoquímicos que retiram elementos da solução. Este facto parece indicar mais uma vez que o foco da contaminação está muito perto do ponto de amostragem 11 e que ao longo da linha de fluxo ocorre atenuação da contaminação.

A diminuição da concentração de cloretos é o fenómeno de diluição mais óbvio, uma vez que se trata de um ião bastante conservativo. Esta concentração diminui cerca de seis vezes da amostra 11 para a 12, e cerca de vinte e oito vezes da amostra 11 para a 31. Verifica-se nos dois primeiros gráficos da Figura 5.21 que apesar da diminuição acentuada da concentração de cloretos da amostra 11 para a 12, a  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  apenas diminui ligeiramente, o que mostra que estas amostras já se encontram próximas da  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  característica da halite. A projecção da amostra 31 nesses mesmos gráficos mostra uma aproximação à  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  da água do mar, o que será indicador de diluição com água da chuva e água de infiltração recente.

Eventuais condições redutoras nesta zona do aquífero são mascaradas pelas concentrações elevadas das espécies sensíveis a ambientes redutores. A amostra 12 apresenta um valor de Eh semelhante ao encontrado nas amostras 8 e 9, e inferior ao valor da amostra 11, o que poderá indicar condições mais redutoras na amostra 12;

da amostra 11 para a 12, apesar de se tratar de uma zona agrícola, verifica-se uma descida mais acentuada das concentrações de nitratos e sulfatos do que de ferro, o que poderá estar de acordo com as condições redox.

O leito e a envolvente da lagoa de Veiros são uma zona rica em matéria orgânica. A zona hiporreica, transição entre o aquífero superficial e a lagoa, estará a actuar como ambiente redutor. Verifica-se que na passagem das amostras 11 e 12 para a lagoa de Veiros, o aquífero apresenta claramente condições redutoras, evidenciadas pela composição da água da lagoa: concentração de nitratos inferior ao limite de detecção; concentração relativamente baixa de sulfatos (53.5 mg/L) que corresponde a cerca de quarenta vezes menos do que a amostra 11; concentração de ferro relativamente elevada (2.86 mg/L); e concentração de manganês semelhante à concentração na amostra 12 (0.364 mg/L). Os valores de pH das amostras 12 e 31 retirariam o ferro da solução por precipitação de oxihidróxidos em condições oxidantes, o que não se verifica.

Apesar do zinco não ser afectado directamente pelas condições redox, em presença de condições redutoras de sulfatos este poderá formar sulfureto de zinco, um composto altamente insolúvel (Adriano, 2001); este processo, tal como a adsorção às partículas de matéria orgânica, deverá ser responsável pela diminuição da concentração de zinco cerca de 190 vezes da amostra 11 para a lagoa.

A amostra 11 apresenta concentração de arsénico abaixo do limite de detecção, o que pode ser justificado pela ausência deste elemento no efluente contaminante e/ou pelo facto do arsénico sob as condições de pH e Eh encontradas ser muito pouco solúvel; a concentração do arsénico aumenta para a amostra 12 e ainda mais para a lagoa, o que deverá ser reflexo das condições redutoras. A concentração de mercúrio decresce da amostra 11 para a 12 e para a 31, o que indica que haverá alguma quantidade de mercúrio no efluente contaminante, e que diminui ao longo do fluxo devido às condições redutoras.

Durante a realização da campanha de prospecção geofísica, com a lagoa praticamente seca, constatou-se a formação à superfície de finas películas de oxihidróxidos de ferro e manganês nas zonas húmidas e lodosas, como demonstra a Figura 5.27. Este fenómeno parece indicar a passagem, à superfície, de um ambiente redutor para um ambiente oxidante quando o leito da lagoa deixa de estar coberto de água e fica em contacto directo com a atmosfera, confirmando a presença em solução das espécies reduzidas de manganês e ferro que vão oxidar na ausência de água.

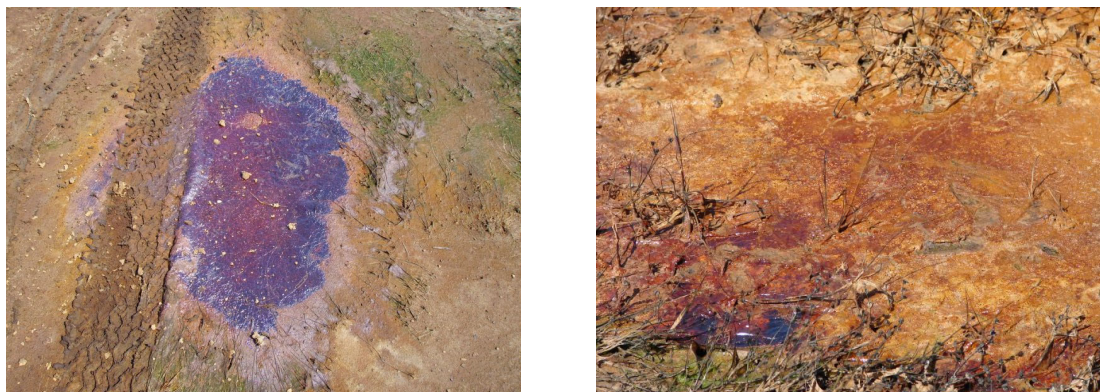


Figura 5.27 – Formação de oxihidróxidos de ferro e/ou manganês à superfície do leito seco da lagoa de Veiros

A diminuição da concentração dos restantes metais deverá dever-se essencialmente a precipitação devido ao aumento do pH, num processo semelhante ao descrito para a amostra 29. Zonas húmidas, como a lagoa de Veiros, ricas em matéria orgânica, apresentam grande capacidade de reter metais por adsorção ou complexação (Adriano, 2001). Esta é também uma zona florestada em que as plantas deverão estar a contribuir para a diminuição da concentração de certos elementos, utilizando-os como nutrientes principais, caso de: sulfato, nitrato, potássio, cálcio, magnésio e fósforo; certos elementos menores e traço são também indispensáveis ao ciclo de vida das plantas, como micronutrientes, pelo que estarão também a ser absorvidos pelas raízes e retirados de solução (Adriano, 2001).

A amostra 20 foi colhida num furo a jusante da lagoa de Veiros e serviu para analisar a evolução hidroquímica a partir da lagoa. Apresenta  $CE=1157 \mu\text{S/cm}$ , fácies Na-Cl, pH baixo de 4.6,  $T=18.3^\circ\text{C}$ ,  $Eh \approx 213 \text{ mV}$  e condições anaeróbias ( $OD=0 \text{ mg/L}$ ). Podia esperar-se que a amostra 20 apresentasse concentrações menores para a generalidade dos elementos do que a lagoa, o que se verifica para alguns elementos mas não para a maioria.

A concentração de cloretos na amostra 20 é cerca de metade da concentração na lagoa. Os dois primeiros gráficos da Figura 5.21 mostram uma aproximação desta amostra à recta da água do mar dissolvida, tendência que vem da amostra 11, passando pela 12 e pela 31. Esta tendência mostra o efeito de diluição da contaminação por cloretos pela água da chuva.

A amostra 20 regista aumento da concentração de metais em relação à lagoa: alumínio com  $5.1 \text{ mg/L}$ , manganês com  $0.427 \text{ mg/L}$ , zinco com  $5.86 \text{ mg/L}$ , cádmio com  $0.00292 \text{ mg/L}$  e cobalto com  $0.041 \text{ mg/L}$ ; regista ainda aumento das

concentrações de nitratos, sulfatos, cálcio e magnésio. Verifica-se diminuição de pH, CE, OD e Eh. As concentrações do ião bicarbonato e do ferro estão abaixo do limite de detecção. A ocupação do solo a Sul da lagoa é essencialmente agrícola, pelo que a agricultura constituirá uma fonte de contaminação.

A ausência de bicarbonatos em solução mostra que a dissolução de carbonatos não deverá estar a ocorrer ou será pouco significativa. Pelo contrário, deverá estar a ocorrer dissolução de gesso, o que fará aumentar o cálcio em solução.

Da lagoa para o ponto 20 parece haver uma diminuição das condições redutoras, o que é indicado pelos seguintes factos: concentração de ferro e arsénico abaixo do limite de detecção; aumento da concentração de nitratos, provavelmente com origem agrícola; diminuição do pH, que poderá ser consequência da formação de ácido sulfúrico resultante da oxidação de sulfureto de hidrogénio; estabilização da concentração de mercúrio, que se manterá em solução pois a espécie oxidada é muito mais solúvel do que a reduzida; A mobilização dos restantes metais deverá ser resultado da diminuição de pH.

Numa das zonas mais contaminadas, e na influência do segundo núcleo de contaminação identificado na campanha electromagnética (Capítulo 4), foi recolhida uma amostra de água subterrânea do aquífero da base do Quaternário com a intenção de averiguar o impacto que a contaminação tem neste aquífero semi-confinado. O ponto de amostragem 5 encontra-se junto à vala do Canedo, a Sul e relativamente próximo dos pontos 11 e 12 (Figura 5.1); trata-se de um furo com vinte e cinco metros de profundidade e que capta a formação subjacente à camada de lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6) definida no Capítulo 2. Informações recolhidas junto do proprietário de furo indicavam uma água de boa qualidade, onde apenas o ferro apresentaria concentrações elevadas; estas informações pareciam indicar que a camada de lodos poderia estar evitar a contaminação do aquífero semi-confinado e que se estaria perante condições redutoras, ou seja, que as características hidroquímicas dos dois aquíferos no mesmo local seriam distintas.

A amostra 5 apresenta  $CE=835 \mu\text{S/cm}$ , fácies Na-Cl, pH 6.23,  $T=18.4^\circ\text{C}$ ,  $Eh\approx 239 \text{ mV}$  e condições anaeróbias ( $[OD]=0 \text{ mg/L}$ ). Em relação às amostras utilizadas para a definição do *background* do aquífero superior apresenta as seguintes diferenças: valores superiores de CE e pH, e Eh inferior; concentrações superiores de cloretos ( $176 \text{ mg/L}$ ) e de sódio ( $138 \text{ mg/L}$ ), o que é cerca de vinte vezes mais do que as concentrações destes elementos na amostra 22 e cinco vezes mais do que nas

amostras 26, 27 e 28; concentração superior de silício, sendo a segunda maior de toda a amostragem, depois da amostra 29; concentrações superiores da generalidade de metais, como ferro, manganês lítio, zinco, cádmio e cobalto.

A amostra 5 apresenta vários indícios de contaminação com a mesma origem das amostras 11 e 12: CE elevada; concentração elevada de cloretos; e, concentração elevada de alguns metais.

O indício de contaminação mais evidente nesta amostra é a concentração elevada de cloretos. A camada de lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6), formada em ambiente salobro e que cobre o aquífero, poderia ser a responsável pelo aumento da salinidade da água; no entanto, Condesso de Melo *et al.* (2002) apresentam concentrações de cloretos características para o aquífero da base do Quaternário inferiores às encontradas nesta amostra, em geral entre 20 e 90 mg/L). As [Br]/[Cl] na Figura 5.21 mostram uma aproximação desta amostra à recta de dissolução da halite, embora não totalmente coincidente com a tendência geral das amostras contaminadas. Estes factos parecem indicar contaminação da amostra com cloretos devido à dissolução da halite. A concentração de cloretos é, no entanto, muito inferior à encontrada nas amostras 11 e 12, cerca de 85 vezes e 14 vezes respectivamente, devendo a camada semi-confinante (complexo 6) estar a evitar grande parte da infiltração da contaminação para o aquífero inferior.

Como esperado para este aquífero (Condesso de Melo *et al.*, 2002), a amostra 5 apresenta características indicadoras de ambiente redutor: concentração de nitratos abaixo do limite de detecção; concentração elevada de ferro (8.33 mg/L), e concentração de manganês (0.131 mg/L) acima do esperado para as amostras de *background* do aquífero superior; e concentração relativamente baixa de sulfatos (37.3 mg/L).

O zinco é pouco influenciado pelas condições redox e apresenta uma concentração elevada nesta amostra (3.21 mg/L), pelo que é provável que tenha origem contaminante (as amostras 11 e 12 apresenta concentrações bastante elevadas). Deste modo, é provável que também o ferro tenha origem na contaminação, e que as condições redutoras do aquífero apenas permitam que não precipite. O alumínio, apesar da concentração elevada na amostra 11, apresenta concentração baixa na amostra 5, o que será justificado por este elemento ser bastante insolúvel para o valor de pH encontrado.

Apesar das evidências de contaminação, é possível identificar alguns processos hidrogeoquímicos que ocorrerão naturalmente nesta zona do aquífero semi-confinado:



dissolução de carbonatos, evidenciados pelo aumento do pH e pela concentração de bicarbonatos, embora estes também poderão resultar do processo de oxidação da matéria orgânica (Appelo & Postma, 1996); dissolução de gesso, evidenciado pela semelhança da  $[SO_4]/[Ca]$  com as amostras 26, 27 e 28 (Figura 5.21); taxa de alteração de silicatos mais elevada do que no aquífero superior, evidenciada pela concentração elevada de silício (28.4 mg/L) e cerca de dez vezes superior às amostras de *background* desse aquífero, sendo esta taxa indicadora de tempos de residência bastante superiores no aquífero semi-confinado.

#### 5.3.4 Zona a Sul do CQE – vala de S. Filipe

Como já foi referido, a vala de S. Filipe foi utilizada durante anos para a rejeição do efluente líquido das fábricas da QUIMIGAL e da UNITECA. Foram recolhidas amostras de água subterrânea nas proximidades desta vala, de forma a poder avaliar-se o papel da vala na contaminação do aquífero. Durante a campanha de prospecção geofísica (Capítulo 4) não foi possível recolher dados ao longo, e junto à vala, uma vez que esta atravessa uma zona bastante urbanizada.

Para caracterizar a contaminação nesta zona foram recolhidas, por ordem de proximidade ao CQE (Figura 5.1) as amostras: 33, 16, 18, 25, 24 e 32; foi ainda recolhida uma amostra de água superficial no esteiro de Estarreja, canal da Ria de Aveiro, a jusante da foz da vala.

A amostra 33 destaca-se das restantes por apresentar indícios de menor contaminação. Este ponto de amostragem situa-se, considerando-se o sentido de fluxo subterrâneo, a montante da vala, pelo que não deverá sofrer a sua influência; do mesmo modo, a linha de fluxo deste ponto de amostragem deverá passar a Sul do CQE. A amostra foi recolhida numa ponta filtrante e localiza-se numa zona agrícola.

A amostra 33 apresenta uma série de características semelhantes às das amostras de background: CE relativamente baixa (300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ); concentração de cloretos de 36.9 mg/L; pH 4.75, sendo inclusive ligeiramente superior ao pH da amostra 22; concentração de alumínio de 1.23 mg/L, valor ligeiramente inferior ao da amostra 22, e que será justificada pelo mesmo processo; concentração do ião bicarbonato abaixo do limite de detecção, tal como na amostra 22.

Esta amostra apresenta essencialmente indícios de contaminação de origem agrícola:  $[Br]/[Cl]$  (Figura 5.21) mais elevada da amostragem, superior mesmo à  $[Br]/[Cl]$  da água da chuva, o que indicará precisamente contaminação com brometos pela agricultura; concentrações de potássio (8.91 mg/L) e sulfatos (89.4 mg/L) superiores

às registadas nas amostras de *background*, e  $[\text{SO}_4]/[\text{Ca}]$  (Figura 5.21) onde o cálcio se destaca em relação ao sulfato. Pelo contrário, a amostra apresenta concentração baixa de nitratos (0.07 mg/L em N), o que será indicador de ambiente redox (a  $[\text{OD}]=0$  mg/L); o ambiente redox poderá ser também a causa da concentração relativamente alta de manganês (0.134 mg/L).

As restantes cinco amostras foram recolhidas em furos e situam-se numa zona urbanizada onde existem muitos campos de cultivo. Podem agrupar-se em dois grupos devido às características hidroquímicas distintas e ao grau de contaminação: as amostras 16 e 18, mais próximas do CQE, apresentam maior grau de influência do complexo na sua composição; as amostras 24, 25 e 32 situam-se mais afastadas do CQE, e parecem apresentar pouca influência do CQE.

As amostras 16 e 18 apresentam algumas características semelhantes: pH 5.79 e 5.44, respectivamente;  $E_h \approx 220$  mV e  $E_h \approx 216$  mV, respectivamente; e, condições anaeróbias ( $\text{OD}=0$  mg/L). No entanto, e apesar da amostra 16 se encontrar mais próxima do CQE, a amostra 18 apresenta maiores indícios de contaminação: a CE da amostra 18 (3550  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) é superior ao dobro da CE da amostra 16 (1418  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ); a  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  (Figura 5.21) da amostra 18 projecta-se mais próxima da recta de dissolução da halite do que a  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  da amostra 16 (junto às amostras 20 e 3, para mais fácil visualização); a amostra 18 apresenta concentrações mais elevadas da generalidade dos elementos, destacando-se o ferro, o manganês, o arsénico e os sulfatos; pelo contrário, a amostra 16 apresenta concentração de nitratos de 3.4 mg/L em N, enquanto que a amostra 18 apresenta uma concentração de nitratos abaixo do limite de detecção.

A amostra 18 apresenta bastantes semelhanças com a amostra 17, sendo provável que estejam na mesma linha de fluxo (Figura 5.1), nomeadamente no que diz respeito à CE, ao  $E_h$ , ao pH, à projecção das  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  e à concentração de cloretos e sulfatos, entre outros. Assim, é provável que a contaminação na amostra 18 tenha origem no fluxo subterrâneo oriundo da zona do ponto 17, enquanto que a composição da amostra 16 é o resultado da mistura com águas menos contaminadas.

A generalidade dos metais apresenta concentrações inferiores nas amostras 16 e 18 em relação à amostra 17, à excepção do ferro (na amostra 18) e do arsénico. Esta diminuição será resultado de diluição, especialmente na amostra 16, mas também parece provável que ao longo da linha de fluxo e com o afastamento do foco de contaminação (CQE) ocorra retenção de metais por adsorção, precipitação e coprecipitação. O aumento da concentração de arsénico e de ferro poderá estar

relacionado com a influência da vala de S. Filipe e com o ambiente redutor que permita manter estes elementos em solução; verifica-se uma descida da concentração de mercúrio que deverá estar também relacionada com as condições redutoras. Para além destes metais, também o zinco, cádmio, cobalto, crómio, molibdénio e níquel apresentam concentrações acima dos valores de *background*.

As amostras 24, 25 e 32 apresentam características hidroquímicas muito semelhantes: CE entre 504 e 536  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; pH entre 5.6 e 5.97; condições anaeróbias; e, valores de Eh de 216 mV, 278 mV e 323 mV, respectivamente.

Estas amostras, apesar de apresentarem pouca influência do CQE na sua composição, indicam contaminação agrícola provável: a projecção das  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  (Figura 5.21) encontra-se praticamente sobreposta e ligeiramente acima da projecção das amostras de *background*, o que parece indicar pouca influência da dissolução da halite e possível introdução de brometos devido à fertilização; as concentrações relativamente elevadas de nitratos, sulfatos e potássio parecem ser também consistentes com contaminação de origem agrícola. Os metais que apresentam concentrações acima dos valores de *background* são: zinco (amostra 32), cobre (amostra 25) e cobalto (amostra 32).

O esteiro de Estarreja (Figura 5.28) representa a parte terminal do fluxo subterrâneo da zona e é onde desagua a vala de S. Filipe; o esteiro recebe influência de maré da Ria de Aveiro, o que faz com que a qualidade da sua água esteja ligada às características da água da Ria naquela zona. O esteiro recebeu durante anos os efluentes líquidos da QUIMIGAL e da UNITECA que corriam a céu aberto através da vala de S. Filipe e, posteriormente, de forma subterrânea através de condutas enterradas. Pelo menos até à altura em que foi conduzida a campanha de amostragem (Maio de 2006) faziam-se descargas de efluente rico em cloretos e sódio no esteiro.

A amostra 34 corresponde a uma água mineralizada ( $\text{CE}=833 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), com fácies Na-Cl, pH praticamente neutro (6.86),  $T=20.5^\circ\text{C}$ ,  $\text{Eh}\approx 309 \text{ mV}$  e concentração alta de OD (6.57 mg/L). A projecção das  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  (Figura 5.21) parece indicar influência da contaminação por parte da halite inferior às amostras 16 e 18 mas superior às amostras 24, 25 e 32. É provável que a origem da contaminação por cloretos esteja no efluente líquido rejeitado directamente no esteiro.

A concentração da generalidade dos elementos encontra-se abaixo das concentrações das amostras recolhidas ao longo da vala de S. Filipe; a excepção, em relação às amostras 24, 25 e 32 é o arsénico (com 0.0242 mg/L). Esta concentração de arsénico pode resultar da contaminação por parte do efluente líquido rejeitado no esteiro ou

devido a existência de sedimentos contaminados no esteiro. A amostra 34 apresenta teores dos seguintes metais acima dos valores de *background*: arsénico com 0.0242 mg/L, cádmio com 0.00038 mg/L, cobalto com 0.000746 mg/L, molibdénio com 0.0007 mg/L e níquel com 0.0085 mg/L.



Figura 5.28 – Esteiro de Estarreja

### 5.3.5 Zona a Sudoeste do CQE – afastada

A zona a jusante do CQE mais afastada foi analisada de modo a perceber-se como evolui a contaminação ao longo do sentido de fluxo para Sudoeste, na zona mais distante do complexo. Esta zona fica situada entre as valas de S. Filipe e Veiros e a Sul da vala do Canedo, onde foram recolhidas amostras nos pontos: 1, 2, 3, 4, 13, 14, 15, 19, 23 e 25 (Figura 5.1). Os dados da campanha de prospecção electromagnética (Capítulo 4) indicam diminuição da CE neste sentido até se atingirem valores indicadores de muito baixa contaminação.

As amostras 1, 2 e 3 são as mais próximas da vala de S. Filipe e foram recolhidas em furos localizados numa zona urbanizada onde há muitos campos de cultivo.

As amostras 1 e 2 têm características hidroquímicas muito idênticas, respectivamente: CE=763 e 764  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; pH 5.52 e 5.56;  $E_h \approx 307$  mV e  $E_h \approx 322$  mV; OD=0 mg/L; e fácies Na-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl. A projecção das [Br]/[Cl] mostra pequena influência da dissolução da halite.

A amostra 3 é semelhante às amostras 1 e 2, com a diferença de ser mais mineralizada (CE=1510  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e ter fácies Na-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>. A projecção das [Br]/[Cl] mostra influência maior da dissolução da halite.

A razão pela qual a amostra 3 apresenta teor de cloretos e CE superiores às amostras 1 e 2 não é clara. Do mesmo modo, não é fácil definir qual a origem desta água. Pela análise da Figura 5.1 pode propor-se que estas amostras estejam na linha de fluxo da

amostra 18, resultando a sua composição química essencialmente de diluição a partir dessa amostra e da passagem de um ambiente mais redutor para um ambiente menos redutor.

As três amostras apresentam indícios de contaminação agrícola devido às concentrações de nitratos, sulfatos e potássio. As concentrações de metais são geralmente semelhantes, e pouco acima dos valores de *background*: as concentrações de ferro com 0.86 mg/L e de manganês com 0.367 mg/L na amostra 1 são superiores às encontradas nas outras amostras; a concentração de zinco na amostra 3, 1.13 mg/L, é também superior.

As amostras 4, 19 e 23 apresentam características hidroquímicas semelhantes, e a análise da Figura 5.1 e dos mapas de distribuição espacial de teores e de parâmetros (Figura 5.3 à Figura 5.20) indica que estejam na mesma linha de fluxo. Estas amostras foram recolhidas em furos localizados em zonas urbanizadas onde há campos de cultivo. Por outro lado, a amostra 35 apresenta características hidroquímicas distintas das anteriores, tendo sido recolhida num furo situado na mesma linha de fluxo mais a jusante (Figura 5.1); a separar o ponto de amostragem 35 dos anteriores existe uma zona florestal.

