



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
Ano 2017

Tiago David Jesus
Marques

ESTUDO 4D DA CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS A
OESTE DE ESTARREJA: GEOQUÍMICA E GEOFÍSICA



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
Ano 2017

Tiago David Jesus
Marques

ESTUDO 4D DA CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS A OESTE DE ESTARREJA: GEOQUÍMICA E GEOFÍSICA

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel João Senos Matias, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, Investigadora no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais

o júri

presidente

Professor Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

Doutor Rui Miguel Marques Moura
Professor Auxiliar, Universidade do Porto

Doutora Carla Alexandra Figueiredo Patinha
Técnica Superior, Universidade de Aveiro – Departamento de Geociências

agradecimentos

A conclusão deste trabalho não seria possível sem o apoio, os ensinamentos e a companhia de todos aqueles que me acompanharam ao longo do meu percurso académico e, em especial, nesta fase de finalização do 2º ciclo de formação universitária. Entre todos esses, queria agradecer especialmente às seguintes pessoas:

Ao Professor Doutor Manuel João Senos Matias e à Doutora Carla Alexandra Figueiredo Patinha, pela orientação e apoio contínuo durante a realização deste estudo.

Ao Engenheiro João Manuel Ferreira Ribeiro, pela ajuda prestada durante a realização do trabalho de campo e por transformar esses dias em momentos de aprendizagem contínua.

Ao Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, pela ajuda prestada e por estar sempre disponível para esclarecer algumas dúvidas.

A todos aqueles que me ajudaram no trabalho de campo, em especial às pessoas que me ajudaram sem qualquer tipo de obrigação: Mónica Melo, Rui Costa, Filipa Martins e Vítor Valente.

A toda a minha família e ao círculo de amigos que me acompanharam ao longo do meu percurso académico.

A todos os professores da Universidade de Aveiro pelos conhecimentos transmitidos durante o meu percurso académico.

A realização deste estudo apenas foi possível devido ao trabalho de muitas outras pessoas que, durante as últimas décadas, se debruçaram sob a problemática abordada nesta dissertação.

Agradeço ao Labex DRIIHM e Estarreja OHMI—International Observatory Hommes-Milieux (OHMI-CNRS) pelo apoio financeiro **do projeto “Combining geochemistry, geophysics and geostatistics to assess the spatial and temporal evolution of the organic contamination plume in the aquifers of the Estarreja region: repercussions on biodiversity, agricultural practices, human and animal dietary habits” (2012)**, que permitiu a realização das campanhas de amostragem e análise das águas realizadas em 2014, 2015 e 2016.



palavras-chave

Estarreja, Contaminação, Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro, Complexo Químico de Estarreja, Hidroquímica, Geofísica, Indução Eletromagnética, EM34-3, Resistividade Elétrica

resumo

O Sistema Aquífero Quaternário de Estarreja é uma importante reserva de água subterrânea que tem vindo a ser exaustivamente explorada para irrigação agrícola e para fins industriais. Infelizmente, a qualidade das águas subterrâneas tem-se vindo a degradar ao longo das últimas décadas, principalmente na zona a Oeste de Estarreja, onde se localiza o Complexo Químico de Estarreja (CQE). As unidades industriais que constituem o CQE apresentam um longo histórico de contaminação de águas subterrâneas, principalmente devido à acumulação de resíduos industriais em estruturas obsoletas e ao despejo de efluentes líquidos em valas de drenagem.

Para o estudo da evolução espaço temporal da pluma de contaminação existente a Oeste de Estarreja, foram estudados, analisados e interpretados, em conjunto, dados de análises hidroquímicas, datados de 1989, 1993, 1994, 2006, 2014, 2015 e 2016, e dados de medição de condutividade utilizando o equipamento EM34-3, datados de 1993, 2001, 2007 e 2016. Sendo assim possível estudar a evolução espaço temporal da qualidade das águas subterrâneas ao longo das últimas décadas e ainda identificar e caraterizar os vários focos de contaminação.

O estudo das análises hidroquímicas demonstrou-se essencial para a identificação de focos de contaminação, sendo que alguns destes ainda não tinham sido identificados em estudos deste género. Para além disso, foi possível estudar a sua evolução espaço temporal, verificando-se que, em regra geral, os elementos/compostos considerados apresentam concentrações mais elevadas em 2006, verificando-se um aumento considerável entre 1989 e 2006, e observando-se uma diminuição na última década.