As amostras 4, 19 e 23 caracterizam-se por  $\text{pH} \approx 4.6$  e condições anaeróbias, e ainda por algumas características que variam entre elas: a amostra 4 apresenta  $\text{CE} = 1047 \mu\text{S/cm}$ , fácies  $\text{Na-Ca-Cl-SO}_4$  e  $\text{Eh} \approx 345 \text{ mV}$ ; a amostra 19 apresenta  $\text{CE} = 779 \mu\text{S/cm}$ , fácies  $\text{Na-Ca-SO}_4\text{-Cl}$  e  $\text{Eh} \approx 208 \text{ mV}$ ; a amostra 23 apresenta  $\text{CE} = 935 \mu\text{S/cm}$ , fácies  $\text{Na-Ca-SO}_4\text{-Cl}$  e  $\text{Eh} \approx 260 \text{ mV}$ .

Estas amostras apresentam alguns indícios de contaminação: a projecção próxima das  $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$  (Figura 5.21) mostra que há influência da dissolução da halite, mas também que esta diminui ao longo do sentido de fluxo; as concentrações relativamente elevadas de alumínio, manganês, zinco, cobre, cádmio, cobalto e níquel indicam contaminação por parte do CQE; as concentrações relativamente elevadas, e crescentes ao longo do sentido de fluxo, de nitratos (entre 2.1 e 17.1 mg/L em N) e de potássio (entre 4.5 e 13.8 mg/L), e também as concentrações relativamente altas de sulfatos (entre 197 e 207 mg/L), indicam possivelmente contaminação de origem agrícola. O valor baixo de pH, embora concordante com o *background* do aquífero, será o factor que mantêm a concentração dos metais referidos acima do limite de detecção. O aquífero nesta zona não apresenta indícios de condições redutoras.

Em relação às três amostras anteriores, a amostra 35 apresenta CE inferior (556  $\mu\text{S/cm}$ ), pH superior (5.21), Eh superior (335 mV) e condições também

anaeróbias ( $OD=0$  mg/L); as  $[Br]/[Cl]$  (Figura 5.21) mostram pouca influência da dissolução da halite nesta amostra, e que está diluída em relação às amostras a montante.

Ao longo da linha de fluxo, desde as três amostras anteriores até à 35, parecem estar a ocorrer os seguintes processos hidrogeoquímicos: dissolução de carbonatos e alteração de alumino-silicatos, uma vez que aumenta o pH e a concentração de bicarbonatos, e também porque se mantém constantes as concentrações de cálcio, magnésio e silício, apesar de esta amostra se apresentar mais diluída; precipitação de alumínio devido ao aumento de pH; dissolução de gesso, uma vez que a  $[SO_4]/[Ca]$  (Figura 5.21) desta amostra se projecta na tendência das amostras de *background*; redução de nitratos, embora a diminuição da concentração deste elemento se possa também dever a efeito de diluição e da sua absorção por parte da vegetação na zona florestal. À excepção do manganês, a amostra 35 apresenta concentrações dos metais correspondentes aos valores de *background*.

As amostras 13, 14 e 15 foram recolhidas em pontas filtrantes localizadas em terrenos agrícolas a Sul da vala do Canedo, numa das zonas mais contaminadas da área de estudo. Os dados da campanha de prospecção geofísica (Capítulo 4) indicam que esta zona se poderá encontrar ainda sob influência do segundo núcleo de contaminação, especialmente os pontos 14 e 15, associada à mesma contaminação que afecta os pontos 11 e 12 situados a Norte. O fluxo subterrâneo nesta zona (Figura 5.1) parece ter direcção NE-SW e passar na zona das amostras 6, 7, 8, 9 e 17, sendo a amostra 9 a que estará imediatamente a montante. No entanto, como se trata de uma zona plana, com gradiente hidráulico baixo e atravessada por uma vala, é possível que episódios de grande pluviosidade tornem a zona alagada e que a contaminação com origem a Norte se espalhe pela zona inundada; por outro lado, em zonas com gradiente hidráulico baixo, caso desta, é possível que a difusão da contaminação se faça por gradientes de concentração e não obedecendo apenas ao gradiente hidráulico.

As características hidroquímicas destas três amostras confirmam influência de contaminação com origem na vala do Canedo: CE semelhante à amostra 12 e superior à amostra 9; maior influência da dissolução da halite ( $[Br]/[Cl]$  da Figura 5.21) nas amostras 14 e 15 do que na amostra 9; teores de cálcio semelhantes aos da amostra 11 e superiores ao da amostra 9.

Das três amostras, a 14 é claramente a que se encontra mais contaminada, apresentando CE superior, a concentração de cálcio mais elevada de toda a

amostragem, maior concentração de cloretos,  $[Br]/[Cl]$  mais próxima da halite (Figura 5.21), e maior concentração de sulfatos, nitratos e da generalidade dos metais. O oposto se passa com a amostra 13, que estará na mesma linha de fluxo das amostras 14 e 15, sendo provável que a sua composição química reflita diluição a partir delas.

As condições redox nesta zona do aquífero parecem ter um papel fundamental na evolução da qualidade da água, embora a sua análise seja dificultada quer pela contaminação oriunda da vala do Canedo, quer pela contaminação de origem agrícola. Os valores de Eh são crescentes da amostra 15 para a 14 e para a 13, mostrando um decréscimo da capacidade redutora ao longo do fluxo subterrâneo; as concentrações de nitratos parecem indicar a mesma tendência, uma vez que também aumentam ao longo do fluxo. As concentrações de ferro e manganês são superiores às da amostra 9, pelo que terão origem da contaminação a Norte, estando as condições redox a manter estes elementos em solução. Já os sulfatos acompanham a tendência geral da contaminação nestas três amostras e não parecem ser afectados pelas condições redox.

Os metais encontrados nestas amostras com concentrações anómalas correspondem genericamente aos registados na amostra 11, embora com concentrações mais baixas. A excepção é o arsénico, que na amostra 11 se encontra abaixo do limite de detecção, e que nestas amostras apresenta valores elevados. Neste caso terá origem no fluxo subterrâneo (a amostra 9 apresenta concentração elevada), devendo as condições redutoras permitir que se mantenha em solução. Tanto a concentração de ferro, como a concentração de arsénico diminuem da amostra 14 para a 13, o que será consequência da diminuição das condições redutoras, que leva à precipitação oxihidróxidos de ferro, onde o arsénico será adsorvido.

#### **5.4 Análise comparativa dos dados de hidroquímica com os dados de geofísica**

A comparação entre os dados obtidos através da campanha de prospecção electromagnética (Capítulo 4) e os dados obtidos através das análises químicas da água subterrânea mostram concordância quanto aos resultados e permitiram complementar o conhecimento da área de estudo. A Figura 5.29 e a Figura 5.30 mostram esta comparação entre dados.

A Figura 5.29 mostra o mapa de condutividade eléctrica aparente (CEa) da medida V20 (dados filtrados) apresentado no Capítulo 4 e os valores de CE medidos na água subterrânea. Este mapa mostra que existe correspondência entre as duas séries de

dados: verifica-se que as amostras com maior CE na água subterrânea correspondem a zonas de maior CEa e as amostras com menor CE na água subterrânea correspondem a zonas de menor CEa. A excepção é a amostra 5 que apresenta CE relativamente baixa e situa-se numa zona de CEa bastante elevada; este facto justifica-se pela amostra ter sido colhida no aquífero da base do Quaternário e não no aquífero superior, a uma profundidade superior que corresponderá à medida H20 e não V20. Provavelmente uma amostra de água do aquífero superior colhida neste local teria CE bastante elevada.

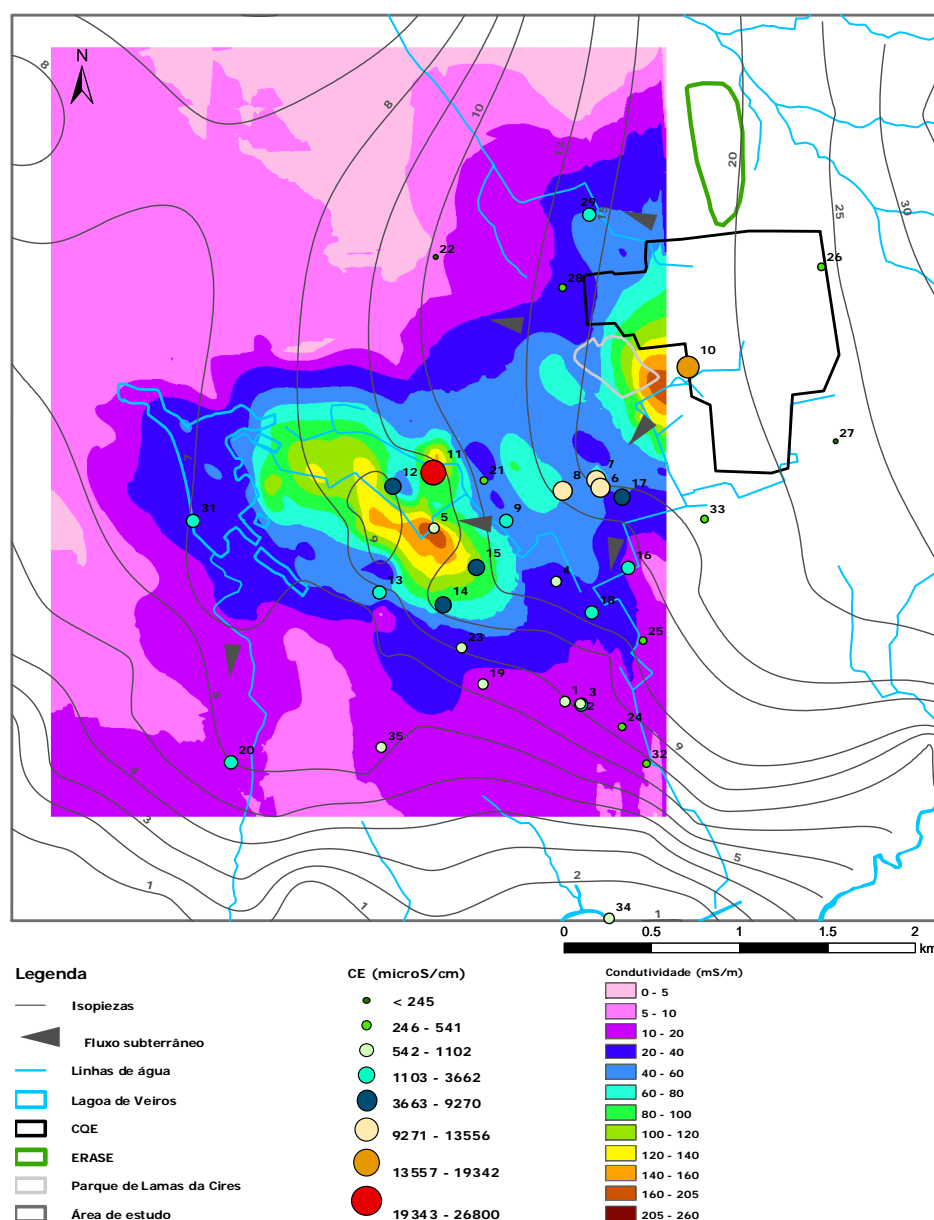


Figura 5.29 – Mapa de condutividade eléctrica aparente da medida V20 (dados da campanha electromagnética) e de CE da água subterrânea



O gráfico da Figura 5.30 mostra os valores de CEa, às várias profundidades, e os valores de CE registados na água subterrânea, para cada amostra. Os valores de CEa foram convertidos em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para melhor comparação entre os dados. De uma forma geral pode identificar-se na Figura 5.30 um comportamento idêntico para as diferentes linhas representadas no gráfico, observando-se que existe proporcionalidade entre elas.

Verifica-se uma diferença, para cada ponto de amostragem, entre os valores de CEa da medida V20 e de CE na água subterrânea. A razão CE/CEa V20, excluindo o ponto 5 pela amostra ter sido colhida no aquífero da base do Quaternário, apresenta mediana de 5.9, variando entre o mínimo de 0.6 e o máximo de 31.2. Esta diferença justifica-se pelo facto do método electromagnético medir a CEa do meio e não apenas da água subterrânea. O valor mínimo, o único inferior a 1, corresponde ao ponto de amostragem 22, onde a CE da água subterrânea é bastante baixa, sendo mesmo inferior ao meio.

Verifica-se que a linha de CE na água subterrânea acompanha a tendência geral das linhas de CEa, especialmente a correspondente à medida V20, sendo as excepções os pontos de amostragem 5, 21, 22 e 28.

No ponto 5 verifica-se que todas as linhas de CEa se encontram bastante perto da CE da água subterrânea. Podia esperar-se que as linhas de CEa das medidas H20 e H40 estivessem mais afastadas (com valores menores) da linha de CE da água subterrânea. Este facto não sucede uma vez que essas medidas não correspondem apenas à profundidade de investigação teórica, mas reflectem todo o volume desde a superfície até essa profundidade, levando provavelmente a que os valores de CEa das profundidades maiores estejam sobrestimados.

No ponto 21 verifica-se que os valores de CE da água subterrânea e de CEa às várias profundidades são muito semelhantes. A amostra neste ponto foi colhida a uma cota superior aos pontos vizinhos, que apresentam valores de CE da água subterrânea superiores. Provavelmente está água reflecte uma camada do aquífero menos contaminada; se a amostra tivesse sido recolhida a uma profundidade superior (cerca de 3 ou 4 metros), muito provavelmente o valor de CE seria superior, e também a concentração de alguns contaminantes. Este ponto de amostragem é um piezómetro de monitorização do projecto ERASE com 8.57 m de profundidade. Pode dizer-se que pelo menos este piezómetro foi mal dimensionado, não estando a captar a camada mais contaminada; de facto, todos os piezómetros de monitorização deste projecto têm cerca de 8 m de profundidade, independentemente do local onde se encontram,

da cota de superfície ou das características litoestratigráficas, o que mostra não ser a solução mais adequada para a monitorização da contaminação da água subterrânea nesta zona. No ponto 28 verifica-se uma situação semelhante, embora neste caso, devido à proximidade ao CQE, seja possível que os valores de CEa estejam algo afectados por ruído.

No ponto 22, a água subterrânea apresenta CE inferior à CEa. Este facto justifica-se pela água subterrânea ser muito pouco mineralizada, o que faz com que a CEa do meio seja superior.

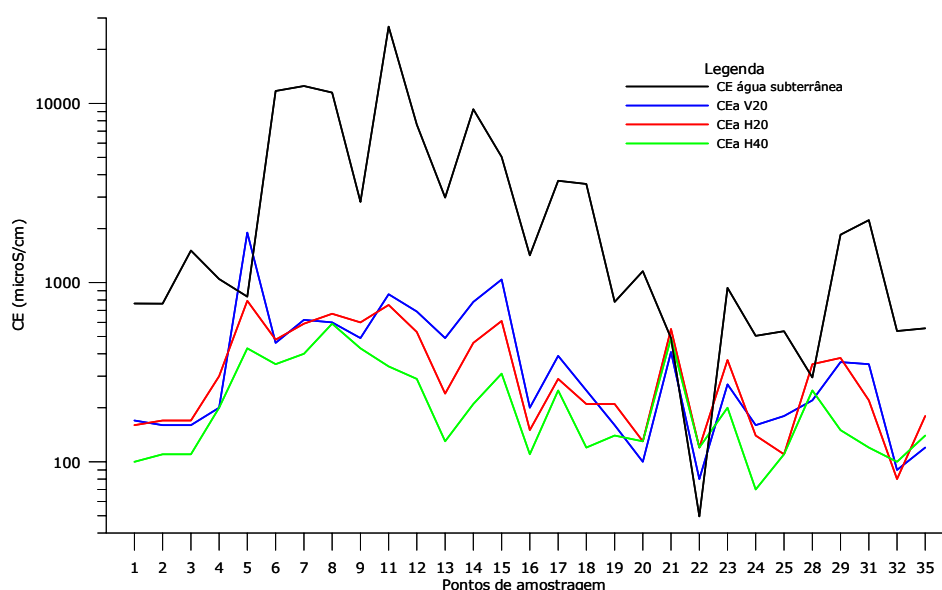


Figura 5.30 – Condutividade eléctrica aparente obtida através do método electromagnético (para as medidas V20, H20 e H40) e CE obtida por medição na água subterrânea, para cada amostra

A aplicação do método electromagnético para caracterização do CEa permite uma recolha de dados muito mais densa do que a amostragem hidroquímica, tanto pelo tempo como pelo dinheiro dispendidos, fazendo com que a caracterização electromagnética tenha um carácter geral e a hidroquímica um carácter pontual. Os dados electromagnéticos permitiram retirar conclusões que provavelmente não teriam sido possíveis apenas com os dados de hidroquímica: existência de dois núcleos de contaminação, ou pelo menos separar espacialmente a contaminação da vala do Canedo da contaminação do CQE; o papel da vala do Canedo na dispersão da contaminação; o papel da lagoa de Veiros na atenuação da contaminação; e, mapear a CEa na área de estudo.

Por outro lado, apenas o cruzamento da informação recolhida com os dois métodos permitiu que se retirassem conclusões nalguns casos concretos. Os dados de CEa indicavam que o primeiro núcleo de contaminação poderia ter origem no parque de lamas da CIRES; mas os dados hidroquímicos (nomeadamente do ponto de amostragem 10) e o conhecimento sobre a deposição e rejeição de efluentes no CQE, vieram indicar que esse núcleo terá origem no CQE e não no parque de lamas da CIRES. No caso do ponto de amostragem 8, os dados de hidroquímica não eram consistentes com a evolução hidrogeoquímica ao longo da linha de fluxo, tendo sido demonstrado, com a possível localização de uma conduta enterrada e com uma mancha anómala de CEa, que a contaminação naquele local não estaria apenas relacionada com o sentido do fluxo mas também com a referida conduta; neste caso, a mancha anómala de CEa por si só não permitiria tirar qualquer conclusão.

Conclui-se que a aplicação destes dois métodos é indicada neste tipo de estudos, uma vez que o método electromagnético permite uma rápida e económica caracterização geral da área de estudo, permitindo que se desenhe e se conduza uma campanha de amostragem hidroquímica em locais predeterminados e com profundidades precisas, de modo a potenciar a qualidade dos resultados e a rentabilizar recursos humanos, temporais e económicos.

### **5.5 Contaminação por compostos orgânicos**

Foi analisado um conjunto de compostos orgânicos para um melhor conhecimento dos processos e do tipo de contaminação na zona envolvente ao CQE. Estas análises foram apenas realizadas em vinte amostras, indicadas anteriormente.

Os principais compostos analisados foram os descritos na bibliografia (Leitão, 1996; ERASE, 2000; IDAD, 2000) como possíveis contaminantes da área de estudo devido aos processos industriais e rejeição de efluentes do CQE: anilina, benzeno, cloreto de vinilo, clorobenzeno, tetracloreto de carbono e outros hidrocarbonetos. O mononitrobenzeno é reconhecido com um dos principais contaminantes orgânicos desta zona, não tendo sido analisado devido a uma falha de comunicação com o laboratório do IA, o que constitui uma limitação importante à caracterização da contaminação por compostos orgânicos nesta área. Foram ainda analisados pesticidas potencialmente contaminantes da água subterrânea, provenientes da actividade agrícola.

A Figura 5.31 mostra a distribuição espacial dos compostos orgânicos encontrados em maior quantidade, e em maior número de amostras: clorofórmio, benzeno,

tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenzeno, fenantreno, naftaleno, anilina, cloreto de vinilo e 2-clorofenol. Os valores abaixo do limite de detecção foram inseridos como zero e a dimensão relativa dos diagramas circulares é proporcional ao logaritmo na base dez do somatório das concentrações de todos os compostos orgânicos para cada amostra.

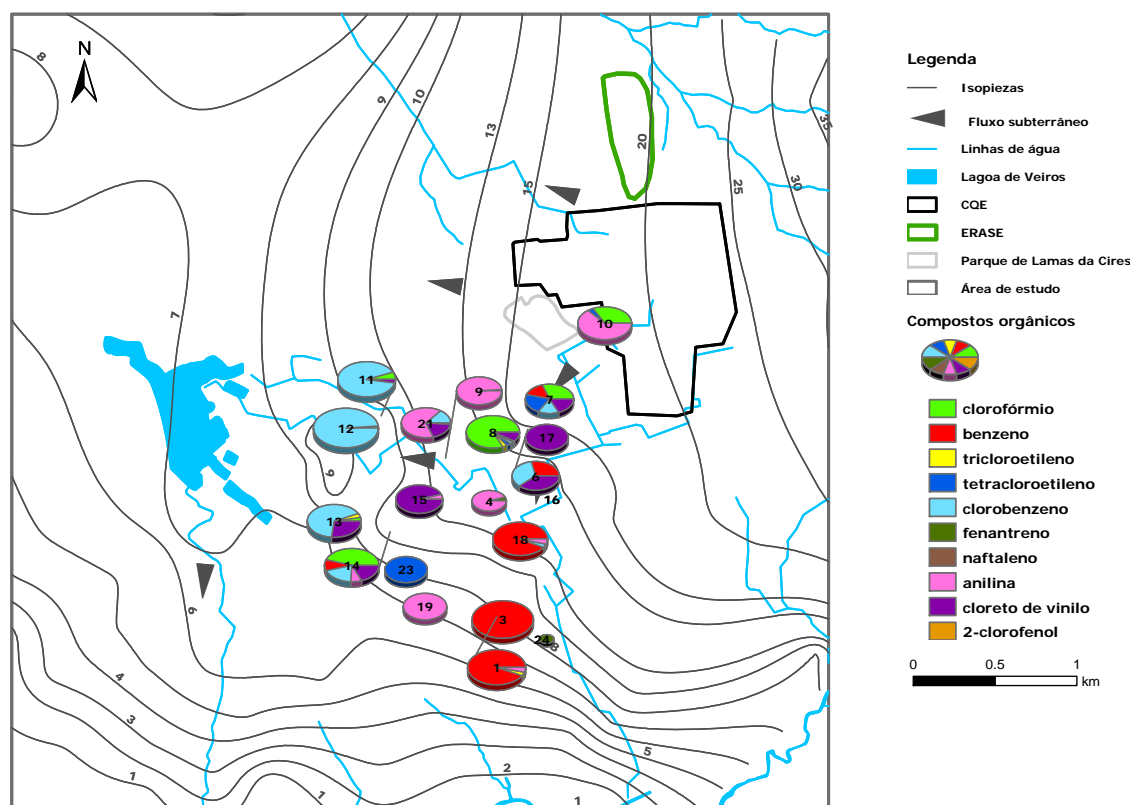


Figura 5.31 – Distribuição espacial das concentrações dos principais compostos orgânicos identificados na água subterrânea

As concentrações dos compostos orgânicos na água subterrânea mostram que a amostra mais contaminada é a 12, seguindo-se da 3, da 1 e da 11, respectivamente; estas amostras são as únicas com concentração total em compostos orgânicos acima de 100 µg/L, num total de 23 compostos orgânicos identificados. A amostra 16 é a única que não apresenta concentração de qualquer composto orgânico acima do limite de detecção. O clorobenzeno é o composto que apresenta maiores concentrações na água subterrânea, seguindo-se o benzeno, clorofórmio e anilina.

A existência de um segundo núcleo de contaminação (Capítulo 4 e secção 5.3.3) nas proximidades das amostras 11 e 12 confirma-se: detectou-se nestas amostras a presença de compostos orgânicos como o 3-clorofenol+4-clorofenol, tetracloreto de

carbono e fluoreno, o que não acontece em mais nenhuma amostra; estas amostras apresentam as concentrações mais elevadas de 2-clorofenol, clorobenzeno e clorofórmio; a amostra 12 é a mais contaminada e a 11 a quarta mais contaminada. A presença de tetracloreto de carbono indica origem da contaminação no efluente da UNITECA enquanto que a presença de clorobenzeno indica origem da contaminação no efluente da DOW; estas amostras apresentam ainda concentrações elevadas de cloreto de vinilo e de benzeno, o que indica origem da contaminação no efluente da CIRES e da QUIMIGAL, respectivamente. A amostra 12 apresenta maior contaminação orgânica, ao contrário do que verifica para a contaminação inorgânica, em que a amostra 11 apresenta maior contaminação.

O ponto de amostragem 10 confirma-se como estando próximo de um foco de contaminação: apenas nesta amostra se detectou a presença de certos compostos (2,4-diclorofenol, 1,3,5-trimetilbenzeno e xilenos); esta amostra apresenta as maiores concentrações de anilina e 2,4,6-triclorofenol.

A amostra 8 apresenta concentrações de alguns compostos orgânicos superiores ou que não se encontram nas amostras mais próximas, o que reforça a hipótese do ponto de amostragem 8 se encontrar nas proximidades de um ponto de ruptura de uma conduta exutora de efluentes.

As amostras 1 e 3, apesar de apresentarem baixa contaminação inorgânica, apresentam concentrações elevadas de vários compostos orgânicos, sendo as concentrações de benzeno e tricloroetileno as mais elevadas da amostragem. Como estes resultados não têm aparentemente correlação espacial com as demais amostras (Figura 5.31), é possível que estejam relacionados com um episódio de contaminação pontual, como a ruptura de uma conduta.

Leitão (1996) apenas detectou cloreto de vinilo em amostras recolhidas na proximidade da vala da Breja. Neste estudo, pelo contrário, detectou-se este composto em dez amostras, não estando nenhuma delas relacionada com essa vala, o que indica que a vala da Breja não é o único foco de contaminação deste composto.

A presença de pesticidas foi apenas detectada na amostra 17, com 0.11 µg/L de terbutilazina, confirmando contaminação de origem agrícola nesta amostra e já referida anteriormente.

## 5.6 Conclusões

As características hidroquímicas naturais do aquífero superior na zona envolvente ao CQE reflectem processos de interacção entre a água da chuva que se infiltra e os

sedimentos. A contaminação oriunda do CQE altera as características hidroquímicas do aquífero e verifica-se que a deterioração da qualidade da água subterrânea não é igual em todas as zonas, dependendo do tipo, grau e origem da contaminação, e da resposta do aquífero através de processos geoquímicos.

A composição natural da água subterrânea do aquífero superior apresenta genericamente fácies Na-Cl, baixa mineralização ( $CE \leq 295 \mu\text{S/cm}$ ) e pH ácido ([4.5;6.3]). O aquífero apresenta águas de infiltração recentes e com baixos tempos de residência. As quatro amostras de *background* apresentam condições oxidantes ( $Eh \approx 270\text{-}360 \text{ mV}$  e  $[OD] > 2.4 \text{ mg/L}$ ), embora o aquífero apresente condições redutoras noutros locais.

As características hidroquímicas do aquífero superior nas zonas contaminadas são bastante variáveis, reflectindo graus, tipos e origens de contaminação diferentes e as condições do aquífero, que contribuem em alguns casos para a atenuação da contaminação e noutros para a manutenção dos contaminantes em solução. Foram identificadas cinco zonas contaminadas, individualizadas pelo tipo e grau de contaminação, pela localização geográfica e pelos processos hidrogeoquímicos naturais: zona a Noroeste do CQE; zona a Sudoeste do CQE – próxima; zona a Sudoeste do CQE – vala do Canedo e lagoa de Veiros; zona a Sul do CQE – vala de S. Filipe; zona a Sudoeste do CQE – afastada. Nas zonas contaminadas a CE pode atingir valores de  $26800 \mu\text{S/cm}$ , o pH pode ser baixo (4.4) ou elevado (10.1) e podem encontrar-se concentrações elevadas de um conjunto de elementos, como cloretos ( $14840 \text{ mg/L}$ ), sódio ( $10600 \text{ mg/L}$ ), sulfatos ( $2130 \text{ mg/L}$ ), nitratos ( $47 \text{ mg/L}$  em N), alumínio ( $34.9 \text{ mg/L}$ ), ferro ( $167 \text{ mg/L}$ ), zinco ( $50 \text{ mg/L}$ ), arsénico ( $9.73 \text{ mg/L}$ ), cobre ( $21 \text{ mg/L}$ ) e mercúrio ( $0.659 \text{ mg/L}$ ).

Na área de estudo foram identificados tipos de contaminação distintos: semelhantes a águas provenientes da drenagem de águas ácidas de minas ou de escombrelas de sulfuretos metálicos, caracterizados por valores baixos de pH e por concentrações elevadas de sulfatos e metais associados a pirites; por dissolução da halite, caracterizados por teores elevados de cloretos e sódio e por  $[Br]/[Cl]$  baixa; devido à actividade agrícola, caracterizados por concentrações elevadas de nitratos, sulfatos, potássio e eventualmente brometos; devido às lamas de mercúrio, caracterizadas por concentrações elevadas deste elemento.

A origem da contaminação e a evolução da qualidade da água subterrânea na zona de estudo não está apenas ligada ao fluxo subterrâneo, mas parece ser também

influenciada por descargas de efluentes líquidos em valas e por rupturas em condutas enterradas exutoras de efluentes.

No aquífero superficial ocorrem processos hidrogeoquímicos atenuadores da contaminação. O aumento do pH, devido à dissolução de carbonatos, permite a precipitação de certos minerais e a adsorção ou co-precipitação de metais com oxihidróxidos de ferro e manganês. A existência de ambiente redutor leva à diminuição da concentração de nitratos e, por vezes, de sulfatos; o ambiente redutor é também o factor responsável pela diminuição da concentração de mercúrio. Por outro lado, o mesmo ambiente redutor é responsável pela manutenção de contaminantes como o ferro, o manganês e o arsénico em solução.

A zona da lagoa de Veiros caracteriza-se por ser rica em matéria orgânica. É uma zona que apresenta por um lado ambiente redutor, e por outro aumento do pH, estando a contribuir para a atenuação da contaminação por redução de elementos, por precipitação de minerais, por sorção de metais a partículas de matéria orgânica, pela utilização de micronutrientes por parte das plantas e por diluição com água da chuva.

A análise da relação molar  $[Br]/[Cl]$  foi aplicada com sucesso na determinação da influência da contaminação da água subterrânea por dissolução de halite. Mostrou-se que a água subterrânea não contaminada apresenta  $[Br]/[Cl]$  próxima dos valores da água do mar, e da água da chuva local, e que à medida que o grau de contaminação devido à dissolução de halite aumenta, essa relação aproxima-se dos valores característicos para esse mineral.

Os dados de hidroquímica da água subterrânea confirmam as conclusões retiradas da análise dos dados electromagnéticos, e mostram que este método foi utilizado com sucesso na delimitação tridimensional da pluma de contaminação. Mostrou-se que o cruzamento das duas séries de dados permite uma análise mais correcta e completa da contaminação no aquífero superior. A aplicação do método electromagnético foi útil na programação da campanha de amostragem hidroquímica, uma vez que permitiu de forma expedita e económica determinar os locais e as profundidades a amostrar.

A análise preliminar dos teores de compostos orgânicos permitiu confirmar diferentes origens e tipos de contaminação na área de estudo. Os compostos principais detectados na água subterrânea foram 3-clorofenol+4-clorofenol, tetracloroeto de carbono, fluoreno, clorofórmio, benzeno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenzeno, fenantreno, naftaleno, anilina, cloreto de vinilo e 2-clorofenol, não tendo sido analisado por lapso mononitrobenzeno, reconhecido como um dos principais contaminantes na zona envolvente ao CQE.

A análise dos processos geoquímicos responsáveis pelo comportamento destes compostos orgânicos na zona envolvente ao CQE, bem como a sua interacção com os elementos inorgânicos e a matriz do aquífero, será efectuada em estudos seguintes, eventualmente no âmbito de uma tese de Doutoramento.



## 6. Conclusões

O sector do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) localizado na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja (CQE), e estudado neste trabalho de investigação, apresenta índices de contaminação elevados, o que constitui um problema grave a vários níveis: ambiental, da gestão integrada dos recursos hídricos, económico e de saúde pública.

Esta contaminação reflecte-se a nível ambiental na medida em que: o SAQA apresenta regionalmente uma estreita relação hidrodinâmica com uma das zonas húmidas mais importantes de Portugal, a Ria de Aveiro, constituindo assim uma ameaça para os ecossistemas regionais; localmente, o SAQA está ligado a uma zona húmida, que apesar da menor dimensão, constitui igualmente o habitat de várias espécies que aí encontram abrigo e alimento. A deterioração da qualidade da água do SAQA representa também um problema ao nível da gestão integrada dos recursos hídricos, uma vez que indirectamente faz aumentar a exploração do Sistema Aquífero Cretácico de Aveiro (SACA); este sistema aquífero, pela elevada qualidade da sua água e por estar relativamente bem protegido de processos de contaminação superficiais, deveria constituir uma massa de água estratégica para o país e para a região, e não ser explorado intensivamente para abastecimento público e industrial como se verifica actualmente, o que poderá levar a rebaixamentos significativos do nível piezométrico e a problemas de intrusão salina. A nível económico, a questão da contaminação do SAQA nesta zona reflecte-se de várias maneiras: no maior custo da exploração de água do SACA do que do SAQA; na destruição verificada em várias culturas agrícolas devido à rega com água bastante contaminada; e, na utilização de água da rede pública para fins que não o uso doméstico, como para rega, para a simples lavagem de pátios ou para dar de beber a animais, sendo esta despesa nalguns casos suportada por empresas do CQE. Relativamente à questão associada à saúde pública, não existem estudos que demonstrem os impactos negativos da deficiente qualidade da água nesta zona, embora os teores de certos contaminantes como cloretos, nitratos, arsénico, zinco, sulfatos, entre outros, excedam claramente os limites admitidos na legislação para água para consumo humano e para rega.

O SAQA na zona envolvente ao CQE foi, ao longo deste trabalho, alvo de estudos que contribuíram para um melhor conhecimento litoestratigráfico, hidrogeológico e hidroquímico da zona, para uma avaliação do estado actual de contaminação da água subterrânea e para a caracterização dos processos hidrodinâmicos e hidrogeoquímicos responsáveis pela evolução da qualidade da água subterrânea, tendo sido possível retirar as conclusões descritas nos parágrafos seguintes:

1) A litoestratigrafia da área de estudo é constituída por uma sequência de 7 camadas de sedimentos holocénicos e plio-pleistocénicos, onde se verifica uma considerável heterogeneidade vertical e lateral e um aumento tendencial de espessura das camadas de Este para Oeste e de Norte para Sul. Os sedimentos holocénicos e plio-pleistocénicos são formados por areias de granulometria variável, por areias lodosas e por lodos, que assentam num substrato rochoso constituído por xistos na parte Este da área de estudo, enquanto que na parte Oeste é constituído por grés do Cretácico. As unidades fabris e os aterros relacionados com o CQE foram construídos directamente sobre uma camada de areias superficiais bastante permeáveis.

2) O SAQA na área de estudo é formado por um aquífero superior, por um aquífero da base do Quaternário e por um aquífero inferior (aquífero da base do Quaternário). O aquífero superior é constituído por duas unidades aquíferas: areias superficiais (camada 9) e areias finas (camadas 7 e 7a), por vezes separadas por uma camada fina de lodos (camada 7b); na zona Nordeste da área de estudo, onde se localiza o CQE, praticamente não existe a camada de lodos entre os dois níveis aquíferos, que assentam directamente sobre o substrato rochoso constituído por xistos. O aquífero da base do Quaternário é constituído por três camadas: areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5); lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4); e areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2); as camadas que o constituem demonstram um comportamento litoestratigráfico semelhante às camadas do aquífero superior (complexo 6).

3) A condutividade hidráulica do aquífero superior é bastante elevada e variável: 20 a 105 m/dia, dependendo da granulometria das areias e da presença de intercalações lodosas. Os valores mais elevados foram encontrados na zona Nordeste da área de estudo, onde a espessura das areias superficiais (camada 9) e das areias finas por vezes com pequenos calhaus rolados (camadas 7 e 7a) é maior e onde não se verifica a presença de lodos e areias lodosas com restos vegetais (camada 7b).

4) A piezometria do aquífero superior indica que o fluxo da água subterrânea na área de estudo se desenvolve genericamente de Este para Oeste, seguindo a topografia da zona e favorecendo a recarga das linhas de água; observa-se, na zona do CQE, a existência provável de uma divisória de águas que origina uma bifurcação no escoamento subterrâneo para NW e para SW. O gradiente hidráulico não é

constante ao longo da área de estudo, sendo mais elevado a Este (0.023) do que a Oeste do CQE, onde varia entre 0.001 e 0.01.

5) O aquífero superior é recarregado directamente por infiltração da água da chuva, sendo a sua descarga feita essencialmente através da exploração da água subterrânea e em favor de linhas de água, da Ria de Aveiro e possivelmente do aquífero da base do Quaternário. Os valores calculados para a taxa de recarga do aquífero superior variaram conforme o método utilizado, sendo que a não existência de dados climatológicos actuais para a zona de Estarreja constitui uma limitação para estas estimativas. A taxa de recarga na região é bastante elevada, o que se deverá: a ser uma zona bastante húmida; à elevada permeabilidade das formações geológicas, especialmente das areias de duna; e, à geomorfologia bastante aplanada. Os valores encontrados para a recarga do sistema aquífero variam conforme o método utilizado, mas também conforme os valores de precipitação utilizados; estima-se que a recarga pode variar entre os 400 e os 700 mm/ano.

6) O método de prospecção electromagnética, no domínio frequência, revelou-se adequado para o mapeamento da pluma de contaminação associada ao CQE, uma vez que a condutividade eléctrica dos fluidos contaminantes contrasta com a condutividade eléctrica do meio. Este método apresenta vantagens em relação aos restantes, tanto geofísicos como geoquímicos, tendo permitido a recolha e visualização primária dos dados de forma expedita, bem como a prospecção de uma área substancialmente alargada num período de tempo relativamente curto, contribuindo de forma significativa para a redução dos custos totais do projecto. Foi ainda um auxiliar precioso na programação da campanha de amostragem hidroquímica, mostrando-se uma metodologia essencial no que diz respeito à estratégia de ataque a problemas relacionados com esta temática.

7) O filtro estatístico aplicado aos dados de campo da campanha electromagnética permitiu eliminar anomalias de carácter pontual de condutividade eléctrica. Dos vários filtros testados, o método que atribui a um ponto o valor da mediana entre o valor desse mesmo ponto e os valores do ponto anterior e seguinte (mediana de três) foi o filtro que melhor se adequou a este estudo, uma vez que permitiu eliminar anomalias injustificadas enquanto mantinha o carácter e a intensidade das variações de condutividade eléctrica do meio.

8) Na área de estudo está presente uma zona anómala de condutividade eléctrica, provavelmente indicadora de uma pluma de contaminação com direcção preferencial NE-SW e origem no CQE. Apesar de não ter havido inversão dos dados

electromagnéticos, a pluma de contaminação corresponderá aos valores de condutividade eléctrica aparente superiores a 20 mS/m. Considera-se que o *background* da região apresenta valores inferiores a 5 mS/m e que os valores entre 5 e 20 mS/m são indicativos de baixo grau de contaminação. A pluma de contaminação segue genericamente a direcção do fluxo da água subterrânea; as valas presentes na área de estudo contribuem para a dispersão da contaminação, principalmente a vala do Canedo.

9) Numa análise mais detalhada, a pluma de contaminação parece apresentar dois núcleos. O primeiro núcleo de contaminação situa-se junto ao CQE e ao parque de lamas da CIRES; a dispersão a partir deste núcleo é feita para Sudoeste e em profundidade, atingindo-se valores de condutividade eléctrica aparente de 200 mS/m junto ao parque de lamas da CIRES. O segundo núcleo de contaminação situa-se próximo da vala do Canedo e terá origem num antigo efluente proveniente do CQE; desenvolve-se ao longo desta vala de SE para NW, sendo que a condutividade eléctrica diminui bastante com a aproximação à lagoa de Veiros.

10) Conforme esperado, a contribuição relativa dos iões responsáveis pela contaminação da água subterrânea é muito superior à contribuição das camadas de argila e/ou lodos no que diz respeito à condutividade total do meio. Esta observação é confirmada pelas assinaturas associadas às zonas anómalas (formas côncavas ou convexas observadas em 2D e em 3D). Se assim não fosse, ter-se-iam detectado, de forma frequente, lenticulas de maior condutividade entre os níveis de pseudo-profundidade prospectados sem relação de continuidade com os níveis mais profundos ou superficiais.

11) As características hidroquímicas naturais do aquífero superior (*background* hidroquímico) na zona envolvente ao CQE reflectem processos de interacção entre a água da chuva que se infiltra e os sedimentos. A contaminação oriunda do CQE altera as características hidroquímicas do aquífero; no entanto, verifica-se que a deterioração da qualidade da água subterrânea não é espacialmente homogénea, dependendo do tipo, grau e origem da contaminação, das características do meio e da resposta do aquífero através de processos hidrogeoquímicos.

12) A composição natural da água subterrânea do aquífero superior apresenta genericamente fácies Na-Cl, baixa mineralização ( $CE \leq 295 \mu\text{S/cm}$ ) e pH ácido (4.5 a 6.3). O aquífero apresenta águas provenientes de infiltração recente e com baixos tempos de residência. As quatro amostras representativas do *background*

hidroquímico apresentam condições oxidantes ( $Eh \approx 270-360$  mV e  $[OD] > 2.4$  mg/L), embora o aquífero apresente condições redutoras noutros locais.

13) As características hidroquímicas do aquífero superior nas zonas contaminadas são bastante variáveis, reflectindo graus, tipos e origens de contaminação diferentes e condições diversas do aquífero que contribuem em alguns casos para a atenuação da contaminação. Foram identificadas cinco zonas contaminadas, cuja individualização assentou no tipo e grau de contaminação, na localização geográfica e nos processos hidrogeoquímicos que contribuem para a atenuação dos contaminantes: zona a Noroeste do CQE; zona a Sudoeste do CQE – próxima; zona a Sudoeste do CQE – vala do Canedo e lagoa de Veiros; zona a Sul do CQE – vala de S. Filipe; zona a Sudoeste do CQE – afastada. Nas zonas contaminadas a CE pode atingir valores de 26800  $\mu$ S/cm, o pH pode ser baixo (4.4) ou elevado (10.1) e podem encontrar-se concentrações elevadas de um conjunto de elementos, como: cloretos (1 4840 mg/L), sódio (10 600 mg/L), sulfatos (2 130 mg/L), nitratos (47 mg/L em N), alumínio (34.9 mg/L), ferro (167 mg/L), zinco (50 mg/L), arsénico (9.73 mg/L), cobre (21 mg/L) e mercúrio (0.659 mg/L).

14) Na área de estudo foram identificados tipos de contaminação distintos: semelhantes a águas provenientes da drenagem de águas ácidas de minas ou de escombrelas de sulfuretos metálicos, caracterizados por valores baixos de pH e por concentrações elevadas de sulfatos e metais associados a pirites; por dissolução da halite, caracterizados por teores elevados de cloretos e sódio e por  $[Br]/[Cl]$  baixa; devido à actividade agrícola, caracterizados por concentrações elevadas de nitratos, sulfatos, potássio e eventualmente brometos; devido às lamas de mercúrio, caracterizadas por concentrações elevadas deste elemento.

15) A origem da contaminação e a evolução da qualidade da água subterrânea na zona de estudo não está apenas ligada ao fluxo subterrâneo, mas parece ser também influenciada por descargas de efluentes líquidos em valas e por rupturas em condutas enterradas exutoras de efluentes.

16) No aquífero superficial ocorrem processos hidrogeoquímicos atenuadores da contaminação. O aumento do pH, devido à dissolução de carbonatos, permite a precipitação de certos minerais e a adsorção ou co-precipitação de metais com oxihidróxidos de ferro e manganês. A existência de ambiente redutor leva à diminuição da concentração de nitratos e, por vezes, de sulfatos; o ambiente redutor é também o factor responsável pela diminuição da concentração de mercúrio. Por outro

lado, o mesmo ambiente redutor é responsável pela manutenção de contaminantes como o ferro, o manganês e o arsénico em solução.

17) A zona da lagoa de Veiros caracteriza-se por ser rica em matéria orgânica. É uma zona que apresenta por um lado ambiente redutor, e por outro aumento do pH, estando a contribuir para a atenuação da contaminação por redução de elementos, por precipitação de minerais, por (ad/ab)sorção de metais a partículas de matéria orgânica, pela utilização de micronutrientes por parte das plantas e por diluição com água da chuva.

18) A análise da relação molar  $[Br]/[Cl]$  foi aplicada com sucesso na determinação da influência da contaminação da água subterrânea por dissolução de halite. Mostrou-se que a água subterrânea não contaminada apresenta  $[Br]/[Cl]$  próxima dos valores da água do mar, e da água da chuva local, e que à medida que o grau de contaminação devido à dissolução de halite aumenta, essa relação aproxima-se dos valores característicos para esse mineral.

19) Os dados de hidroquímica da água subterrânea confirmam as conclusões retiradas da análise dos dados electromagnéticos, e mostram que este método foi utilizado com sucesso na delimitação tridimensional da pluma de contaminação. Mostrou-se que o cruzamento das duas séries de dados permite uma análise mais correcta e completa da contaminação no aquífero superior. A aplicação do método electromagnético foi útil na programação da campanha de amostragem hidroquímica, uma vez que permitiu de forma expedita e económica determinar os locais correctos e as profundidades a amostrar.

20) A análise preliminar dos teores de compostos orgânicos permitiu confirmar diferentes origens e tipos de contaminação na área de estudo. Os compostos principais detectados na água subterrânea foram: 3-clorofenol+4-clorofenol, tetracloreto de carbono, fluoreno, clorofórmio, benzeno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenzeno, fenantreno, naftaleno, anilina, cloreto de vinilo e 2-clorofenol, não tendo sido por lapso analisado mononitrobenzeno, reconhecido como um dos principais contaminantes na zona envolvente ao CQE.

A análise de todos os dados obtidos ao longo deste trabalho sugere que a metodologia seguida, em alguns casos pontuais, poderia ter sido diferente ou complementada. Apresentam-se nos parágrafos seguintes as alterações à metodologia que poderiam ter levado à obtenção de dados adicionais que constituiriam uma mais valia para o presente trabalho e para a caracterização da área de estudo:

1) A análise da qualidade da água da chuva na área de estudo daria um maior grau de fiabilidade ao cálculo da recarga da água subterrânea pelo método do balanço de massa de cloretos na zona saturada e permitiria igualmente mais certezas na análise das reacções hidrogeoquímicas. No entanto, a monitorização da água da chuva implicaria a montagem de uma estação de captação e a recolha da água várias vezes ao longo do ano para os dados serem representativos, o que provavelmente iria para além do realizável para este estudo. Esta é uma recomendação para estudos futuros em que se pretenda fazer uma caracterização hidrogeoquímica, da contaminação e/ou de recarga da água subterrânea desta zona.

2) A campanha de prospecção electromagnética deveria ter contemplado as medidas obtidas com as bobines em posição horizontal e vertical, espaçadas dez metros, o que permitiria obter valores a profundidades teóricas intermédias entre a superfície do terreno e os 11.8 m de profundidade (a medida menos profunda obtida neste estudo). Estes dados permitiram um melhor conhecimento da evolução da contaminação a profundidades menores e das próprias características do terreno, podendo ser usados num trabalho futuro de inversão (modelação) dos dados geofísicos. A proposta inicial da campanha electromagnética foi repetir trabalhos anteriores, em que também não se tinha realizado as medidas referidas, razão pela qual estas não se efectuaram neste estudo.