Os dados de medição de condutividade, utilizando o equipamento EM34-3, demonstraram-se essenciais para a delimitação espacial da geometria da pluma de contaminação, sendo assim possível estudar a sua evolução espaço temporal e ainda identificar alguns dos principais focos de contaminação existentes. De uma forma muito semelhante ao que se verifica para os dados de hidroquímica, observa-se que a evolução espaço temporal da pluma de contaminação, estudada através da medição de condutividade utilizando o equipamento EM34-3, atinge o seu apogeu em 2007, tendo vindo a diminuir ligeiramente na última década.

keywords

Estarreja, Contamination, Aveiro Quaternary Aquifer System, Estarreja Chemical Complex, Hydrochemistry, Geophysics, Electromagnetic Induction, EM34-3, Electrical Resistivity

abstract

The Estarreja Quaternary Aquifer System is an important groundwater reservoir that has been extensively exploited for agricultural irrigation and industrial purposes. Unfortunately, the quality of groundwater has been deteriorating over the last decades, especially in the area west of Estarreja, where the Estarreja Chemical Complex (CQE) is located. The industrial units belonging to the CQE have a long history of contamination of groundwater, mainly due to the accumulation of industrial waste in obsolete structures and to the discharge of liquid effluents into drainage ditches.

For the study of the temporal evolution of the contamination plume in the western part of Estarreja, hydrochemical analysis data from 1989, 1993, 1994, 2006, 2014, 2015 and 2016 were studied, analyzed and interpreted together with data of conductivity measurements using the EM34-3 equipment, dating from 1993, 2001, 2007 and 2016. It is thus possible to study the temporal evolution of groundwater quality over the last decades and to identify and characterize the various sources of contamination.

The study of hydrochemical analyzes was essential for the identification of contamination focus, some of which had not yet been identified in studies of this genus. In addition, it was possible to study their evolution over time, and it was found that, as a general rule, the elements/compounds considered had higher concentrations in 2006, with a considerable increase between 1989 and 2006, and a decrease in the last decade.

The conductivity measurement data, using the EM34-3 equipment, proved to be essential for the spatial delimitation of the contamination plume geometry, so it was possible to study its temporal evolution and to identify some of the main sources of contamination. In a very similar way to the hydrochemical data, it is observed that the temporal evolution of the contamination plume, studied through the measurement of conductivity using the EM34-3 equipment, reaches its apogee in 2007, having come to decline slightly in the last decade.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	2
1.2. Objetivos	4
1.3. Metodologia de trabalho	4
1.4. Histórico das atividades poluentes e das medidas de remediação: estudos anteriores	5
2. Geologia	9
2.1. Enquadramento geológico	9
2.2. Litoestratigrafia	11
2.3. Geomorfologia e geologia estrutural	11
2.3.1. Trabalhos anteriores	11
2.3.2. Processamento e interpretação dos dados de prospeção da resistividade elétrica	13
3. Hidrogeologia	22
3.1. Unidades aquíferas.....	22
3.2. Piezometria	23
3.3. Clima e balanço hídrico	24
4. Contaminação de solos e águas subterrâneas	27
4.1. Contaminação industrial	27
4.1.1. Uniteca (atual CUF-QI).....	28
4.1.2. Quimigal (atual CUF-QI)	30
4.1.3. CIRES.....	34
4.1.4. Dow (antiga Isopor).....	37
4.1.5. Conclusões.....	39
4.2. Contaminação agrícola.....	40
4.3. Contaminação pecuária	40
4.4. Síntese conclusiva	41
5. Hidroquímica	42
5.1. Introdução	42
5.2. Metodologia	42
5.3. Descrição das campanhas de hidroquímica	43
5.3.1. Campanha de amostragem de 1989	43
5.3.2. Campanhas de amostragem de 1993/94	43
5.3.3. Campanha de amostragem de 2007	44
5.3.4. Campanha de amostragem em 2014, 2015 e 2016	44

5.3.5.	Conclusões.....	44
5.4.	Análise da distribuição espaço temporal das variáveis em estudo.....	47
5.4.1.	Condutividade elétrica (cond)	48
5.4.2.	pH	51
5.4.3.	Cloreto (Cl).....	54
5.4.4.	Nitratos (NO ₃).....	59
5.4.5.	Sulfatos (SO ₄).....	62
5.4.6.	Sódio (Na)	66
5.4.7.	Potássio (K).....	70
5.4.8.	Magnésio (Mg)	73
5.4.9.	Cálcio (Ca).....	76
5.4.10.	Ferro (Fe)	79
5.4.11.	Zinco (Zn)	83
5.4.12.	Manganês (Mn)	87
5.4.13.	Cádmio (Cd)	90
5.4.14.	Cobalto (Co).....	93
5.4.15.	Síntese conclusiva.....	96
5.5.	Avaliação da água para irrigação.....	99
5.6.	Análise Estatística	103
5.6.1.	Análise comparativa	104
5.6.2.	Análise de Cluster Hierárquica	106
5.7.	Síntese conclusiva.....	123
6.	Prospecção Geofísica	125
6.1.	Introdução	125
6.2.	Metodologia	125
6.3.	Fundamento teóricos do método eletromagnético.....	126
6.4.	Princípios Gerais de Funcionamento EM34-3	126
6.5.	Estudo da evolução espaço temporal da pluma de contaminação.....	129
6.5.1.	Campanha 1993.....	130
6.5.2.	Campanha 2001.....	135
6.5.3.	Campanha 2006.....	140
6.5.4.	Campanha 2016 (fevereiro).....	145
6.5.5.	Campanha 2016 (setembro).....	150
6.5.6.	Conclusões.....	157