3) A amostragem de água subterrânea teria sido mais completa e conclusiva com a recolha de amostras em certos locais do aquífero superior, nomeadamente: a jusante do ponto 29; a Norte do ponto 21; junto ao ponto de amostragem 5; junto à lagoa de Veiros, a Este, a Oeste e eventualmente na própria lagoa; e a Sudoeste do ponto 14. Não foram recolhidas amostras nestes locais uma vez que não se encontraram piezómetros ou furos, e a realização desse tipo de captações não era possível no âmbito deste trabalho. A recolha de mais amostras no aquífero da base do Quaternário permitiria caracterizar melhor a hidroquímica do aquífero, bem como aquilatar sobre o seu grau de contaminação e sobre a influência do aquífero superior na sua qualidade, embora este aspecto não tenha constituído um objectivo deste trabalho.

A conclusão deste trabalho não encerra o estudo da contaminação da água subterrânea na zona de Estarreja, pelo contrário, abre novas perspectivas de investigação e fornece dados que podem ser usados para avaliar a evolução temporal da contaminação da água subterrânea e para serem complementares de estudos futuros. Assim propõe-se, para trabalhos futuros com vista ao estudo ou à

monitorização da contaminação da água subterrânea na zona envolvente ao CQE, o seguinte:

1) Cooperação com as diferentes unidades fabris do CQE para que seja possível realizar o estudo de avaliação de qualidade da água subterrânea (incluindo a utilização de métodos geofísicos) no interior do CQE.

2) Um mapeamento completo da rede de condutas enterradas utilizadas, actualmente ou no passado, pelas empresas do CQE para eliminar efluentes líquidos, bem como a recolha de informação sobre o período em que essas condutas foram utilizadas, o tipo de efluentes e episódios de ruptura.

3) Definição de uma rede de monitorização que tenha em conta: as diferentes profundidades e zonas contaminadas identificadas neste estudo; as características litoestratigráficas da zona de estudo; as características dos vários contaminantes orgânicos (nomeadamente a densidade) e os seus mecanismos de transporte no aquífero.

4) Aprofundamento do estudo dos processos hidrogeoquímicos responsáveis pelo comportamento dos compostos orgânicos na água subterrânea, bem como a sua interacção com os elementos e compostos inorgânicos presentes na água subterrânea.

5) Estudo da evolução temporal e espacial da contaminação, integrando dados obtidos em vários trabalhos efectuados nesta área. Recomenda-se, no entanto, que este estudo tenha em conta as condições e profundidade de amostragem da água subterrânea, e o tipo de captação utilizado, para que os diferentes dados sejam comparáveis e resultem numa efectiva e correcta avaliação da evolução da contaminação.

6) Instalação de uma estação meteorológica, onde sejam registados dados capazes de contribuir para uma caracterização climatológica local, e consequentemente para o cálculo da recarga da água subterrânea e para a caracterização química da água da chuva.



## 7. Bibliografia

- Adriano, D. 2001. Trace elements in terrestrial environments – biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals (2<sup>a</sup> ed.). Springer-Verlag. New York.
- Allison, G.A. & Hughes, M.W. 1978. The use of environmental chloride and tritium to estimate total recharge to an unconfined aquifer. *Aust. J. Soil. Res.*, 16, 181-195.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R., Gomes, A.J. 2000. *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental*. INAG, Lisboa.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 3rd Edition. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Banks, D. 2003. Groundwater management in mining areas. *Proceedings of the 2nd IMAGE-TRAIN Advanced Study Course*. Pécs, Hungary, 16-44.
- Barradas, J.M. 1992. *Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solos, sedimentos de valas e águas subterrâneas. Contribuição para a caracterização ambiental da zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja*. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro.
- Barradas, J.M., Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E. 1991. Impacte ambiental versus actividade industrial: poluição em metais pesados numa zona envolvente da Ria de Aveiro. *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol.*, Universidade de Coimbra, nº 112, 37-55.
- Berner, E.K. & Berner, R.A. 1996. *Global environment: water, air and geochemical cycles*. Prentice Hall. New Jersey.
- Bollen, A., Wenke, A. & Biester, H. Mercury speciation analyses in HgCl<sub>2</sub> - contaminated soils and groundwater – Implications for risk assessment and remediation strategies. *Water Research*, 10 pp. In press.
- Condessó de Melo, M.T., Cabano, G. & Marques da Silva, M.A. 2002. *Evolução hidrogeoquímica do sistema multiaquífero Quaternário de Aveiro*. *Proceedings 6º Congresso da Água*, Porto, 18 a 22 de Março [CD-Rom].
- Condessó de Melo, M.T. 2002. *Flow and hydrogeochemical mass transport model of the Aveiro Cretaceous multilayer aquifer (Portugal)*. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro.

- Condessó de Melo, M.T. & Marques da Silva, M.A. 2007. The Aveiro Quaternary and Cretaceous aquifers. In: Edmunds, W.M. & Shand, P. (ed.). The natural baseline quality of groundwater. Blackwell Publishers. Oxford. In press.
- Condessó de Melo, M.T. & Ordens, C.M. 2006. Definition of background and threshold values in the Aveiro Quaternary and Cretaceous groundwater bodies. BRIDGE Deliverable D22. December 2006. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Cunha, L., Campar, A., Marques, J., Peixinho de Cristo, F. 1992. Plano regional de ordenamento do território (PROT) do Centro Litoral. Recursos Naturais. Sistemas aquíferos. Comissão de Coordenação da Região Centro. Ministério do Planeamento e da administração do Território.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. 1983. Hidrologia Subterránea. Volumes I e II. Ediciones Omega, Barcelona.
- Davis, S., Whittemore, D. & Fabryka-Martin, J. 1998. Uses of Chloride/Bromide Ratios in Studies of Potable Water. Ground Water, Vol. 36, No. 2, 338-350.
- Dinicola, R.S., Cox, S.E., Landmeyer, J.E. & Bradley, P.M. 2002. Natural Attenuation of CVOCs in Ground Water at Operable Unit 1, Naval Undersea Warfare Centre, Division Keyport, Washington. Water-Resources Investigations Report 02-4119. U.S. Geological Survey. Tacoma, Washington. U.S.A.
- ERASE. 2000. Estratégia de redução dos impactes ambientais associados aos resíduos industriais depositados no Complexo Químico de Estarreja. Estudo de impacto ambiental, memória geral.
- Ferreira da Silva, E. 1989. Impacte ambiental de elementos maiores e vestigiais no aquífero superficial de Estarreja: caracterização da zona envolvente ao complexo químico. Dissertação P.A.P.C.C., Universidade de Aveiro.
- Ferreira, P. 1995. Hidrogeologia do Quaternário da região norte da Ria de Aveiro. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Figueiredo, F.P.O. 2006. Estudo de uma pluma de contaminação pelo método de prospecção electromagnético no domínio frequência – Geria, Coimbra. Actas do 8º Congresso da Água. Figueira da Foz: Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos.

- Greenhouse, J.P., Monier Williams, M.E.; Ellert, N. & Slaine, D.D. 1987. Geophysical methods in groundwater contamination studies. Exploration' 87 Proceedings, Application of geophysics and geochemistry, 666-667.
- Healy, R.W. & Cook, P.G. 2002. Using groundwater levels to estimate recharge. Hydrogeology Journal, 10, 1, 91-109.
- IDAD. 2000. Estudo Impacte Ambiental, Projecto de Desenvolvimento Agrícola do Vouga – Bloco do Baixo Vouga Lagunar, 2000. Aveiro.
- INAG. 2005. Relatório síntese sobre a caracterização das Regiões Hidrográficas previstas na Directiva-Quadro da Água. INAG, Lisboa.
- Jordan, T.E. & Constantini, D.J. 1995. The use of non-invasive electromagnetic (EM) techniques for focusing environmental investigations. The Professional Geologist, June, 4-9.
- Keary, P. & Brooks, M. 1984. An introduction to geophysical exploration. Geosciences texts, V 4, Blackwell Scientific Publications, Oxford, England.
- Korbel, P. & Novák, M. 2000. Enciclopédia de Minerais. Centralivros, Lda. Lisboa.
- Langmuir, D. 1997. Aqueous environmental geochemistry. New Jersey: Prentice Hall.
- Leitão, T.B.E. 1996. Metodologia para a reabilitação de aquíferos poluídos. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Marques da Silva, M.A. (1990). Hidrogeología del sistema multiacuífero Cretácico del Bajo Vouga – Aveiro (Portugal). Dissertação de doutoramento. Universidade de Barcelona. Barcelona.
- McNeill, J.D. 1980. Electromagnetic terrain conductivity measurements at low induction numbers. Geonics Limited technical notes TN-6. Ontario, Canada.
- Moitinho d' Almeida, F. & Zbyszewski, G. 1947. Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja. Comum. Serv. Geol. De Portugal, Tomo XXVIII.
- Moitinho d' Almeida, F., Zbyszewski, G. 1949. Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja. Comum. Serv. Geol. De Portugal, Tomo XXIX. 120.
- NGA. 2000. Elecgtromagnetic induction. EM info03.

- Ogilvy, R.D., Cuadra, A., Jackson, P.D., & Cuellar, V. 1991. Delineation of a resistive drainage channel by EM conductivity survey. *Geoexploration* 28, 139-152.
- Oliveira, M.M. 2004. Recarga de águas subterrâneas: Métodos de avaliação. Doutoramento em Geologia (Hidrogeologia), Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia.
- Ordens, C.M., Bertin, S., Brouwer, R. & Condesso de Melo, M.T. 2006. The socio-economic costs and benefits of groundwater protection in the Aveiro Quaternary Aquifer System in Portugal. BRIDGE Deliverable D28. December 2006. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Ordens, C.M., Brouwer, R., Condesso de Melo, M.T. & Bertin, S. 2007. Percepção pública e valorização dos benefícios de protecção da água subterrânea. *Tecnologia da Água*, I, 79-86.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. 1999. PHREEQC (Version 2) – a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Peixinho de Cristo, F. 1985. Estudo hidrogeológico do sistema aquífero do Baixo Vouga. Direcção Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos, Divisão de Geohidrologia, Coimbra.
- Rocha, F.T. 1993. Argilas Aplicadas a Estudos Litoestratigráficos e Paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Portugal.
- Sena, C. 2007. Interacções água subterrânea – água superficial na zona da Pateira de Fermentelos (Portugal). Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Senos Matias, M.J. 2004. Geofísica e Ambiente: o desafio 4D. Comunicações do 3º Simpósio da Associação Portuguesa de Meteorologia e Geofísica, 66-70.
- Senos Matias, M.J. 2001. Geofísica aplicada ao ambiente: objectivos, âmbito e alguns exemplos. *Comum. Inst. Geol. e Mineiro*, t. 88, 223-236.
- Senos Matias, M.J., Marques da Silva, M.A., Carvalho, R. & Roxo, G. 1994. Estudo geofísico preliminar dos aquíferos quaternários a Oeste de Estarreja. *Actas da 4ª Conferência sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa, vol. I, 184-198.
- Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G. 2002. A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.

- Stumm, W. & Morgan, J.J. 1996. Aquatic chemistry (3<sup>rd</sup> Ed.). John Wiley & Sons, New York.
- Taunt, N. 2001. A time-lapse electromagnetic survey of a contaminated aquifer at Estarreja. Northern Portugal. MSc. Thesis. University of Leeds, UK.
- Teixeira, C. 1962. Carta Geológica de Portugal 1/50000. Notícia explicativa da Folha 13-C (Ovar). Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Teixeira, C. & Gonçalves, F. 1980. Introdução à Geologia de Portugal. INIC, Lisboa.
- Vermeulen, H., Lobo-Ferreira, J.P.C. e Oliveira, M.M. 1993. A Method for Estimating Aquifer Recharge in DRASTIC Vulnerability Mapping. Proceedings do Seminário "Águas Subterrâneas e Ambiente", Lisboa, APRH.



# Anexos

**Anexo 4.1 – Valores de condutividade eléctrica obtidos com o equipamento Geonics EM34-3**

Perfil	Coordenadas (UTM Datum Europeu 1950)		Condutividade eléctrica aparente (mS/m)			
	X	Y	V20	H20	V40	H40
A	534067	4515284	3.8	5.2		5.5
A	534080	4515278	3.9	5.4		
A	534096	4515270	4.1	5.9		6.2
A	534109	4515263	4.5	6.6		
A	534119	4515257	4.6	7.0		6.4
A	534135	4515249	5.0	6.9		6.4
A	534150	4515241	5.4	7.4		6.9
A	534165	4515234	5.6	7.7		
A	534178	4515227	6.0	7.5		7.0
A	534193	4515219	6.0	7.9		
A	534212	4515206	5.9	8.2		7.9
A	534233	4515194	6.2	8.4		
A	534251	4515184	6.0	8.8		9.1
A	534276	4515171	6.6	9.3		
A	534298	4515157	6.6	9.5		9.1
A	534320	4515141	7.0	9.8		
A	534340	4515129	7.7	11.1		9.9
A	534359	4515118	8.1	12.0		
A	534378	4515108	9.1	13.2		11.4
A	534402	4515094	10.8	14.4		
A	534421	4515081	11.7	16.2		13.5
A	534436	4515065	12.6	17.4		
A	534448	4515055	13.2	18.6		17.7
A	534461	4515044	14.1	21.0		
A	534476	4515030	15.0	19.5		16.2
A	534489	4515018	15.0	21.0		
A	534500	4515006	15.3	21.6		16.8
A	534511	4514995	15.6	21.6		
A	534523	4514984	15.9	22.2		19.5
A	534534	4514975	15.3	22.5		
A	534547	4514964	15.3	22.2		18.6
A	534562	4514958	15.6	28.2		
A	534574	4514954	15.6	21.6		18.6
A	534587	4514948	15.6	21.6		
A	534602	4514941	15.3	20.7		18.3
A	534616	4514932	15.3	21.3		
A	534629	4514920	14.7	21.6		21.0
A	534644	4514908	15.0	22.2		
A	534661	4514893	15.3	21.0		19.5
A	534678	4514877	16.5	24.0		
A	534693	4514865	17.4	22.8		19.5
A	534708	4514852	16.8	24.6		
A	534723	4514838	16.2	24.0		20.7
A	534733	4514828	16.2	23.1		
A	534750	4514804	15.9	22.8		18.6
A	534756	4514794	15.6	21.0		
A	534764	4514782	15.0	20.7		16.5
A	534772	4514770	12.9	18.0		
A	534785	4514752	12.0	18.6		19.8
A	534802	4514742	11.4	16.8		
A	534828	4514739	11.4	18.0		21.6
A	534841	4514723	12.0	18.6		
A	534856	4514709	14.1	21.0		17.4
A	534864	4514698	18.0	20.1		
A	534874	4514681	20.1	26.4		20.1
A	534885	4514663	20.4	27.9		
A	534908	4514642	20.4	29.7		
A	534951	4514153	65.0	56.0		78.0
A	534949	4514134	68.0	64.0		
A	534943	4514111	66.0	67.0		57.0
A	534938	4514095	66.0	64.0		
A	534940	4514071	70.0	74.0		70.0
A	534940	4514054	75.0	74.0		
A	534934	4514036	80.0	62.0		64.0
A	534927	4514017	82.0	60.0		
A	534918	4513994	76.0	64.0		58.0



A	534919	4513973	70.0	61.0	
A	534913	4513954	65.0	62.0	59.0
A	534909	4513939	57.0	71.0	
A	534902	4513919	53.0	68.0	56.0
A	534902	4513897	51.0	59.0	
A	534902	4513876	50.0	56.0	54.0
A	534899	4513861	48.0	54.0	
A	534892	4513846	48.0	68.0	57.0
A	534891	4513826	52.0	66.0	
A	534887	4513804	52.0	60.0	56.0
A	534880	4513779	54.0	62.0	
A	534870	4513762	52.0	61.0	47.0
A	534869	4513744	54.0	61.0	
A	534869	4513722	56.0	54.0	0.0
A	534863	4513704	54.0	50.0	
A	534855	4513684	50.0	76.0	65.0
A	534855	4513666	58.0	62.0	
A	534847	4513647	60.0	56.0	52.0
A	534842	4513625	58.0	63.0	
A	534834	4513608	54.0	58.0	56.0
A	534826	4513588	66.0	64.0	
A	534820	4513567	65.0	58.0	48.0
A	534816	4513547	65.0	66.0	
A	534807	4513529	60.0	60.0	56.0
A	534799	4513510	65.0	61.0	
A	534797	4513490	64.0	64.0	54.0
A	534791	4513473	70.0	68.0	
A	534789	4513448	69.0	69.0	40.0
A	534786	4513430	72.0	67.0	
A	534781	4513412	73.0	66.0	45.0
A	534783	4513393	66.0	67.0	
A	534786	4513371	61.0	64.0	52.0
A	534790	4513350	68.0	66.0	
A	534793	4513332	60.0	66.0	45.0
A	534797	4513314	54.0	66.0	
A	534804	4513292	49.0	67.0	
B	534741	4514815	17.7	22.8	
B	534751	4514831	16.5	23.1	16.8
B	534765	4514837	16.2	22.8	
B	534782	4514843	16.2	21.9	15.6
B	534802	4514846	15.6	22.2	
B	534822	4514849	16.2	18.9	17.1
B	534845	4514850	16.8	23.4	
B	534862	4514847	16.2	22.2	19.8
B	534877	4514845	17.4	25.2	
B	534891	4514844	17.4	23.7	18.9
B	534909	4514843	20.1	24.6	
B	534924	4514844	24.0	27.0	16.2
B	534944	4514848	27.3	26.4	
B	534962	4514849	28.8	36.0	21.0
B	534979	4514850	34.0	38.0	
B	534997	4514850	39.0	42.0	26.4
B	535015	4514846	44.0	42.0	
B	535033	4514845	49.0	45.0	15.6
B	535061	4514839	54.0	40.0	
B	535077	4514819	51.0	51.0	28.8
B	535092	4514802	47.0	44.0	
B	535118	4514802	55.0	51.0	20.7
B	535138	4514802	57.0	38.0	
B	535161	4514801	54.0	48.0	13.2
B	535182	4514798	54.0	44.0	
B	535201	4514795	60.0	43.0	9.0
B	535219	4514792	67.0	27.6	
B	535229	4514779	58.0	38.0	
B	535256	4514749	37.0	36.0	
B	535270	4514732	38.0	36.0	
B	535284	4514712	38.0	26.1	
C	534768	4515801	3.4	4.0	5.5
C	534767	4515780	3.5	3.8	
C	534766	4515760	3.2	3.5	4.6
C	534762	4515742	3.4	4.8	
C	534758	4515722	3.5	5.4	6.1

C	534747	4515698	4.6	6.0	
C	534741	4515681	5.1	6.1	7.1
C	534731	4515666	5.4	6.4	
C	534731	4515645	5.4	6.0	7.9
C	534743	4515620	5.6	6.4	
C	534750	4515599	4.5	6.2	6.8
C	534760	4515581	5.8	6.4	
C	534766	4515566	5.6	6.3	6.2
C	534776	4515546	5.9	7.2	
C	534785	4515529	5.9	6.2	7.1
C	534795	4515513	6.6	7.2	
C	534806	4515497	7.2	6.6	6.6
C	534816	4515480	6.9	7.4	
C	534830	4515464	6.6	8.1	8.0
C	534839	4515448	6.9	7.8	
C	534848	4515432	7.2	10.2	10.5
C	534857	4515411	4.5	10.8	
C	534866	4515395	9.9	11.7	10.5
C	534876	4515376	11.4	12.6	
C	534889	4515361	13.2	12.3	8.7
C	534903	4515345	8.6	9.6	
C	534901	4515341		3.8	12.6
C	534915	4515326	13.8	13.8	
C	534926	4515310	14.1	14.4	
C	534934	4515293	15.0	14.4	10.8
C	534941	4515280	15.9	15.6	
C	534949	4515264	15.0	17.4	15.6
C	534954	4515249	14.4	16.8	
C	534962	4515235	15.9	17.4	15.0
C	534970	4515221	16.8	19.2	
C	534977	4515208	15.9	19.2	19.5
C	534984	4515194	15.6	20.4	
C	534991	4515179	16.2	19.8	17.7
C	534999	4515164	18.6	23.7	
C	535006	4515154	21.6	24.3	12.6
C	535014	4515142	21.3	19.8	
C	535027	4515118	20.7	29.1	10.2
C	535040	4515098	23.1	26.1	
C	535058	4515088	24.0	21.3	12.6
C	535072	4515076	29.1	23.4	
C	535078	4515062	32.0	23.4	12.3
C	535085	4515044	35.0	26.4	
C	535093	4515026	36.0	29.1	12.0
C	535098	4515007	37.0	36.0	
C	535102	4514987	39.0	35.0	9.9
C	535111	4514940	12.0	45.0	
C	535114	4514913	42.0	38.0	18.9
C	535107	4514883	49.0	36.0	
C	535103	4514855	52.0	44.0	14.4
C	535095	4514832	58.0	49.0	
C	535083	4514807	55.0	52.0	22.5
C	535076	4514776	55.0	46.0	
C	535077	4514756	50.0	52.0	20.1
C	535079	4514734	47.0	40.0	
D	535371	4515798	1.8		
D	535334	4515785	1.9		
D	535312	4515782	1.8		
D	535286	4515779	1.8	11.7	
D	535266	4515777	2.1	12.0	
D	535248	4515777	2.4	12.6	2.2
D	535228	4515773	1.9	12.3	
D	535210	4515773	1.7	9.6	2.5
D	535159	4515695		8.6	
D	535142	4515680	1.9	7.4	2.5
D	535124	4515664	1.8	5.6	
D	535105	4515643	2.0	5.6	
D	535088	4515626	1.9	5.6	
D	535073	4515608	2.0	5.4	
D	535045	4515574		5.1	
D	535035	4515560		4.5	
D	535025	4515539		3.9	
D	535014	4515519		3.9	

D	535033	4515505	3.9	3.6		5.5
D	535044	4515491	3.6	2.7		
D	535043	4515470	4.4	2.9		5.4
D	535033	4515447	4.1	2.3		
D	535014	4515443	4.4	2.8		5.4
D	535000	4515431	5.2	2.4		
D	534988	4515414	6.8	2.4		3.2
D	534972	4515403	7.9	2.9		
D	534959	4515391	8.5	2.0		6.0
D	534942	4515377	8.5	1.8		
D	534931	4515363	7.9	2.2		7.3
D	534914	4515355	8.2	2.9		
E	534264	4514762	6.2	9.7		9.9
E	534278	4514747	7.0	10.5		
E	534291	4514735	7.8	12.0		12.9
E	534302	4514726	8.2	13.5		
E	534315	4514713	9.3	15.0		14.7
E	534326	4514702	10.8	16.2		
E	534342	4514687	12.6	17.4		13.8
E	534356	4514670	12.9	18.0		
E	534368	4514654	12.6	18.6		16.2
E	534380	4514639	12.3	18.0		
E	534390	4514621	12.0	18.0		16.5
E	534401	4514601	12.0	17.7		
E	534412	4514584	12.0	18.6		16.2
E	534429	4514567	12.9	17.4		
E	534440	4514557	13.8	16.8		15.0
E	534454	4514546	13.2	18.0		
E	534469	4514537	12.6	17.1		15.3
E	534488	4514524	11.7	18.3		
E	534500	4514516	12.0	18.0		16.8
E	534514	4514507	12.0	17.4		
E	534538	4514496	12.0	17.4		16.5
E	534557	4514492	12.3	17.4		
E	534581	4514488	12.6	19.2		20.1
E	534605	4514487	13.2	20.7		
E	534628	4514486	14.1	22.2		23.1
E	534651	4514487	14.4	22.2		
E	534674	4514487	15.6	23.1		24.3
E	534694	4514486	15.6	25.2		
E	534715	4514486	17.1	26.4		27.0
E	534733	4514486	17.4	26.7		
E	534751	4514487	17.4	27.3		35.0
E	534772	4514487	17.1	40.0		
E	534797	4514489	15.3	12.6		0.0
E	534821	4514491	18.9	36.0		31.0
E	534848	4514493	21.0	36.0		
E	534874	4514495	22.5	34.0		28.8
E	534900	4514499	23.7	39.0		
E	534922	4514501	24.6	38.0		0.0
E	534959	4514516	22.8	36.0		28.2
E	534978	4514515	23.1	35.0		
E	535000	4514517	23.7	36.0		26.1
E	535023	4514518	22.2	34.0		
E	535041	4514520	21.3	34.0		24.6
E	535061	4514522	22.5	34.0		
F	532238	4513997	7.4	10.2	9.9	10.5
F	532255	4514003	7.0	9.5	9.6	10.5
F	532268	4514010	7.1	9.2	9.6	9.6
F	532284	4514019	6.8	8.6	8.4	9.6
F	532303	4514030	6.0	8.4	8.4	10.2
F	532320	4514038	6.2	8.6	9.8	12.9
F	532338	4514046	6.8	9.4	9.0	9.0
F	532355	4514054	7.2	9.0	9.0	9.0
F	532374	4514063	6.3	8.6	9.2	8.8
F	532393	4514073	6.4	8.2	9.0	9.1
F	532410	4514080	6.2	8.4	8.2	9.4
F	532432	4514091	5.6	8.0	8.4	9.0
F	532452	4514099	6.0	7.6	9.0	8.8
F	532468	4514105	6.0	7.4	7.4	8.4
F	532494	4514113	5.6	7.5	7.6	8.6
F	532513	4514117	5.6	7.4	8.0	8.4

F	532530	4514124	5.8	7.3	8.8	8.4
F	532553	4514133	5.6	7.6	8.6	8.6
F	532574	4514141	6.4	7.5	8.7	8.6
F	532595	4514145	5.8	7.9	8.8	8.2
F	532617	4514148	5.8	7.7	8.4	8.6
F	532637	4514148	6.0	7.6	8.1	9.0
F	532655	4514142	6.0	7.6	7.8	8.4
F	532669	4514131	6.0	7.2	8.2	8.4
F	532682	4514123	6.3	7.6	8.7	8.9
F	532696	4514115	5.8	8.0	8.5	9.2
F	532710	4514107	6.2	8.0	8.8	8.9
F	532725	4514100	6.4	8.2	8.7	9.3
F	532741	4514096	7.0	9.2	8.8	9.2
F	532762	4514094	7.8	9.3	9.5	9.3
F	532780	4514093	8.8	10.8	9.6	8.0
F	532795	4514097	9.6	9.6	10.2	8.6
F	532807	4514106	9.0	10.8	12.0	9.6
F	532818	4514117	9.6	10.5	11.1	8.2
F	532829	4514129	9.6	10.2	10.8	9.6
F	532842	4514142	10.2	11.4	10.8	10.2
F	532852	4514156	9.9	11.7		
F	532865	4514169	10.2	12.6	12.0	11.1
F	532878	4514181	9.9	13.5		
F	532893	4514193	9.6	13.2	11.7	12.3
F	532908	4514201	9.6	12.6		
F	532925	4514213	10.8	11.4	11.4	9.6
F	532944	4514222	9.0	11.4		
F	532961	4514231	7.8	11.4	9.9	11.4
F	532986	4514233	7.4	12.0		
F	533004	4514235	7.2	10.5	9.6	11.4
F	533024	4514234	7.4	10.8		
F	533045	4514236	8.0	11.4	10.8	11.7
F	533066	4514236	8.3	11.4		
F	533086	4514233	8.5	12.0	12.0	11.7
F	533105	4514230	8.8	12.0		
F	533122	4514228	8.2	12.0	11.1	12.0
F	533139	4514225	8.4	11.1		
F	533157	4514223	7.8	11.4	10.2	12.0
F	533174	4514220	7.6	11.7		
F	533189	4514218	8.0	11.7	11.1	11.1
F	533201	4514217	8.3	11.7		
F	533214	4514215	8.7	12.0	10.8	11.4
F	533226	4514213	8.5	11.7		
F	533240	4514211	9.0	11.7	11.1	11.1
F	533258	4514209	8.7	11.4		
F	533275	4514209	8.8	11.7	10.5	10.5
F	533297	4514206	9.9	11.7		
F	533314	4514205	10.5	11.7	11.1	9.9
F	533329	4514204	10.2	11.7		
F	533348	4514202	11.4	11.7	12.6	9.9
F	533368	4514196	11.4	12.6		
F	533386	4514190	11.1	12.6	10.2	9.6
F	533402	4514182	10.2	11.4		
F	533416	4514177	9.2	10.8	9.6	9.0
F	533432	4514171	8.2	10.2		
F	533446	4514170	8.2	8.4	8.7	9.2
F	533462	4514165	7.6	9.2		
F	533478	4514161	7.2	8.9	8.4	8.0
F	533495	4514159	8.1	9.2		
F	533514	4514158	8.8	8.8	9.5	8.7
F	533531	4514157	8.5	9.0		
F	533556	4514160	8.1	8.4	8.4	8.6
F	533575	4514159	7.6	9.2		
F	533594	4514162	8.2	9.5	9.0	9.5
F	533610	4514167	7.4	8.5		
F	533630	4514174	7.0	7.7	8.0	7.4
F	533648	4514184	7.0	8.8		
F	533670	4514194	6.8	7.0	7.0	6.5
F	533688	4514204	6.8	7.2		
F	533706	4514212	6.6	8.0	7.5	6.4
F	533732	4514225	6.8	6.2		
F	533754	4514236	6.8	7.0	7.0	6.5

F	533774	4514246	6.5	7.6		
F	533794	4514254	6.5	7.1	6.9	6.5
F	533813	4514263	6.2	8.2		
F	533829	4514270	6.0	7.0	6.2	6.0
F	533846	4514279	6.0	6.2		
F	533864	4514287	5.7	7.0	6.0	6.0
F	533882	4514294	5.4	7.0		
F	533899	4514305	5.5	6.8	5.2	
F	533912	4514313	5.5			
F	533903	4514390	6.6			
F	533922	4514398	6.4			
F	533939	4514405	6.3	6.6		
F	533962	4514413	6.1	6.2	7.1	
F	533986	4514420	5.7	6.8		
F	534009	4514426	6.2	6.4	7.3	
F	534022	4514433	6.4	6.6		
F	534038	4514446	7.2	7.8	7.6	7.4
F	534054	4514456	6.9	7.4		
F	534070	4514464	6.1	7.5	7.5	7.5
F	534091	4514473	5.2	8.1		
F	534110	4514486	5.6	8.2	7.6	8.6
F	534126	4514498	5.8	8.2		
F	534140	4514514	6.0	8.2	8.6	9.4
F	534159	4514534	6.0	8.8		
F	534165	4514556	6.0	8.2	8.6	9.4
F	534171	4514578	6.0	8.2		
F	534179	4514596	5.5	8.2	8.4	9.8
F	534185	4514616	5.1	8.2		
F	534192	4514631	5.4	8.0	7.9	9.6
F	534198	4514649	5.8	7.6		
F	534205	4514664	5.8	7.8	8.4	8.6
F	534213	4514679	5.5	7.2		
F	534221	4514701	5.1	7.4	7.7	8.9
F	534229	4514718	4.8	7.4		
F	534237	4514735	5.3	7.2	7.8	9.8
F	534248	4514753	5.2	7.4		
F	534260	4514767	5.1	8.9	7.9	10.8
F	534277	4514768	5.4	9.4		
F	534287	4514778	6.3	9.8	9.0	14.4
F	534298	4514788	7.9	12.0		
F	534314	4514798	9.6	14.4	13.2	15.6
F	534333	4514808	10.2	15.6		
F	534351	4514818	10.2	15.6	15.0	17.4
F	534374	4514832	10.2	15.6		
F	534392	4514841	10.5	15.3	15.9	18.6
F	534409	4514853	10.2	15.9		
F	534428	4514861	11.1	15.9	16.2	18.0
F	534449	4514870	11.4	16.2		
F	534464	4514879	12.0	18.0	16.8	19.5
F	534484	4514891	12.6	18.6		
F	534497	4514904	13.8	19.8	18.0	20.4
F	534515	4514916	15.0	21.3		
F	534531	4514932	15.0	21.6	19.8	19.2
F	534546	4514944	15.6	22.2		
F	534558	4514960	15.6	22.8	20.1	
G	533843	4514419	4.8	6.0		
G	533855	4514401	5.4	6.6		
G	533867	4514387	5.4	6.6		
G	533876	4514372	6.0	6.6		
G	533889	4514357	6.0	6.6		
G	533901	4514338	6.6	4.0		
G	533919	4514314	6.0	7.5		
G	533932	4514298	6.0	7.5		
G	533945	4514279	6.0	7.5		
G	533958	4514261	6.6	8.1		
G	533973	4514240	7.5	9.0		
G	533990	4514217	7.8	10.2		
G	534004	4514200	8.7	11.7		
G	534016	4514180	9.3	12.6		
G	534029	4514162	9.6	12.6		
G	534044	4514145	9.3	13.5		
G	534054	4514133	9.0	13.8		

G	534062	4514119	9.9	12.6
G	534074	4514105	11.4	14.7
G	534087	4514087	13.2	18.6
G	534100	4514070	15.3	18.9
G	534112	4514056	18.0	23.4
G	534122	4514040	19.8	27.6
G	534132	4514027	24.6	32.0
G	534141	4514014	31.0	37.0
G	534152	4513998	34.0	42.0
G	534164	4513985	38.0	49.0
G	534174	4513970	50.0	56.0
G	534185	4513953	44.0	50.0
G	534195	4513938	53.0	60.0
G	534208	4513921	53.0	60.0
G	534219	4513906	51.0	60.0
G	534231	4513889	50.0	60.0
G	534244	4513873	49.0	58.0
G	534253	4513860	48.0	59.0
G	534264	4513845	48.0	60.0
G	534275	4513829	49.0	62.0
G	534287	4513812	50.0	60.0
G	534299	4513794	53.0	64.0
G	534309	4513779	55.0	64.0
G	534322	4513761	62.0	74.0
G	534335	4513743	66.0	71.0
G	534347	4513727	62.0	73.0
G	534359	4513712	60.0	70.0
G	534365	4513702	50.0	69.0
G	534376	4513686	44.0	62.0
G	534388	4513670	47.0	62.0
G	534401	4513653	51.0	60.0
G	534413	4513635	49.0	69.0
G	534425	4513620	49.0	63.0
G	534436	4513603	50.0	65.0
G	534448	4513587	50.0	63.0
G	534461	4513570	49.0	64.0
G	534472	4513555	48.0	64.0
G	534486	4513539	47.0	60.0
G	534496	4513523	46.0	58.0
G	534507	4513509	44.0	58.0
G	534518	4513493	45.0	56.0
G	534532	4513474	43.0	55.0
G	534544	4513458	42.0	55.0
G	534555	4513445	41.0	54.0
G	534569	4513427	40.0	54.0
G	534582	4513412	38.0	53.0
G	534593	4513397	37.0	52.0
G	534606	4513380	37.0	49.0
G	534618	4513365	37.0	50.0
G	534629	4513350	39.0	53.0
G	534645	4513330	42.0	55.0
G	534656	4513317	45.0	57.0
G	534669	4513298	46.0	60.0
G	534682	4513282	49.0	63.0
G	534692	4513271	50.0	63.0
G	534703	4513255	51.0	63.0
G	534716	4513239	54.0	67.0
G	534728	4513223	54.0	66.0
G	534742	4513207	54.0	66.0
G	534754	4513192	54.0	67.0
G	534766	4513177	54.0	64.0
G	534777	4513161	54.0	65.0
G	534791	4513142	53.0	64.0
G	534802	4513128	52.0	62.0
G	534816	4513111	53.0	62.0
G	534828	4513094	54.0	62.0
G	534841	4513078	50.0	67.0
G	534855	4513062	44.0	30.0
G	534865	4513047	40.0	47.0
G	534879	4513029	31.0	42.0
G	534889	4513014	27.0	35.0
G	534901	4513000	23.0	33.0

G	534912	4512985	21.0	31.0	
G	534925	4512970	19.0	30.0	
H	533894	4513879	68.0	38.0	
H	533909	4513879	65.0	46.0	
H	533927	4513874	58.0	46.0	
H	533941	4513871	56.0	54.0	
H	533954	4513867	58.0	46.0	
H	533969	4513861	58.0	47.0	
H	533984	4513853	58.0	49.0	
H	533997	4513847	56.0	54.0	
H	534016	4513839	57.0	49.0	
H	534033	4513831	56.0	52.0	
H	534046	4513823	53.0	52.0	
H	534061	4513816	50.0	52.0	31.0
H	534075	4513810	48.0	51.0	
H	534090	4513801	47.0	19.0	7.5
H	534107	4513792	30.0	46.0	18.0
H	534120	4513785	42.0	48.0	
H	534135	4513777	41.0	51.0	40.0
H	534148	4513770	43.0	51.0	
H	534163	4513761	46.0	52.0	36.0
H	534177	4513754	49.0	57.0	
H	534188	4513748	50.0	58.0	36.0
H	534201	4513740	53.0	65.0	
H	534218	4513736	60.0	65.0	48.0
H	534234	4513730	72.0	76.0	
H	534242	4513719	94.0	72.0	41.0
H	534444	4513651	30.0	66.0	
H	534466	4513646	34.0	58.0	58.0
H	534481	4513641	31.0	58.0	
H	534498	4513633	25.2	57.0	57.0
H	534517	4513626	24.0	60.0	
H	534535	4513619	23.7	61.0	50.0
H	534556	4513610	24.0	58.0	
H	534572	4513603	30.0	55.0	47.0
H	534590	4513592	38.0	55.0	
H	534607	4513581	46.0	56.0	
H	534623	4513568	54.0	58.0	
H	534640	4513556	61.0	56.0	49.0
H	534641	4513581	69.0	64.0	
H	534651	4513591	76.0	59.0	44.0
H	534670	4513590	81.0	61.0	
H	534687	4513577	85.0	57.0	43.0
H	534701	4513567	84.0	58.0	
H	534718	4513561	82.0	57.0	54.0
H	534738	4513549	76.0	50.0	
H	534755	4513539	71.0	52.0	57.0
H	534773	4513536	68.0	56.0	
H	534791	4513531	68.0	58.0	66.0
H	534809	4513528	70.0	55.0	
H	534832	4513526	66.0	69.0	58.0
H	534854	4513523	68.0	65.0	
H	534874	4513522	66.0	69.0	64.0
H	534897	4513519	66.0	68.0	
H	534915	4513516	65.0	70.0	72.0
H	534936	4513516	64.0	72.0	
H	534956	4513518	56.0	73.0	84.0
H	534979	4513523	52.0	70.0	
H	534998	4513536	50.0	74.0	65.0
H	535006	4513548	51.0	78.0	
H	535021	4513560	50.0	74.0	74.0
H	535038	4513572	49.0	76.0	
H	535056	4513582	48.0	75.0	72.0
H	535074	4513591	45.0	78.0	
H	535093	4513598	39.0	77.0	70.0
H	535114	4513593	37.0	77.0	
H	535133	4513586	38.0	81.0	80.0
H	535147	4513576	38.0	74.0	
H	535169	4513571	40.0	78.0	66.0
H	535190	4513568	42.0	81.0	
H	535211	4513565	44.0	82.0	59.0
H	535231	4513569	45.0	74.0	

H	535250	4513567	46.0	84.0	58.0
H	535266	4513558	46.0	74.0	
H	535285	4513548	45.0	67.0	50.0
H	535305	4513544	42.0	66.0	
H	535327	4513537	40.0	47.0	34.0
H	535347	4513531	41.0	38.0	
H	535364	4513526	41.0	39.0	33.0
H	535384	4513515	44.0	34.0	
H	535403	4513510	45.0	27.9	30.0
H	535421	4513508	46.0	27.0	
H	535438	4513509	44.0	30.0	20.0
H	535459	4513512	40.0	27.0	
H	535478	4513515	42.0	30.0	12.0
H	535494	4513519	49.0		
I	534989	4514136	40.0	70.0	
I	534999	4514120	46.0	78.0	
I	535015	4514110	50.0	84.0	108.0
I	535032	4514097	50.0	84.0	
I	535049	4514089	49.0	79.0	117.0
I	535063	4514074	49.0	71.0	
I	535081	4514058	48.0	65.0	97.0
I	535095	4514046	48.0	66.0	
I	535111	4514034	52.0	65.0	98.0
I	535127	4514023	55.0	71.0	
I	535144	4514013	56.0	85.0	108.0
I	535161	4514001	62.0	88.0	
I	535178	4513990	65.0	102.0	123.0
I	535195	4513978	70.0	114.0	
I	535210	4513964	78.0	117.0	114.0
I	535227	4513949	81.0	126.0	
I	535243	4513937	76.0	126.0	99.0
I	535258	4513924	73.0	102.0	
I	535271	4513912	65.0	108.0	86.0
I	535292	4513917	82.0	120.0	
I	535309	4513925	89.0	114.0	102.0
I	535326	4513934	87.0	129.0	
I	535342	4513942	89.0	138.0	138.0
I	535358	4513952	108.0	132.0	
I	535378	4513961	144.0	117.0	45.0
I	535397	4513973	156.0	126.0	
I	535417	4513982	162.0	120.0	108.0
I	535436	4513994	156.0	132.0	
I	535452	4514004	282.0	48.0	10.5
I	535470	4514013	189.0	63.0	
I	535488	4514023	177.0	72.0	70.0
I	535310	4513922	98.0	71.0	
I	535319	4513906	89.0	76.0	
I	535332	4513892	84.0	68.0	73.0
I	535351	4513875	93.0	95.0	
I	535363	4513859	114.0	82.0	46.0
I	535374	4513843	132.0	72.0	
I	535383	4513829	138.0	78.0	55.0
I	535393	4513812	126.0	97.0	
I	535403	4513793	111.0	76.0	47.0
I	535413	4513773	89.0	83.0	
I	535421	4513757	80.0	82.0	47.0
I	535431	4513739	82.0	66.0	
I	535439	4513718	81.0	81.0	56.0
I	535452	4513695	82.0	69.0	
I	535460	4513672	85.0	79.0	46.0
I	535466	4513654	85.0	81.0	
I	535470	4513633	81.0	69.0	21.0
I	535471	4513609	60.0	58.0	
I	535476	4513586	50.0	41.0	
I	535483	4513569	36.0	43.0	
I	535487	4513554	36.0	28.0	
I	535493	4513530	30.0	25.0	
J	534979	4512956	34.0	31.0	
J	534999	4512965	38.0	34.0	
J	535019	4512975	39.0	32.0	16.8
J	535037	4512984	39.0	24.0	
J	535055	4512996	46.0	30.0	15.9



J	535062	4513020	48.0	34.0	
J	535080	4513027	48.0	42.0	14.7
J	535100	4513036	47.0	39.0	
J	535118	4513044	44.0	36.0	12.9
J	535136	4513053	42.0	40.0	
J	535155	4513062	38.0	22.8	14.4
J	535172	4513069	32.0	25.5	
J	535193	4513077	24.3	26.4	16.2
J	535214	4513075	22.8	19.2	
J	535232	4513083	22.2	17.7	
J	535250	4513091	21.0	18.0	15.6
J	535267	4513099	30.0	16.2	
J	535287	4513108	20.7	17.4	11.7
J	535332	4513130	13.8	11.0	9.6
K	535144	4513576	83.0	76.0	78.0
K	535155	4513537	84.0	68.0	42.0
K	535165	4513498	64.0	57.0	37.0
K	535185	4513454	38.0	43.0	34.0
K	535204	4513406	36.0	34.0	
K	535225	4513362	36.0	32.0	
K	535245	4513315	40.0	0.0	
K	535277	4513254	39.0	21.6	
K	535301	4513211	21.3	16.2	13.5
K	535324	4513165	14.1	11.4	9.9
K	535344	4513120	10.2	8.9	8.4
K	535372	4513047	12.9	14.1	13.2
K	535410	4513027	6.0	11.0	
K	535453	4513046	6.9	12.0	
L	533721	4511931	6.8	14.7	18.9
L	533718	4511950	8.5	12.9	
L	533712	4511973	8.2	11.7	12.3
L	533702	4511996	8.4	11.4	
L	533693	4512015	8.1	12.3	13.2
L	533679	4512036	6.7	12.3	
L	533661	4512055	6.2	11.1	12.3
L	533642	4512070	7.5	10.8	
L	533622	4512082	7.0	11.1	11.7
L	533604	4512093	7.3	10.8	
L	533586	4512103	6.9	10.5	11.7
L	533569	4512115	6.7	10.5	
L	533557	4512133	6.6	10.5	11.1
L	533554	4512150	7.1	10.8	
L	533556	4512168	7.2	10.8	12.0
L	533565	4512182	7.5	11.1	
L	533574	4512198	7.0	11.1	11.4
L	533581	4512212	6.9	10.8	
L	533587	4512226	7.0	10.8	11.1
L	533592	4512242	6.9	10.2	
L	533601	4512258	6.9	10.5	11.1
L	533607	4512274	6.9	11.4	
L	533623	4512316	7.2	10.8	11.7
L	533631	4512335	7.1	11.1	
L	533639	4512356	7.0	10.8	11.4
L	533649	4512377	7.0	10.8	
L	533656	4512392	7.4	10.8	10.5
L	533666	4512411	7.6	11.7	
L	533672	4512427	7.7	10.2	9.6
L	533677	4512440	7.2	9.6	
L	533685	4512451	7.1	9.9	9.9
L	533692	4512461	7.7	10.8	
L	533701	4512474	7.7	11.1	10.5
L	533711	4512490	7.9	11.1	
L	533718	4512504	8.7	12.3	11.4
L	533729	4512520	9.6	12.0	
L	533738	4512534	9.9	12.3	10.8
L	533745	4512549	10.5	12.6	
L	533751	4512568	10.8	12.3	10.2
L	533761	4512589	10.5	12.9	
L	533770	4512608	10.5	12.9	9.6
L	533779	4512624	10.8	11.7	
L	533789	4512643	10.8	12.0	13.5
L	533806	4512658	11.1	15.3	

L	533824	4512676	11.7	15.6	11.7
L	533842	4512691	13.5	15.9	
L	533857	4512707	14.4	17.4	12.0
L	533873	4512722	15.3	18.3	
L	533886	4512738	19.2	13.2	10.5
L	533902	4512759	24.0	13.2	
L	533913	4512775	26.7	13.5	9.0
L	533924	4512792	28.8	12.0	
L	533936	4512806	34.0	12.0	
L	533947	4512823	37.0	15.0	
L	533960	4512839	36.0	17.0	
L	533972	4512854	45.0	24.0	
L	533988	4512870	46.0	21.0	
L	534001	4512887	47.0	30.0	
L	534013	4512900	54.0	21.9	
L	534023	4512912	58.0	31.0	
L	534032	4512927	57.0	31.0	
L	534045	4512941	64.0	31.0	
L	534057	4512954	65.0	38.0	12.6
L	534070	4512971	70.0	39.0	
L	534085	4512985	74.0	43.0	19.8
L	534100	4513004	87.0	50.0	
L	534113	4513018	95.0	75.0	26.1
L	534129	4513035	117.0	65.0	
L	534146	4513055	120.0	62.0	20.1
L	534160	4513074	129.0	79.0	
L	534176	4513096	138.0	75.0	31.0
L	534190	4513113	144.0	73.0	
L	534202	4513131	144.0	86.0	32.0
L	534215	4513145	141.0	81.0	29.0
L	534228	4513161	141.0	77.0	
L	534240	4513177	150.0	89.0	
L	534244	4513198	207.0	61.0	
L	534258	4513215	210.0	67.0	
L	534275	4513233	195.0	83.0	
L	534281	4513255	141.0	135.0	
L	534281	4513276	126.0	87.0	
L	534278	4513296	92.0	89.0	60.0
L	534268	4513315	91.0	78.0	
L	534258	4513335	88.0	70.0	48.0
L	534251	4513351	86.0	70.0	
L	534241	4513369	85.0	76.0	58.0
L	534231	4513384	84.0	83.0	
L	534230	4513408	86.0	86.0	41.0
L	534232	4513425	95.0	82.0	
L	534235	4513445	96.0	71.0	42.0
L	534238	4513466	105.0	74.0	
L	534241	4513485	99.0	68.0	39.0
L	534246	4513504	91.0	80.0	
L	534250	4513522	82.0	74.0	52.0
L	534252	4513543	81.0	83.0	
L	534259	4513567	108.0	67.0	13.5
L	534265	4513583	135.0	69.0	
L	534271	4513601	141.0	56.0	24.9
L	534276	4513623	147.0	63.0	
L	534275	4513642	144.0	59.0	
L	534282	4513660	129.0		
L	534300	4513668	108.0		
L	534317	4513680	111.0		
L	534334	4513690	83.0		
L	534400	4513724	48.0	63.0	54.0
L	534417	4513737	64.0	64.0	
L	534434	4513747	49.0	66.0	58.0
L	534449	4513759	49.0	67.0	
L	534464	4513773	51.0	72.0	62.0
L	534480	4513785	54.0	72.0	
L	534495	4513798	52.0	69.0	65.0
L	534511	4513811	48.0	64.0	
L	534527	4513824	53.0	90.0	59.0
L	534543	4513838	54.0	75.0	
L	534559	4513852	54.0	70.0	61.0
L	534574	4513864	54.0	71.0	

L	534590	4513877	54.0	72.0	62.0
L	534605	4513890	54.0	74.0	
L	534621	4513902	51.0	74.0	69.0
L	534637	4513915	47.0	67.0	
L	534651	4513929	44.0	69.0	77.0
L	534668	4513941	45.0	69.0	
L	534683	4513953	48.0	69.0	72.0
L	534699	4513966	48.0	70.0	
L	534715	4513977	49.0	70.0	70.0
L	534730	4513991	50.0	72.0	
L	534746	4514003	48.0	69.0	76.0
L	534760	4514016	49.0	71.0	
L	534776	4514029	49.0	71.0	66.0
L	534791	4514044	51.0	73.0	
M	532808	4512792	11.4	15.0	
M	532806	4512772	12.9	16.5	15.0
M	532805	4512747	12.9	16.5	
M	532814	4512727	12.3	18.6	15.6
M	532826	4512711	12.0	16.2	
M	532843	4512694	12.0	15.3	13.5
M	532859	4512683	12.6	17.4	
M	532876	4512669	14.4	17.7	14.1
M	532886	4512648	15.0	15.0	
M	532891	4512629	12.9	17.4	13.5
M	532897	4512610	16.2	18.3	
M	532901	4512594	15.9	17.4	14.1
M	532905	4512579	16.2	16.5	
M	532914	4512563	15.6	14.4	14.1
M	532908	4512542	8.1		
M	532899	4512523	13.8	9.6	
M	532893	4512501	13.2	15.0	
M	532894	4512480	11.7	14.4	
M	532895	4512459	11.4	12.9	11.1
M	532894	4512413	9.9	11.7	
M	532883	4512390	8.6	12.0	10.5
M	532873	4512378	8.6	12.6	
M	532864	4512363	9.6	12.9	12.0
M	532858	4512345	9.6	12.0	
M	532855	4512329	9.0	11.7	11.7
M	532850	4512312	9.9	11.7	
M	532846	4512294	9.2	11.7	11.4
M	532842	4512275	9.0	11.4	
M	532835	4512258	8.9	11.7	11.1
M	532825	4512243	8.9	12.3	
M	532814	4512226	8.6	11.7	11.4
M	532805	4512208	9.9	12.0	
M	532800	4512191	9.9	12.3	11.4
M	532790	4512170	9.6	13.2	
M	532781	4512145	9.9	11.7	12.0
M	532793	4512125	10.2	12.6	
M	532805	4512112	10.8	12.9	12.0
M	532811	4512094	10.5	12.6	
M	532805	4512073	10.2	12.0	12.0
M	532796	4512061	10.2	12.9	
M	532786	4512047	10.2	12.6	12.6
M	532774	4512029	10.8	12.0	
M	532776	4512007	11.4	12.0	12.3
M	532780	4511990	12.0	12.0	
M	532783	4511970	11.7	12.9	12.3
M	532784	4511951	11.7	13.2	
M	532786	4511930	13.2	11.4	
M	532787	4511905	11.7	13.5	
M	532790	4511879	12.0	13.5	12.9
M	532789	4511855	13.8	14.4	
M	532787	4511834	14.1	13.2	12.9
M	532784	4511814	13.2	14.1	
M	532782	4511797	13.2	14.4	13.5
M	532780	4511779	13.2	14.4	
M	532779	4511763	13.2	14.4	13.8
M	532776	4511744	13.2	15.0	
M	532772	4511723	13.5	15.6	13.8
N	532897	4512449	12.6	18.0	15.6

N	532934	4512438	12.3	17.7	16.2
N	532973	4512429	12.0	15.0	12.9
N	533008	4512422	15.0	10.5	12.0
N	533047	4512414	11.7	14.7	14.4
N	533088	4512404	11.4	14.7	14.1
N	533126	4512394	10.2	13.8	14.1
N	533163	4512387	15.0	16.2	13.8
N	533204	4512379	14.1	18.0	16.2
N	533242	4512372	12.6	20.7	12.3
N	533282	4512366	17.4	13.2	13.5
N	533323	4512357	14.1	10.5	12.3
N	533361	4512351	10.2	12.6	13.5
N	533400	4512343	11.4	13.2	15.0
N	533439	4512335	11.4	14.7	13.8
N	533478	4512326	11.7	13.8	13.8
N	533517	4512321	13.5	10.8	11.4
O	532339	4513428	6.6	7.2	8.3
O	532350	4513410	6.4	7.8	
O	532359	4513393	6.5	7.7	8.6
O	532368	4513378	6.4	7.8	
O	532378	4513363	6.4	7.9	8.2
O	532389	4513346	6.5	7.5	
O	532398	4513330	6.2	8.0	8.0
O	532412	4513310	7.0	6.9	
O	532429	4513284	6.4	7.6	9.5
O	532446	4513254	6.6	7.9	
O	532464	4513232	6.3	8.8	8.6
O	532479	4513216	6.5	8.1	
O	532493	4513202	6.8	8.5	9.4
O	532494	4513181	6.8	8.7	
O	532489	4513155	6.7	8.3	8.8
O	532485	4513131	6.6	8.9	
O	532481	4513104	6.2	7.8	8.6
O	532475	4513076	6.0	7.7	
O	532472	4513046	5.8	7.6	9.0
O	532471	4513019	6.3	8.0	
O	532470	4512992	5.9	7.6	9.8
O	532469	4512969	6.2	8.6	
O	532481	4512948	6.4	8.2	9.0
O	532499	4512956	7.4	8.8	
O	532517	4512964	8.0	9.8	
O	532538	4512970	8.4	10.2	13.5
O	532563	4512975	8.8	11.4	
O	532586	4512976	8.4	10.8	9.9
O	532616	4512975	8.7	10.2	
O	532646	4512980	8.0	11.7	11.4
O	532676	4512988	8.4	11.4	
O	532703	4512995	8.1	10.8	11.4
O	532730	4513003	8.0	11.1	
O	532750	4513011	8.8	12.0	10.8
O	532772	4513019	10.2	11.4	
O	532789	4513027	10.2	11.4	11.7
O	532820	4513037	10.5	13.2	
O	532857	4513047	10.8	12.0	12.3
O	532885	4513048	12.0	13.2	
O	532914	4513049	13.2	13.8	10.2
O	532938	4513059	14.4	13.8	
O	532962	4513066	15.0	14.4	11.7
P	532481	4514092	6.0	8.1	
P	532477	4514071	6.0	8.5	
P	532473	4514054	6.0	8.5	8.8
P	532470	4514035	6.2	8.6	
P	532467	4514014	6.4	10.8	9.6
P	532471	4513993	7.5	9.5	
P	532471	4513974	7.4	9.9	9.0
P	532472	4513956	7.2	10.8	
P	532475	4513938	7.3	10.8	11.1
P	532480	4513923	7.9	12.0	
P	532484	4513903	10.2	13.2	12.3
P	532489	4513882	12.6	12.0	
P	532493	4513859	13.2	13.8	9.9
P	532500	4513838	12.0	14.4	

P	532499	4513816	10.2	13.2	10.8
P	532508	4513795	9.6	12.9	
P	532512	4513777	8.0	22.2	15.6
P	532523	4513761	6.2		
P	532535	4513744	8.0	12.6	4.2
P	532543	4513730	8.8	11.1	
P	532549	4513708	9.6	12.3	10.2
P	532555	4513688	11.4	11.4	
P	532560	4513672	12.6	11.4	9.3
P	532564	4513653	13.8	12.0	
P	532571	4513632	13.2	12.6	9.1
P	532579	4513613	13.5	15.0	
P	532588	4513594	14.4	12.0	9.3
P	532595	4513575	15.3	13.2	
P	532604	4513558	15.9	16.5	15.9
P	532614	4513541	18.0	14.4	
P	532621	4513527	18.9	12.0	8.6
P	532631	4513510	18.6	14.1	
P	532642	4513495	18.0	16.8	11.4
P	532651	4513481	24.3	15.6	
P	532661	4513462	24.9	13.2	8.9
P	532672	4513447	25.5	16.8	
P	532684	4513435	24.0	18.9	8.8
P	532699	4513421	22.8	19.8	
P	532713	4513408	23.1	18.6	12.9
P	532732	4513399	22.8	19.8	
P	532748	4513390	20.1	22.2	10.5
P	532762	4513383	21.6	21.0	
P	532773	4513377	21.6	20.7	12.9
P	532790	4513368	22.2	19.5	
P	532806	4513355	21.6	18.6	12.0
P	532819	4513340	22.5	17.4	
P	532829	4513329	24.3	19.8	12.9
P	532844	4513319	26.4	21.0	
P	532857	4513311	31.0	18.6	12.0
P	532871	4513302	34.0	18.6	
P	532883	4513289	34.0	25.2	12.0
P	532895	4513276	34.0	9.9	
P	532906	4513260	34.0	33.0	10.5
P	532914	4513247	32.0	21.3	
P	532920	4513234	32.0	23.7	12.9
P	532926	4513224	35.0	22.5	
P	532937	4513212	34.0	18.9	9.3
P	532949	4513196	29.4	24.9	
P	532956	4513185	29.4	24.3	15.6
P	532966	4513171	28.5	16.2	
P	532973	4513154	27.6	21.6	9.3
P	532978	4513135	25.2	18.6	
P	532982	4513116	22.8	20.1	13.2
P	532985	4513099	22.2	20.1	
P	532988	4513082	23.7	19.5	10.5
P	532990	4513062	14.4	16.8	
P	532993	4513039	15.6	15.0	11.4
P	532999	4513008	18.0	15.6	
P	533014	4512994	18.9	16.2	11.7
P	533028	4512983	19.2	18.0	
P	533044	4512971	18.6	14.4	10.8
P	533058	4512955	19.2	18.0	
P	533074	4512940	18.6	17.1	10.8
P	533094	4512927	20.4	16.2	
P	533117	4512908	22.8	18.6	10.8
P	533138	4512894	26.4	19.8	
P	533156	4512882	27.0	15.0	7.8
P	533176	4512867	25.5	20.4	
P	533189	4512856	23.4	19.8	10.5
P	533206	4512842	22.8	17.1	
P	533220	4512834	21.6	15.6	13.2
P	533233	4512826	20.7	19.8	
P	533243	4512818	21.0	15.0	9.2
P	533258	4512803	20.1	17.4	
P	533269	4512789	20.1	20.4	10.5
P	533280	4512774	21.3	12.9	

P	533294	4512765	21.0	17.4	12.0
P	533309	4512758	20.4	15.9	
P	533329	4512751	19.2	14.4	9.0
P	533347	4512745	18.3	14.4	
P	533363	4512738	14.4	13.8	11.7
P	533380	4512730	12.0	12.9	
P	533394	4512722	11.4	12.3	11.4
P	533406	4512713	11.4	12.0	
P	533421	4512701	10.8	11.4	12.0
P	533438	4512693	11.4	8.8	
P	533450	4512689	10.2		
P	533526	4512688	8.4	7.0	9.0
P	533544	4512685	8.5	10.2	
P	533566	4512681	9.0	10.2	8.4
P	533586	4512676	9.9	11.7	
P	533606	4512668	10.8	12.3	10.8
P	533622	4512663	11.1	12.3	
P	533640	4512657	11.4	12.0	10.8
P	533659	4512650	11.1	13.2	
P	533681	4512645	10.5	11.7	10.2
P	533702	4512645	10.8	12.0	
P	533722	4512646	10.8	11.7	9.9
P	533741	4512647	11.4	11.7	
P	533761	4512647	11.1	10.8	10.8
P	533781	4512649	12.0	12.0	
P	533824	4512673	10.5	12.3	12.0
P	533843	4512671	10.5	12.9	
P	533861	4512673		14.1	12.0
P	533883	4512671		15.6	
P	533900	4512669	14.4	16.5	12.6
P	533918	4512664	16.8	17.7	
P	533935	4512657	19.2	17.4	8.4
P	533951	4512649	22.8	16.2	
P	533966	4512640	25.2	15.6	8.2
P	533983	4512629	26.1	15.0	
P	534006	4512612	25.8	16.8	12.0
P	534022	4512589	24.6	17.1	
P	534035	4512570	24.9	19.8	9.6
P	534043	4512550	25.8	21.0	
Q	533937	4512799	14.7	20.1	
Q	533953	4512805	14.4	19.2	
Q	533969	4512817	15.6	20.4	12.0
Q	533984	4512824	17.7	22.5	
Q	534004	4512824	19.2	22.5	10.5
Q	534013	4512812	19.8	24.6	
Q	534024	4512799	21.0	24.0	12.3
Q	534037	4512790	21.9	26.4	
Q	534053	4512779	20.1	24.0	12.6
Q	534062	4512762	20.4	25.2	
Q	534073	4512742	23.4	27.0	15.6
Q	534084	4512723	25.8	31.0	
Q	534106	4512715	26.1	32.0	14.1
Q	534128	4512716	27.0	40.0	
Q	534153	4512718	32.0	32.0	18.6
Q	534181	4512720	34.0	37.0	
Q	534208	4512711	35.0	35.0	
Q	534217	4512694	32.0	40.0	17.4
Q	534227	4512679	32.0	29.4	
Q	534235	4512660	31.0	35.0	13.2
Q	534236	4512641	32.0	34.0	
Q	534239	4512622	34.0	41.0	21.9
Q	534244	4512602	34.0	44.0	
Q	534254	4512583	37.0	38.0	19.8
Q	534266	4512567	34.0	44.0	
Q	534276	4512547	34.0	41.0	24.0
Q	534289	4512534	34.0	36.0	
Q	534310	4512519	33.0	42.0	16.8
Q	534326	4512507	32.0	38.0	
Q	534343	4512495	29.4	37.0	20.4
Q	534363	4512483	28.5	34.0	
Q	534382	4512473	25.5	27.6	15.0
Q	534399	4512463	23.1	27.9	

Q	534415	4512454	21.0	33.0	19.2
Q	534437	4512441	18.0	16.8	
Q	534456	4512428	16.2	21.6	0.0
Q	534472	4512417	15.6	21.6	
Q	534486	4512407	15.3	20.7	15.0
Q	534500	4512398	15.6	20.4	
Q	534517	4512387	15.3	21.6	13.5
R	534039	4512980	28.5	42.0	
R	534032	4512999	24.6	38.0	
R	534024	4513019	25.2	32.0	
R	534015	4513035	26.7	34.0	23.4
R	534007	4513050	32.0	34.0	
R	533998	4513069	38.0	42.0	29.0
R	533986	4513089	48.0	48.0	
R	533979	4513106	63.0	54.0	21.9
R	533972	4513124	76.0	64.0	
R	533965	4513144	85.0	77.0	26.4
R	533956	4513164	98.0	73.0	
R	533951	4513183	108.0	80.0	35.0
R	533946	4513203	117.0	80.0	
R	533942	4513221	120.0	76.0	36.0
R	533932	4513240	135.0	80.0	
R	533917	4513253	132.0	74.0	24.9
R	533904	4513264	126.0	89.0	
R	533887	4513279	120.0	78.0	34.0
R	533873	4513292	114.0	84.0	
R	533859	4513306	105.0	68.0	38.0
R	533846	4513317	96.0	72.0	
R	533833	4513329	94.0	70.0	34.0
R	533812	4513339	88.0	72.0	
R	533794	4513346	88.0	77.0	39.0
R	533770	4513352	88.0	64.0	
R	533748	4513363	86.0	76.0	38.0
R	533735	4513386	86.0	64.0	
R	533727	4513408	99.0	58.0	29.4
R	533718	4513434	111.0	54.0	
R	533711	4513460	120.0	60.0	29.1
R	533703	4513484	114.0	66.0	
R	533715	4513506	117.0	108.0	24.6
R	533729	4513517	108.0	114.0	
R	533746	4513530	108.0	62.0	36.0
R	533764	4513541	108.0	64.0	
R	533779	4513554	105.0	66.0	31.0
R	533794	4513571	114.0	68.0	
R	533805	4513586	114.0	62.0	24.0
R	533828	4513592	123.0	73.0	
R	533850	4513593	120.0	70.0	26.1
R	533873	4513595	123.0	79.0	
R	533896	4513596	126.0	66.0	32.0
R	533913	4513594	126.0	71.0	
R	533918	4513575	126.0	66.0	22.2
R	533923	4513559	135.0	44.0	
R	533935	4513545	138.0	62.0	18.3
R	533950	4513536	123.0	66.0	
R	533968	4513526	117.0	75.0	33.0
R	533988	4513517	102.0	68.0	
R	534006	4513506	84.0	64.0	25.2
R	534021	4513497	72.0	63.0	
R	534036	4513489	63.0	55.0	27.9
R	534051	4513480	56.0	50.0	
R	534067	4513471	49.0	46.0	28.2
R	534083	4513463	42.0	48.0	
R	534102	4513451	44.0	46.0	36.0
R	534121	4513440	49.0	52.0	
R	534137	4513431	54.0	54.0	33.0
R	534152	4513423	60.0	64.0	
R	534167	4513415	70.0	68.0	42.0
R	534181	4513407	86.0	83.0	
R	534196	4513398	108.0	84.0	46.0
R	534209	4513390	126.0	82.0	
R	534227	4513383	120.0	72.0	
S	533818	4513190	68.0	65.0	41.0

S	533834	4513202	77.0	64.0	
S	533848	4513215	86.0	66.0	34.0
S	533861	4513231	105.0	75.0	
S	533878	4513243	114.0	76.0	34.0
S	533892	4513256	123.0	84.0	
S	533907	4513276	138.0	93.0	32.0
S	533920	4513288	141.0	58.0	
S	533935	4513300	150.0	86.0	24.6
S	533949	4513313	147.0	67.0	
S	533967	4513327	144.0	86.0	31.0
S	533982	4513342	135.0	72.0	
S	533999	4513353	132.0	76.0	
T	533121	4513088	25.8		18.0
T	533147	4513118	28.2	34.0	16.2
T	533134	4513157	36.0	44.0	15.9
T	533176	4513181	37.0	32.0	11.4
T	533210	4513203	36.0	42.0	10.8
T	533241	4513261	23.1	26.1	12.9
T	533241	4513298	20.4	24.0	19.5
T	533254	4513342	32.0	20.7	13.2
T	533307	4513341	42.0	17.4	18.9
T	533344	4513360	64.0	20.7	11.4
T	533386	4513361	94.0	23.1	1.7
T	533418	4513391	92.0	28.2	20.4
T	533442	4513421	76.0	18.6	32.0
U	533458	4513411	74.0	40.0	
U	533481	4513379	76.0	46.0	36.0
U	533502	4513345	82.0	40.0	22.8
U	533523	4513311	77.0	61.0	34.0
U	533532	4513271	59.0	70.0	24.6
U	533545	4513233	56.0	44.0	21.6
U	533563	4513196	47.0	42.0	24.9
U	533575	4513159	36.0	38.0	24.0
U	533585	4513120	33.0	34.0	23.7
U	533593	4513079	37.0	32.0	22.8
U	533600	4513040	48.0	33.0	13.8
U	533602	4513001	52.0	38.0	13.8
U	533593	4512961	45.0	34.0	10.2
U	533592	4512924	38.0	32.0	16.8
U	533593	4512882	33.0	27.0	13.8
U	533584	4512842	23.7	22.8	13.5
U	533572	4512803	21.6	16.5	
V	532936	4513791	40.0	20.1	20.4
V	532959	4513756	54.0	7.0	14.1
V	532992	4513735	32.0	32.0	16.2
V	532991	4513670	32.0	20.4	22.8
V	533001	4513634	29.4	18.6	14.1
V	533023	4513600	40.0	15.0	13.8
V	533047	4513567	43.0	18.0	13.5
V	533109	4513534	42.0	26.1	6.6
V	533142	4513518	39.0	18.9	9.6
V	533172	4513493	35.0	15.0	9.3
V	533204	4513484	38.0	12.3	7.0
V	533248	4513534	27.6	15.9	15.0
V	533247	4513492	27.9	23.4	15.6
V	533285	4513497	42.0	24.6	15.0
V	533289	4513461	54.0	37.0	11.4
V	533330	4513453	74.0	40.0	18.0
V	533369	4513458	114.0	46.0	8.2
V	533409	4513475	114.0	50.0	17.4
V	533421	4513505	105.0	47.0	14.1
V	533449	4513537	78.0	56.0	30.0
V	533498	4513540	96.0	50.0	25.8
V	533539	4513541	114.0	46.0	19.2
V	533577	4513537	120.0	46.0	19.8
V	533615	4513526	126.0	57.0	24.9
V	533657	4513522	126.0	38.0	10.8
V	533693	4513513	111.0	70.0	19.2
W	532944	4513607	26.4	24.6	14.1
W	532974	4513625	28.2	25.2	16.2
W	533012	4513639	24.6	24.0	17.1
W	533038	4513668	33.0	15.6	13.8



W	533069	4513696	34.0	23.1	16.2
W	533098	4513724	36.0	25.5	14.7
W	533130	4513745	39.0	24.6	14.4
W	533167	4513737	42.0	22.2	18.0
W	533207	4513742	38.0	22.2	15.6
W	533244	4513753	42.0	27.0	12.0
W	533282	4513769	42.0	31.0	15.0
W	533317	4513775	50.0	35.0	23.1
W	533362	4513774	72.0	35.0	9.6
W	533401	4513775	96.0	42.0	11.4
X	532846	4514014	10.5	14.4	12.9
X	532887	4514008	10.5	14.1	12.3
X	532923	4514008	10.2	12.6	13.2
X	532958	4514005	11.1	12.6	10.2
X	533000	4514004	7.7	12.0	11.4
X	533039	4513994	8.0	10.8	12.3
X	533058	4513957	8.0	12.0	12.9
X	533092	4513936	9.2	14.4	
Y	532744	4513763	22.2	21.0	18.6
Y	532769	4513729	24.6	21.6	15.6
Y	532789	4513697	25.5	20.4	14.4
Y	532817	4513662	24.6	26.4	19.5
Y	532837	4513631	26.4	25.8	19.2
Y	532856	4513593	34.0	22.2	15.3
Y	532869	4513560	36.0	17.7	12.6
Y	532878	4513519	32.0	23.4	20.7

### Anexo 5.1 – Localização, tipo e profundidades dos pontos de amostragem hidroquímica

Ponto de amostragem	Data	Coordenadas (UTM Datum Europeu 1950)		Tipo	Profundidade (m)	Profundidade do nível hidrostático (m)
		X	Y			
1	15-05-2006	534968	4512306	Ponta filtrante	11.0	a
2	15-05-2006	535052	4512294	Ponta filtrante	6.0	a
3	15-05-2006	535055	4512289	Ponta filtrante	7.5	a
4	15-05-2006	534922	4512952	Ponta filtrante	6.0	a
5	15-05-2006	534267	4513238	Furo	25.0	a
6	15-05-2006	535159	4513456	Ponta filtrante	12.8	1.23
7	15-05-2006	535137	4513498	Ponta filtrante	12.9	1.87
8	15-05-2006	534956	4513439	Ponta filtrante	12.3	0.9
9	15-05-2006	534654	4513278	Ponta filtrante	7.9	0.7
10	16-05-2006	535629	4514105	Piezómetro ERASE (10)	7.8	1.29
11	16-05-2006	534262	4513538	Ponta filtrante	10.1	1.85
12	16-05-2006	534046	4513463	Ponta filtrante	8.9	1.48
13	16-05-2006	533974	4512893	Ponta filtrante	9.1	2.38
14	16-05-2006	534316	4512826	Ponta filtrante	10.9	2.2
15	16-05-2006	534494	4513027	Ponta filtrante	7.0	a
16	17-05-2006	535307	4513025	Furo	17.0	a
17	17-05-2006	535275	4513405	Ponta filtrante	13.0	1.35
18	17-05-2006	535112	4512784	Ponta filtrante	11.5	a
19	17-05-2006	534529	4512400	Ponta filtrante	6.0	a
20	17-05-2006	533178	4511979	Furo	a	a
21	17-05-2006	534535	4513495	Piezómetro ERASE (25)	8.6	2.57
22	17-05-2006	534275	4514697	Sonda tapada	8.0	a
23	17-05-2006	534414	4512595	Ponta filtrante	7.0	a
24	17-05-2006	535274	4512170	Furo	5.0	a
25	17-05-2006	535387	4512634	Ponta filtrante	8.0	a
26	18-05-2006	536344	4514644	Piezómetro ERASE (2)	8.0	1.74
27	18-05-2006	536420	4513706	Piezómetro ERASE (4)	8.0	1.95
28	18-05-2006	534955	4514532	Piezómetro ERASE (23)	8.0	2.57
29	18-05-2006	535098	4514925	Piezómetro ERASE (11)	7.9	1.65
31	18-05-2006	532975	4513278	Lagoa de Veiros	-	-
32	19-05-2006	535406	4511972	Furo	a	a
33	19-05-2006	535717	4513287	Furo	12.0	a
34	19-05-2006	535206	4511138	Esteiro de Estarreja	-	-
35	19-05-2006	533984	4512060	Furo	9.0	a

a - não foi possível determinar

**Anexo 5.2 – Procedimento de amostragem e conservação de água subterrânea para análise de compostos orgânicos indicado pelo Instituto do Ambiente**

Compostos a analisar	Recipiente	Natureza do recipiente	Tempo máximo (colheita/análise)	Técnicas de conservação	Observações
Anilina, Dicloronitrobenzeno, Clorofenóis	1L vidro escuro	V. escuro 1000 mL, com rolha de teflon, vidro, ou revestida a folha de alumínio	7 dias (até extracção) e 30 dias (após extracção)	Refrigeração no escuro	Passar o frasco três vezes pela amostra. No caso de ter muita matéria em suspensão, passar uma vez
Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's): Cloreto de Vinilo, Benzeno, Monoclorobenzeno, Diclorobenzeno, Triclorobenzeno, Tetracloro de carbono, PCE, TCE	Fornecidos pelo IA	"Vials" de 40 mL com septo de teflon e silicone	5 dias	Refrigeração no escuro	Encher o "vial" completamente sem bolhas de ar
PAH's: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	1L vidro escuro	V. escuro 1000 mL, com rolha de teflon, vidro, ou revestida a folha de alumínio	7 dias (até extracção) e 30 dias (após extracção)	Refrigeração no escuro	Passar o frasco três vezes pela amostra. No caso de ter muita matéria em suspensão, passar uma vez
Pesticidas (14 herbicidas e insecticidas)	1L vidro escuro	V. escuro 1000 mL, com rolha de teflon, vidro, ou revestida a folha de alumínio	7 dias (até extracção) e 30 dias (após extracção)	Refrigeração no escuro	Passar o frasco três vezes pela amostra. No caso de ter muita matéria em suspensão, passar uma vez
TOC – Carbono orgânico total	50 ou 100 mL vidro escuro	V. escuro 50 mL com rolha de teflon, ou de vidro, ou revestida a folha de alumínio	28 dias	Acidificação a pH<2 com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ultra puro	Passar o frasco três vezes pela amostra. No caso de ter muita matéria em suspensão, passar uma vez

### Anexo 5.3 – Compostos orgânicos analisados discriminados por tipo de composto

Composto	Tipo de composto
2,4,5-triclorofenol	Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (SVOC's)
2,4,6-triclorofenol	
2,4-diclorofenol	
2,4-dicloronitrobenzeno	
2,5-dicloronitrobenzeno	
2-clorofenol	
2-clorotolueno	
3,4-dicloroanilina	
3,5-dicloronitrobenzeno	
3-clorofenol + 4-clorofenol	
4-cloro-3-metilfenol	
4-clorotolueno	
acenafteno	
acenaftileno	
anilina	
1,1,1,2-tetracloroetano	Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's)
1,1,1-tricloroetano	
1,2,3-triclorobenzeno	
1,2,4-triclorobenzeno	
1,2,4-trimetilbenzeno	
1,2-dibromoetano	
1,2-diclorobenzeno	
1,2-dicloroetano	
1,2-dicloropropano	
1,3,5-trimetilbenzeno	
1,3-diclorobenzeno	
1,3-dicloropropeno	
1,4-clorobenzeno	
benzeno	
bromobenzeno	
bromodiclorometano	
bromoformio	
cloreto de vinilo	
clorobenzeno	
clorofórmio	
dibromoclorometano	
Diclorometano	
etilbenzeno	
isopropilbenzeno	
MTBE	
tetracloro de carbono	
tetracloroetileno	
tolueno	
tricloroetileno	
xilenos	
antraceno	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's)
benzo(a)antraceno	
benzo(a)pireno	
benzo(b)fluoranteno	
benzo(g,h,i)perileno	

benzo(k)fluoranteno  
criseno  
dibenzo(a,h)antraceno  
fenantreno  
fluoranteno  
fluoreno  
indeno(1,2,3-c,d)pireno  
naftaleno  
pireno

---

alacoloro	
atrazina	
Clorfenvinfos (E+Z)	
desetilatrazina	
endossulfão I	
endossulfão II	Pesticidas
lindano	
metolacoloro	
Molinato	
paratião-etilo	
simazina	
terbutilazina	

---

## Anexo 5.4 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de elementos e compostos inorgânicos nas amostras de água recolhidas neste trabalho

Elemento:	T	pH	Eh	CE	O <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Br	Ca	Cd	Ce	Cl	Co
Unidades:	°C		mV	µS/cm	mg/L	mg/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	mg/L	ug/L	ug/L	ug/L	mg/L	ug/L
Limite de detecção:							0.2	2	0.03	0.002	3	0.1	0.1	0.3	0.03	700	0.01	0.001	0.03	0.005
Método analítico:							ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	IC	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	IC	ICP-MS
1	17.4	5.52	307	764	0.00	37.9	< 0.2	58	0.77	0.004	156	20.5	0.1	< 0.3	0.31	42700	1.89	1.72	81.2	9.31
2	15.7	5.56	322	763	0.00	33.4	< 0.2	75	0.06	0.004	188	46.1	< 0.1	< 0.3	0.28	48100	0.87	2.54	92.4	6.22
3	17.3	5.26	317	1510	0.00	17.8	< 0.2	97	< 0.03	0.006	103	45.3	< 0.1	< 0.3	0.373	78300	2.25	2.4	286	13.3
4	16.4	4.61	345	1047	0.00	0.0	< 0.2	4800	< 0.03	0.003	55	30.8	0.4	< 0.3	0.4	54600	2.18	8.76	167	18.1
5	18.4	6.23	239	835	0.00	44.0	< 0.2	118	0.5	0.003	22	6.7	0.2	< 0.3	0.157	10800	3.81	0.658	176	10.7
6	15.7	6.28	263	11750	0.00	118.3	< 0.2	371	< 0.03	< 0.002	33	167	< 0.1	< 0.3	1.5	52000	3.27	5.39	3800	24.2
7	16.5	5.34	304	12510	4.45	24.3	< 0.2	1150	1040	< 0.002	18	212	0.3	< 0.3	1.93	63500	37.2	5.24	3900	48
8	17.7	4.85	189	11500	8.01	0.0	< 0.2	5000	7380	0.004	< 3	50.3	1.2	< 0.3	0.8	159000	0.61	19.4	3770	50.7
9	16.3	5.42	164	2820	5.75	11.9	< 0.2	145	732	0.003	< 3	36.1	< 0.1	< 0.3	0.468	120000	0.25	6.74	657	7.35
10	23.2	10.1	231	15500	7.24	410.9	< 0.2	1720	9730	0.006	18	27.1	< 0.1	4.5	4.3	12800	0.36	1.64	4670	0.751
11	16.2	4.47	361	26800	2.61	0.0	< 0.2	25800	< 0.03	0.002	34	41.5	5.9	< 0.3	2.3	278000	92.8	126	14840	208
12	15.7	5.2	179	7610	4.76	154.8	< 0.2	4700	1.16	< 0.002	< 3	86.8	1.1	< 0.3	0.4	74700	0.29	27.3	2370	46.8
13	16.5	4.83	255	2980	8.69	0.0	< 0.2	6400	1.14	< 0.002	27	115	2.2	< 0.3	0.867	92800	0.65	55.4	669	24.4
14	17.8	4.7	193	9270	4.41	0.0	< 0.2	9800	387	< 0.002	11	27.1	2.8	< 0.3	0.6	280000	0.33	59.9	2200	17.8
15	15.6	5.14	177	5030	0.00	5.4	< 0.2	950	184	< 0.002	22	15.8	0.5	< 0.3	0.693	138000	0.13	31.7	1190	28.3
16	15.6	5.79	220	1418	0.00	40.6	< 0.2	25	778	< 0.002	39	45	< 0.1	< 0.3	0.5	54100	1.07	0.185	352	2.01
17	16.7	5.67	228	3700	0.00	40.7	< 0.2	236	0.33	< 0.002	31	37.8	0.1	< 0.3	1.28	42000	4.32	3.48	1090	11.3
18	17.6	5.44	216	3550	0.00	28.2	< 0.2	104	703	< 0.002	31	55.9	0.2	< 0.3	0.653	68700	2.26	4.24	984	10.9
19	16.6	4.6	208	779	0.00	0.0	< 0.2	4800	0.5	< 0.002	74	22.2	0.5	< 0.3	0.3	60200	0.42	10.1	117	0.783
20	18.3	4.6	213	1157	0.00	0.0	< 0.2	5100	< 0.03	< 0.002	45	44.6	1.7	< 0.3	0.4	52200	2.92	10.5	284	41
21	15.6	5.08	85	490	1.33	4.4	< 0.2	1700	10.9	0.015	5	85.4	0.2	< 0.3	0.28	39600	0.02	2.56	147	1.23
22	15.4	4.56	270	49.5	3.56	0.0	< 0.2	1400	0.12	< 0.002	6	13.9	0.4	< 0.3	0.07	1100	0.02	1.61	8.47	0.125
23	16.5	4.58	260	935	0.00	0.0	< 0.2	6900	< 0.03	< 0.002	107	23.7	1.3	< 0.3	0.4	47400	2.08	17.6	131	16.4
24	15.2	5.6	216	504	0.00	27.2	< 0.2	58	0.5	< 0.002	75	30.4	0.1	< 0.3	0.36	51600	0.06	1.63	54.9	0.277
25	16.2	5.97	278	535	0.00	5.1	< 0.2	30	0.29	< 0.002	163	27.3	< 0.1	< 0.3	0.28	44200	0.03	0.744	53.4	0.219
26	24.8	6.27	290	268	5.44	44.0	< 0.2	365	2.12	< 0.002	47	20.4	< 0.1	< 0.3	0.16	14300	0.08	0.885	31	0.458
27	19.7	5.26	331	203	5.53	9.5	< 0.2	77	0.81	< 0.002	14	40	< 0.1	< 0.3	0.16	10400	0.07	0.493	31.4	0.67
28	19.2	5.4	327	295	2.43	17.2	< 0.2	108	0.22	< 0.002	19	45.8	< 0.1	< 0.3	0.23	19300	0.2	0.58	48.4	0.116
29	19.7	4.4	359	1850	6.63	0.0	< 0.2	34900	250	< 0.002	71	17.6	2.9	< 0.3	0.323	120000	524	22.6	34.8	364
31	28.1	6.83	226	2230	6.16	19.2	< 0.2	61	22.7	0.003	19	38.1	< 0.1	< 0.3	0.56	26500	0.13	0.282	521	8.68
32	19.2	5.63	323	536	0.00	28.2	< 0.2	36	0.03	< 0.002	98	29.2	< 0.1	< 0.3	0.3	44900	0.19	1.32	48.5	0.652
33	15.5	4.75	337	300	0.00	0.0	< 0.2	1230	0.15	< 0.002	30	48.5	0.3	< 0.3	0.41	20500	0.19	4.01	36.9	2.31
34	20.5	6.86	309	833	6.57	39.5	< 0.2	43	24.2	< 0.002	50	16.8	< 0.1	< 0.3	0.338	14000	0.38	0.063	190	0.746
35	15.6	5.21	335	556	0.00	7.1	< 0.2	81	0.39	< 0.002	84	31.8	0.2	< 0.3	0.4	44900	0.1	2.23	89.3	0.175

Elemento:	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	F	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	I	In	K	La	Li	Lu
Unidades:	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	mg/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
Limite de detecção:	0.5	0.001	0.2	0.001	0.001	0.001	0.01	10	0.01	0.001	0.01	0.001	0.2	0.001	1	0.001	30	0.001	1	0.001
Método analítico:	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	IC	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
1	< 0.5	1.16	1.4	0.24	0.157	0.072	< 0.03	860	0.02	0.29	0.02	0.004	0.014	0.05	87	< 0.001	17700	0.67	1	0.024
2	< 0.5	0.61	2.6	0.216	0.125	0.058	< 0.03	< 10	0.02	0.262	0.02	0.005	0.009	0.043	76	< 0.001	16300	1.2	< 1	0.016
3	< 0.5	0.848	3.3	0.176	0.109	0.075	< 0.05	< 10	0.02	0.257	0.03	0.007	0.017	0.034	64	< 0.001	9850	0.676	< 1	0.016
4	< 0.5	1.04	6.6	0.467	0.223	0.139	< 0.04	20	0.05	0.638	0.03	0.013	0.012	0.083	79	< 0.001	4490	5.85	2	0.02
5	< 0.5	0.157	13.6	0.073	0.052	0.016	0.1	8330	0.01	0.084	0.02	0.002	<0.006	0.017	22	< 0.001	2360	0.372	23	0.01
6	< 0.5	6.1	78.1	0.75	0.364	0.199	< 0.6	24000	0.11	0.811	0.07	0.116	0.073	0.175	354	0.002	19500	1.76	< 1	0.052
7	< 0.5	2.04	59.6	0.57	0.336	0.177	< 0.6	3640	0.08	0.693	0.11	0.038	0.12	0.133	82	0.006	19000	2.3	7	0.055
8	< 0.5	4.92	75.2	1.44	0.806	0.365	< 0.6	23000	0.14	1.89	0.28	0.047	<0.006	0.33	66	0.021	27000	11.6	12	0.122
9	3.4	1.77	8	0.445	0.244	0.134	< 0.1	9050	0.06	0.667	0.36	0.007	0.008	0.088	40	0.002	5150	6.04	< 1	0.033
10	< 0.5	0.28	250	0.256	0.11	0.082	< 0.7	1130	1.73	0.254	0.23	0.172	659	0.083	88	0.041	37000	0.679	< 1	0.014
11	< 0.5	20.7	2000	11.6	6.43	2.77	< 1	26000	0.71	14.9	0.31	0.179	0.026	2.33	45	0.032	97000	74.1	21	0.842
12	< 0.5	7.14	33.7	2.57	1.52	0.627	< 0.4	9750	0.2	3.07	0.31	0.038	0.013	0.504	82	0.003	28000	13.8	5	0.231
13	6	6.07	9.1	8.57	5.25	2.07	< 0.1	1140	0.46	8.79	0.21	0.105	0.038	1.73	106	< 0.001	13600	25.9	8	0.788
14	< 0.5	22.9	23.7	5.86	3.29	1.48	< 0.4	31000	0.43	6.99	0.41	0.108	0.009	1.16	91	0.002	29000	27.5	7	0.452
15	0.9	10.5	13	1.81	0.919	0.415	< 0.2	15000	0.2	2.36	0.3	0.04	0.024	0.338	22	0.003	14400	47.3	1	0.103
16	5.6	0.106	14.7	0.035	0.018	0.012	< 0.06	110	0.02	0.04	0.03	0.002	0.021	0.006	139	0.004	8340	0.065	< 1	0.004
17	< 0.5	2.07	13	0.422	0.28	0.102	< 0.2	530	0.06	0.475	0.05	0.009	0.1	0.09	349	0.002	9750	1.62	1	0.053
18	0.9	2.95	8.5	0.367	0.23	0.101	< 0.2	7310	0.05	0.471	0.03	0.007	0.026	0.074	176	0.007	9430	2.27	2	0.042
19	< 0.5	1.89	0.3	1.07	0.623	0.36	< 0.03	30	0.08	1.55	0.04	0.017	0.014	0.21	125	< 0.001	8360	5.64	< 1	0.083
20	< 0.5	1.12	2.6	1.19	0.664	0.282	0.1	< 10	0.08	1.29	0.03	0.018	0.014	0.228	81	< 0.001	4570	6.76	4	0.081
21	< 0.5	0.602	< 0.2	0.131	0.071	0.046	< 0.03	2830	0.02	0.209	0.2	0.004	0.028	0.026	33	0.002	7400	1.16	1	0.008
22	0.7	0.011	0.3	0.272	0.152	0.089	0.04	< 10	0.02	0.297	0.01	0.004	<0.006	0.05	10	< 0.001	290	1.42	< 1	0.027
23	< 0.5	3.41	2.7	1.96	1.16	0.489	0.2	< 10	0.12	2.25	0.06	0.027	<0.006	0.4	122	< 0.001	13800	7.91	3	0.154
24	< 0.5	0.158	1.1	0.13	0.08	0.037	< 0.02	490	0.01	0.171	< 0.01	0.003	<0.006	0.027	86	0.001	10900	0.775	< 1	0.011
25	< 0.5	0.424	27.7	0.063	0.044	0.02	< 0.02	< 10	< 0.01	0.089	0.01	0.003	<0.006	0.015	43	< 0.001	3140	0.267	< 1	0.007
26	1	0.09	15.5	0.13	0.064	0.041	< 0.01	1300	0.16	0.139	0.02	0.014	0.019	0.023	36	0.003	3090	0.304	< 1	0.009
27	< 0.5	0.169	10.2	0.222	0.124	0.096	< 0.01	1060	0.02	0.319	0.01	0.005	0.017	0.04	78	< 0.001	2490	0.657	3	0.019
28	< 0.5	0.054	1.1	0.077	0.047	0.03	< 0.01	120	< 0.01	0.103	0.02	< 0.001	0.025	0.014	73	< 0.001	3160	0.346	< 1	0.009
29	7.8	2.59	21000	3.3	1.66	0.961	0.7	167000	0.28	3.73	0.29	0.075	0.011	0.588	45	0.002	9890	7.39	121	0.237
31	< 0.5	0.867	22.7	0.028	0.018	0.007	< 0.07	2860	0.01	0.031	0.05	0.002	0.014	0.007	221	< 0.001	6630	0.156	5	0.003
32	< 0.5	0.557	1	0.108	0.07	0.029	< 0.02	450	0.01	0.131	0.01	0.002	0.013	0.021	95	0.001	9750	0.68	< 1	0.011
33	< 0.5	0.133	0.8	0.242	0.12	0.084	< 0.01	70	0.02	0.315	0.02	0.004	0.014	0.044	303	0.001	8910	2.7	2	0.014
34	< 0.5	0.124	5.3	0.012	0.008	0.004	< 0.03	220	0.04	0.015	0.01	< 0.001	0.007	0.003	69	< 0.001	5820	0.037	2	0.002
35	< 0.5	0.286	2.5	0.341	0.229	0.101	< 0.02	< 10	0.02	0.461	0.02	0.005	0.016	0.079	150	< 0.001	3470	2.63	1	0.032

Elemento:	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	NO <sub>2</sub> _N	NO <sub>3</sub> _N	Os	Pb	Pd	PO <sub>4</sub> _P	Pr	Pt	Rb	Re	Ru	Sb	Sc
Unidades:	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	mg/L	mg/L	ug/L	ug/L	ug/L	mg/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
Limite de detecção:	1	0.1	0.1	5	0.005	0.001	0.3	0.01	0.01	0.002	0.01	0.01	0.02	0.001	0.3	0.005	0.001	0.01	0.01	1
Método analítico:	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	IC	IC	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	IC	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
1	6730	367	< 0.1	66300	< 0.005	1.22	6.6	< 0.03	5.64	< 0.002	0.44	0.03	< 0.06	0.263	< 0.3	23.4	0.015	< 0.01	0.27	1
2	6880	150	< 0.1	67500	< 0.005	1.21	3.3	< 0.03	5.38	< 0.002	1.31	0.04	< 0.05	0.303	< 0.3	16.5	0.008	< 0.01	0.24	1
3	6730	250	< 0.1	201000	< 0.005	1.41	6	< 0.05	8.02	< 0.002	0.56	0.11	0.73	0.329	< 0.3	17	0.015	< 0.01	0.2	1
4	4840	226	< 0.1	139000	< 0.005	2.48	17.4	< 0.04	2.1	< 0.002	2.7	0.08	0.78	0.749	< 0.3	14	0.019	< 0.01	0.08	1
5	3250	131	< 0.1	138000	< 0.005	0.308	19.7	< 0.03	< 0.03	< 0.002	0.38	0.13	< 0.05	0.075	< 0.3	4.93	0.001	< 0.01	0.02	5
6	10300	405	6.7	2670000	0.077	3.32	192	< 0.6	0.9	< 0.002	0.6	1.22	< 1	0.692	< 0.3	46.9	0.012	0.2	13.9	4
7	5710	258	< 0.1	2830000	0.018	3.32	103	< 0.6	1	< 0.002	2.06	1.71	< 1	0.744	< 0.3	26.2	0.016	0.15	4.57	3
8	9200	454	0.3	3420000	0.047	8.72	190	< 0.6	< 0.6	< 0.002	0.09	3.26	< 1	2.2	< 0.3	66.1	0.011	0.22	0.33	3
9	2100	75.3	< 0.1	354000	0.006	3.32	21	< 0.1	< 0.1	< 0.002	0.05	0.91	< 0.2	0.927	< 0.3	16.5	< 0.001	< 0.01	0.04	1
10	55	4	5.7	3510000	0.31	0.994	120	2	6	< 0.002	17.1	2.56	< 1	0.208	< 0.3	52.8	0.015	0.41	200	6
11	35000	1850	< 0.1	10600000	0.046	61	497	< 1	47	< 0.002	59.9	2.58	< 3	15.9	< 0.3	156	0.043	1.38	0.45	4
12	7160	372	< 0.1	1590000	0.01	13.3	86	< 0.4	15	< 0.002	0.12	1.13	< 0.7	3.4	< 0.3	73.6	0.015	0.12	0.15	2
13	10200	497	< 0.1	408000	0.005	37.9	25.9	< 0.1	10	< 0.002	2.39	0.21	2.5	9.25	< 0.3	98.7	0.005	0.01	0.06	3
14	17000	718	0.1	1570000	0.029	30.3	239	< 0.4	9	< 0.002	0.29	0.9	< 0.9	7.54	< 0.3	102	0.022	0.05	0.17	3
15	4510	264	< 0.1	833000	0.01	10.7	110	< 0.2	2	< 0.002	0.39	0.53	0.9	3.2	< 0.3	39.1	0.008	0.01	0.08	2
16	4280	161	0.9	2490000	< 0.005	0.189	7.3	< 0.06	3.4	< 0.002	1.52	0.16	< 0.1	0.03	< 0.3	13.2	0.032	< 0.01	11.9	1
17	6470	543	0.2	755000	0.02	2.18	32	0.6	0.4	< 0.002	0.94	0.72	< 0.4	0.48	< 0.3	40.6	0.013	0.01	0.21	1
18	9960	672	0.5	583000	0.005	2.11	15.3	< 0.2	< 0.2	< 0.002	0.96	0.43	0.5	0.514	< 0.3	63.3	0.057	< 0.01	0.64	1
19	6480	270	< 0.1	100000	< 0.005	6.75	5	< 0.03	8.22	< 0.002	0.8	0.04	< 0.07	1.75	< 0.3	62.8	0.015	< 0.01	0.07	1
20	4680	427	< 0.1	210000	< 0.005	4.98	12.1	< 0.05	4.2	< 0.002	0.92	0.13	< 0.09	1.36	< 0.3	31	0.006	< 0.01	0.04	1
21	5030	3.6	< 0.1	44700	< 0.005	0.939	1.6	< 0.03	< 0.03	< 0.002	0.26	0.1	< 0.05	0.272	< 0.3	6.04	< 0.001	< 0.01	0.07	< 1
22	694	8.8	< 0.1	6090	< 0.005	1.25	1	< 0.01	0.79	< 0.002	0.14	< 0.01	< 0.02	0.304	< 0.3	1.08	< 0.001	< 0.01	0.02	< 1
23	5420	120	< 0.1	124000	< 0.005	9.74	26.2	< 0.04	17.1	< 0.002	1.15	0.04	0.7	2.61	< 0.3	47.3	0.011	< 0.01	0.04	2
24	10600	122	< 0.1	34300	< 0.005	0.768	1	< 0.02	6.66	< 0.002	0.25	< 0.01	< 0.04	0.197	< 0.3	12.9	0.012	< 0.01	0.1	< 1
25	7800	28	0.2	36700	< 0.005	0.44	0.4	< 0.02	16.1	< 0.002	1.36	< 0.01	< 0.04	0.107	< 0.3	31.7	0.004	< 0.01	0.18	< 1
26	5770	46.9	< 0.1	26200	0.008	0.496	11.8	< 0.01	0.86	< 0.002	3.83	< 0.01	< 0.02	0.117	< 0.3	5.02	0.001	< 0.01	0.17	1
27	2920	53.2	0.2	19000	< 0.005	1.42	4.8	< 0.01	0.95	< 0.002	2.33	< 0.01	< 0.02	0.283	< 0.3	6.51	0.001	< 0.01	0.04	< 1
28	1700	12.9	< 0.1	34600	< 0.005	0.474	0.6	< 0.01	1.85	< 0.002	1.36	0.01	< 0.02	0.099	< 0.3	8.95	0.003	< 0.01	0.04	< 1
29	12600	1130	< 0.1	26200	0.018	13.4	384	< 0.09	< 0.09	< 0.002	37.7	0.93	< 0.2	3.01	< 0.3	35	0.12	0.05	0.61	11
31	3500	364	< 0.1	388000	< 0.005	0.121	86.7	< 0.07	< 0.07	< 0.002	0.97	0.32	< 0.1	0.033	< 0.3	35.2	0.009	< 0.01	0.15	1
32	8620	206	< 0.1	36600	< 0.005	0.646	2.6	< 0.02	2.05	< 0.002	1.04	0.02	< 0.04	0.157	< 0.3	22.7	0.016	< 0.01	0.08	< 1
33	3010	134	< 0.1	25600	< 0.005	1.47	7	< 0.01	0.07	< 0.002	0.61	0.01	0.19	0.395	< 0.3	18	0.006	< 0.01	0.05	< 1
34	4670	52	0.7	154000	< 0.005	0.041	8.5	< 0.03	5.32	< 0.002	0.39	0.11	0.43	0.01	< 0.3	8.63	0.002	< 0.01	0.27	1
35	6050	317	< 0.1	51600	< 0.005	2.27	1.2	< 0.02	8.28	< 0.002	0.44	0.02	< 0.04	0.579	< 0.3	16.5	0.002	< 0.01	0.02	1



Elemento:	Si	Sm	Sn	SO <sub>4</sub>	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
Unidades:	ug/L	ug/L	ug/L	mg/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
Limite de detecção:	200	0.001	0.1	0.03	0.04	0.001	0.001	0.1	0.001	0.1	0.001	0.001	0.001	0.1	0.02	0.003	0.001	0.5	0.01
Método analítico:	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	IC	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
1	8000	0.332	1	143	170	< 0.001	0.043	< 0.1	0.009	0.7	1.46	0.024	0.033	0.7	< 0.02	1.25	0.163	622	0.04
2	6800	0.273	6.8	132	193	< 0.001	0.042	< 0.1	0.007	0.7	0.21	0.016	0.043	< 0.1	< 0.02	1.59	0.108	199	0.04
3	7100	0.337	0.2	151	270	< 0.001	0.036	< 0.1	0.032	0.6	0.832	0.015	0.061	< 0.1	< 0.02	0.824	0.117	1130	0.13
4	6100	0.523	0.2	197	240	< 0.001	0.094	< 0.1	0.04	0.5	0.59	0.025	0.143	< 0.1	< 0.02	4.02	0.164	967	0.18
5	28400	0.063	2.3	37.3	65.1	< 0.001	0.013	< 0.1	0.008	3.6	0.331	0.008	0.035	< 0.1	0.16	0.786	0.057	3210	0.1
6	2600	0.928	1.9	787	281	0.016	0.139	0.2	1.31	3.8	3.21	0.049	3.47	1.2	0.28	2.45	0.354	1010	3.95
7	7700	0.837	0.5	487	280	0.016	0.101	0.1	0.239	2.6	7.36	0.049	0.182	< 0.1	< 0.02	2.77	0.355	9060	0.99
8	7500	1.9	0.2	906	1320	0.019	0.281	0.3	0.228	3.9	0.447	0.111	0.146	< 0.1	0.03	9.49	0.785	2250	0.88
9	3600	0.636	0.1	365	935	0.005	0.091	< 0.1	0.023	1.4	0.032	0.031	0.035	2.4	< 0.02	3.8	0.216	53.9	0.05
10	20900	0.331	3	385	38.1	0.028	0.045	0.3	0.389	51.5	0.171	0.016	5.39	9.3	1.75	0.93	0.095	69.5	5.04
11	6800	12.6	0.2	2130	2510	0.036	2.23	0.8	0.227	8.1	88.3	0.839	0.922	< 0.1	0.06	77.4	5.75	47100	0.9
12	4100	2.86	0.5	486	1000	0.013	0.471	0.2	0.063	1.5	6.75	0.215	0.121	2.2	< 0.02	16.3	1.56	7460	0.24
13	9500	9.27	7.1	372	1030	0.019	1.48	0.1	0.029	2.6	0.682	0.749	0.149	2.2	0.04	43.8	5.67	1300	0.12
14	7700	6.76	0.8	1940	2820	0.018	1.13	0.3	0.327	5.1	0.133	0.443	0.246	4.5	0.03	36.1	3.18	1140	1.42
15	7400	1.94	0.6	897	1440	0.008	0.337	< 0.1	0.153	2.6	0.031	0.113	0.149	2.9	< 0.02	14	0.709	830	0.52
16	4400	0.042	0.5	139	168	0.006	0.005	< 0.1	0.006	1.3	1.61	0.003	0.014	6.2	< 0.02	0.133	0.024	194	0.05
17	3600	0.494	0.2	238	139	0.006	0.072	< 0.1	0.035	2.2	2.19	0.041	0.086	1.7	< 0.02	2.61	0.33	1300	0.18
18	4100	0.473	< 0.1	206	458	0.007	0.068	< 0.1	0.012	1.1	1.14	0.033	0.057	1.6	< 0.02	3.05	0.252	360	0.05
19	5100	1.6	< 0.1	207	176	0.002	0.215	< 0.1	0.023	0.4	0.338	0.084	0.118	< 0.1	< 0.02	5.59	0.606	5.2	0.12
20	6700	1.2	1.6	142	350	0.002	0.212	< 0.1	0.011	0.5	0.204	0.09	0.122	< 0.1	< 0.02	7.71	0.597	5680	0.06
21	2800	0.186	< 0.1	59.9	800	< 0.001	0.028	< 0.1	0.011	0.3	0.024	0.009	0.047	< 0.1	< 0.02	0.786	0.057	10.8	0.04
22	3400	0.364	< 0.1	15.1	4.26	< 0.001	0.051	< 0.1	0.005	0.2	0.012	0.022	0.063	0.2	< 0.02	1.17	0.186	2.3	0.01
23	6300	2.21	< 0.1	198	152	0.003	0.364	< 0.1	0.018	0.6	1.47	0.16	0.185	< 0.1	< 0.02	11.9	1.14	714	0.11
24	5300	0.175	< 0.1	126	196	< 0.001	0.027	< 0.1	0.008	0.4	0.036	0.01	0.03	0.4	< 0.02	1.13	0.075	11	0.02
25	5300	0.089	< 0.1	60.6	157	< 0.001	0.013	< 0.1	0.017	0.4	0.07	0.005	0.044	0.4	< 0.02	0.511	0.041	35.6	0.05
26	2800	0.155	< 0.1	32.2	47.5	< 0.001	0.024	< 0.1	0.259	3.1	0.089	0.009	0.458	2.7	< 0.02	0.552	0.059	218	0.32
27	3400	0.386	< 0.1	23.1	37.4	< 0.001	0.046	< 0.1	0.004	0.4	0.08	0.017	0.021	0.2	< 0.02	1.3	0.123	239	0.01
28	3300	0.129	< 0.1	38.1	47.3	< 0.001	0.014	< 0.1	0.001	0.2	0.055	0.007	0.036	< 0.1	< 0.02	0.406	0.057	30.4	< 0.01
29	31900	3.64	0.2	1080	62.2	0.009	0.614	< 0.1	0.352	7	368	0.228	1.55	3.3	0.08	15.6	1.64	50000	1.14
31	5800	0.025	< 0.1	53.5	270	0.001	0.004	< 0.1	0.007	1	0.44	0.003	0.01	< 0.1	< 0.02	0.262	0.019	249	0.07
32	5000	0.131	< 0.1	138	153	< 0.001	0.02	< 0.1	0.007	0.3	0.033	0.009	0.052	< 0.1	< 0.02	0.851	0.065	405	0.03
33	2800	0.31	< 0.1	89.4	48.4	< 0.001	0.048	< 0.1	0.007	0.2	0.125	0.015	0.08	< 0.1	< 0.02	1.67	0.096	182	0.04
34	5900	0.012	1.1	30.9	54.3	< 0.001	0.002	< 0.1	0.002	1.7	0.065	0.001	0.069	< 0.1	0.03	0.091	0.009	93.7	0.03
35	6400	0.436	< 0.1	86.2	183	< 0.001	0.067	< 0.1	< 0.001	0.6	0.097	0.03	0.021	< 0.1	< 0.02	3.06	0.195	7.6	< 0.01

## Anexo 5.5 – Índices de saturação dos principais minerais para cada amostra, calculados com o software Phreeqc

Mineral	Fórmula química	Índices de saturação																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-2.83	-2.81	-3.21	-4.41	1.18	-0.13	-1.00	-2.25	-3.33	1.97	-2.73	-1.97	-2.59	-3.07	-2.53	-2.64	-1.91
Adulária	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-0.97	-0.97	-2.09	-3.46	1.84	0.17	-0.74	-1.94	-2.72	2.34	-2.36	-1.28	-1.62	-2.39	-1.85	-1.66	-1.36
Mica-K	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	7.19	7.49	5.19	3.39	12.70	11.90	8.29	5.50	5.27	8.41	3.82	8.22	6.38	4.35	5.67	6.69	8.33
Alunite	KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	3.95	4.26	3.05	4.34	3.83	7.87	6.16	5.76	4.03	-12.91	5.83	7.65	6.22	5.98	5.24	3.05	5.68
Basaluminite	Al <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub>	2.60	3.51	1.33	2.13	5.78	9.03	5.10	2.83	3.01	-12.10	1.55	6.58	4.16	2.10	3.09	2.83	5.60
Diasporo	AlO(OH)	2.49	2.64	2.05	1.83	3.85	4.27	2.92	2.13	2.40	1.46	1.50	3.15	2.41	1.78	2.16	2.59	3.25
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	1.30	1.45	0.86	0.64	2.65	3.08	1.73	0.93	1.22	0.23	0.30	1.97	1.22	0.59	0.98	1.40	2.06
Al(OH) <sub>3</sub> (a)	Al(OH) <sub>3</sub>	-1.46	-1.32	-1.91	-2.13	-0.11	0.30	-1.04	-1.82	-1.56	-2.47	-2.47	-0.81	-1.55	-2.17	-1.80	-1.38	-0.71
Boemite	AlO(OH)	0.72	0.85	0.28	0.05	2.08	2.48	1.14	0.36	0.62	-0.26	-0.28	1.37	0.63	0.02	0.38	0.80	1.48
CupricFerrite	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.73	0.22	-2.18	-4.92	10.12	10.69	3.62	-4.36	-1.15	15.86	1.36	-2.88	-3.18	-5.17	-2.87	1.45	1.44
CuprousFerrite	CuFeO <sub>2</sub>	7.42	5.56	4.47	2.81	12.21	11.87	7.83	4.95	7.09	12.70	6.36	5.87	5.13	4.50	6.00	8.17	7.67
Goetite	FeO(OH)	4.36	2.44	1.48	0.59	6.38	6.92	4.07	1.43	2.42	7.74	3.17	1.89	1.35	1.15	1.88	2.63	3.05
Jurbanite	AlOHSO <sub>4</sub>	-1.00	-0.86	-0.96	0.31	-1.69	-0.23	0.04	0.37	-0.55	-11.50	0.71	0.67	0.62	0.70	0.13	-1.40	-0.42
Fe(OH) <sub>3</sub> (a)	Fe(OH) <sub>3</sub>	-1.26	-3.11	-4.13	-4.98	0.73	1.37	-1.51	-4.19	-3.15	1.91	-2.40	-3.66	-4.23	-4.48	-3.67	-2.92	-2.54
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.68	6.85	4.93	3.15	14.74	15.80	10.12	4.84	6.81	17.49	8.32	5.74	4.67	4.28	5.72	7.22	8.07
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.57	2.50	0.02	-2.48	15.11	16.24	7.94	2.51	5.35	15.51	5.12	3.68	1.14	1.76	3.77	4.62	5.87
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	-2.87	-2.86	-3.25		-2.65	-1.94	-3.44		-3.19	1.02		-2.66			-3.88	-2.55	-2.88
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-6.30	-6.34	-7.31		-5.56	-4.35	-7.69		-7.91	0.04		-6.11			-9.02	-5.98	-6.33
Aragonite	CaCO <sub>3</sub>	-3.02	-3.01	-3.40		-2.80	-2.09	-3.59		-3.34	0.87		-2.81			-4.03	-2.70	-3.03
Siderite	FeCO <sub>3</sub>	-2.32	-4.60	-5.19		-0.53	-0.07	-2.47		-2.07	-6.85		-1.35			-2.59	-3.01	-2.55
Gesso	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-1.64	-1.62	-1.46	-1.47	-2.75	-1.44	-1.54	-0.97	-1.04	-2.47	-0.72	-1.36	-1.16	-0.38	-0.78	-1.64	-1.70
Barite	BaSO <sub>4</sub>	-0.05	0.31	0.22	0.19	-1.02	0.98	0.91	0.42	0.34	-0.26	0.42	0.63	0.83	0.41	0.14	0.23	0.18
Illite	K <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.25</sub> Al <sub>2.3</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.65	0.83	-1.00	-2.64	5.84	3.94	1.37	-0.93	-1.32	2.33	-2.28	0.94	-0.06	-1.81	-0.74	0.06	1.18
Caulinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	4.49	4.71	3.51	2.97	8.26	7.17	5.39	3.74	3.67	2.03	2.55	5.31	4.52	3.05	3.84	4.22	5.35
Montmorillonite-Ca	Ca <sub>0.165</sub> Al <sub>2.33</sub> Si <sub>3.67</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	2.67	2.85	1.41	0.46	7.94	5.38	3.65	1.62	1.27	1.04	0.15	3.16	2.61	0.80	1.80	2.12	3.25
Calcedónia	SiO <sub>2</sub>	0.10	0.05	0.05	-0.01	0.64	-0.35	0.11	0.09	-0.23	-0.06	0.12	-0.16	0.19	0.09	0.09	-0.14	-0.24
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	0.55	0.51	0.50	0.45	1.09	0.11	0.57	0.54	0.22	0.37	0.57	0.30	0.64	0.54	0.55	0.32	0.22
SiO <sub>2</sub> (a)	SiO <sub>2</sub>	-0.77	-0.82	-0.82	-0.88	-0.23	-1.22	-0.76	-0.78	-1.10	-0.91	-0.75	-1.03	-0.68	-0.77	-0.78	-1.01	-1.10

Mineral	Fórmula química	Índices de saturação																	
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	31	32	33	34	35	
Albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-2.92	-4.83	-3.99	-4.35	-6.74	-4.38	-3.41	-2.61	-2.24	-4.94	-4.19	-3.33	-0.83	-3.54	-6.02	-0.86	-4.10	
Adulária	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-2.28	-3.46	-3.24	-2.67	-5.61	-2.89	-1.44	-1.23	-0.83	-3.41	-2.82	-1.36	-0.29	-1.71	-4.02	0.11	-2.82	
Mica-K	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	5.77	3.34	3.95	6.35	0.83	4.12	6.97	8.00	10.81	4.42	5.78	5.38	8.98	6.61	2.77	9.71	4.14	
Alunite	KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	3.73	4.60	4.44	5.52	0.88	5.14	3.88	2.81	4.61	1.89	3.13	6.07	-0.32	3.48	3.72	0.14	2.05	
Basaluminite	Al <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub>	2.50	2.03	2.19	5.26	0.70	2.48	3.42	3.77	5.69	1.21	2.77	2.08	-0.85	2.25	1.72	1.39	1.05	
Díasporo	AlO(OH)	2.44	1.81	2.01	2.91	1.62	1.91	2.61	3.02	4.24	2.33	2.72	1.78	3.07	2.58	1.80	3.22	1.89	
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	1.24	0.62	0.81	1.73	0.44	0.72	1.43	1.83	3.01	1.13	1.51	0.58	1.82	1.37	0.62	2.01	0.70	
Al(OH) <sub>3</sub> (a)	Al(OH) <sub>3</sub>	-1.52	-2.15	-1.95	-1.05	-2.34	-2.05	-1.36	-0.94	0.32	-1.61	-1.23	-2.16	-0.84	-1.37	-2.16	-0.73	-2.08	
Boemite	AlO(OH)	0.67	0.03	0.24	1.13	-0.17	0.13	0.82	1.24	2.54	0.58	0.96	0.03	1.39	0.82	0.01	1.47	0.10	
CupricFerrite	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.34	-10.82	-11.30	-9.45	-10.04	-9.68	0.41	3.26	11.50	4.17	2.14	5.07	14.12	4.71	-3.72	13.32	-2.00	
CuprousFerrite	CuFeO <sub>2</sub>	7.66	1.51	1.50	3.31	0.98	1.69	7.32	8.40	11.96	7.70	6.26	9.17	14.05	7.54	3.14	12.25	4.26	
Goetite	FeO(OH)	3.37	-1.63	-2.24	-0.35	-1.32	-1.56	2.70	2.99	6.89	4.30	3.65	4.10	7.83	4.77	1.48	7.63	1.65	
Jurbanite	AlOHSO <sub>4</sub>	-0.90	0.32	0.22	0.04	-0.68	0.44	-0.96	-1.65	-1.79	-1.48	-1.16	1.04	-4.20	-1.26	-0.18	-3.80	-1.08	
Fe(OH) <sub>3</sub> (a)	Fe(OH) <sub>3</sub>	-2.25	-7.21	-7.89	-5.89	-6.86	-7.14	-2.84	-2.58	1.00	-1.40	-2.03	-1.60	1.83	-0.91	-4.06	1.91	-3.90	
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.71	-1.29	-2.51	1.27	-0.68	-1.15	7.35	7.94	15.78	10.57	9.28	10.18	17.69	11.53	4.92	17.25	5.26	
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7.25	-6.75	-8.67	-1.25	-6.90	-7.44	5.06	4.48	15.77	8.26	6.25	8.04	19.16	9.45	0.15	17.05	0.24	
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	-3.02			-4.34			-2.87	-3.25	-2.35	-4.18	-3.56		-1.98	-2.83		-1.92	-3.86	
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-6.62			-9.35			-6.22	-7.02	-4.75	-8.63	-7.90		-4.45	-6.11		-4.03	-8.38	
Aragonite	CaCO <sub>3</sub>	-3.17			-4.49			-3.03	-3.40	-2.49	-4.32	-3.71		-2.12	-2.98		-2.07	-4.01	
Siderite	FeCO <sub>3</sub>	-1.76			-3.23			-2.65	-4.94	-1.17	-2.91	-3.51		-0.74	-2.58		-1.84	-5.57	
Gesso	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-1.53	-1.41	-1.66	-2.00	-3.94	-1.53	-1.60	-1.93	-2.61	-2.84	-2.40	-0.74	-2.37	-1.62	-2.05	-2.73	-1.79	
Barite	BaSO <sub>4</sub>	0.29	0.07	0.18	0.31	-0.83	0.08	0.13	-0.18	-0.62	-0.33	-0.11	0.19	-0.43	0.07	0.28	-0.75	0.02	
Illite	K <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.25</sub> Al <sub>2.3</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-0.74	-2.80	-2.19	-0.64	-4.90	-2.15	0.39	1.36	3.21	-1.95	-0.95	-0.34	2.21	0.06	-3.56	2.90	-1.78	
Caulinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	3.80	2.76	3.33	4.49	2.08	3.16	4.45	5.24	6.82	3.34	4.10	4.20	4.99	4.18	2.27	5.56	3.15	
Montmorilonite-Ca	Ca <sub>0.165</sub> Al <sub>2.33</sub> Si <sub>3.67</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	1.47	0.11	0.92	1.91	-1.19	0.67	2.43	3.46	4.94	0.66	1.61	2.80	3.44	2.08	-0.83	4.10	0.89	
Calcedónia	SiO <sub>2</sub>	-0.19	-0.09	0.01	-0.34	-0.25	0.01	-0.05	-0.07	-0.45	-0.30	-0.31	0.67	-0.17	-0.13	-0.34	-0.07	0.02	
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	0.26	0.37	0.46	0.12	0.21	0.46	0.41	0.39	-0.02	0.14	0.14	1.12	0.25	0.32	0.12	0.37	0.48	
SiO <sub>2</sub> (a)	SiO <sub>2</sub>	-1.06	-0.96	-0.85	-1.21	-1.12	-0.86	-0.93	-0.94	-1.29	-1.16	-1.17	-0.18	-1.00	-0.99	-1.21	-0.93	-0.85	