6.6.	Cálculo das velocidades de avanço/recuo da pluma de contaminação.....	161
6.6.1.	Introdução	161
6.6.2.	Perfil N30°S.....	162
6.6.3.	Perfil N45°S.....	168
6.6.4.	Perfil N60°S.....	173
6.6.5.	Perfil N75°S.....	179
6.6.6.	Perfil N90°S.....	182
6.6.7.	Perfil N105°S.....	184
6.6.8.	Perfil N120°S.....	186
6.6.9.	Cálculo das velocidades.....	188
6.6.10.	Conclusões.....	190
6.7.	Estudo do efeito da variação sazonal nas medidas de condutividade.....	190
6.7.1.	Introdução	190
6.7.2.	Estrada N109-5 (Oeste -> Este)	192
6.7.3.	Rua da Urbanização (SW -> NE)	193
6.7.4.	Rua Maj. Ferreira (Este -> Oeste)	193
6.7.5.	Estrada da Pardilhó (NW -> SE)	194
6.7.6.	Caminho ponte (Este -> Oeste)	195
6.7.7.	Caminho parque de lamas Sul 1 (Oeste -> Este)	195
6.7.8.	Caminho parque de lamas Sul 2 (Oeste -> Este)	196
6.7.9.	Estrada CQE (Sul -> Norte)	197
6.7.10.	Caminho capela do Deserto (Este -> Oeste).....	198
6.7.11.	Caminho vala da Breja Oeste (NW -> SE)	198
6.7.12.	Estrada M558-3 e rua da Mata (Oeste -> Este).....	199
6.7.13.	Caminho lagoa Oeste (Norte -> Sul).....	199
6.7.14.	Caminho lagoa Sul (Oeste -> Este)	200
6.7.15.	Caminho lagoa Este (Sul -> Norte)	201
6.7.16.	Rua do Canedo (Sul -> Norte).....	201
6.7.17.	Conclusões e discussão dos dados.....	202
6.8.	Síntese conclusiva	203
7.	Análise comparativa entre os dados das campanhas de hidroquímica e prospeção geofísica	205
7.1.	Introdução	205
7.2.	Vala da Breja.....	205
7.3.	Imediatamente a SW do CQE (a Sul do parque de lamas da Cires)	206

7.4.	Conduta manilhada (zona Oeste).....	209
7.5.	Síntese conclusiva.....	212
8.	Conclusões.....	213
9.	Bibliografia.....	218
10.	Anexos	223

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Localização do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) (Adaptado de Ordens, 2007)	2
Figura 1.2 - Área de Estudo	3
Figura 1.3 - Localização esquemática das indústrias do CQE e respetivos parques de lamas, valas de efluentes e principais poluentes delas provenientes (adaptado de Leitão, 1997)	6
Figura 2.1 - Geologia da zona enquadrante da área de estudo (Ordens, 2007)	9
Figura 2.2 - Bloco diagrama da litoestratigrafia da área de estudo (exagero vertical de 10 vezes) (Ordens, 2007).....	11
Figura 2.3 - Perfil IV – IV' (adaptado de Marques da Silva, 1990).....	12
Figura 2.4 – Pontos de amostragem georreferenciados e interpretação original	14
Figura 2.5 – Georreferenciação das falhas interpretadas (1975)	15
Figura 2.6 - Dados antes e depois da remoção de medições anómalas (perfil VI)	16
Figura 2.7 - Arranjo do modelo dos blocos	16
Figura 2.8 - Inversão do perfil V	17
Figura 2.9 - Inversão do perfil VI	17
Figura 2.10 - Interpretação secção V	18
Figura 2.11 - Interpretação secção VI	18
Figura 2.12 - Georreferenciação das falhas interpretadas.....	19
Figura 2.13 - Esquema ilustrativo simplificado da localização da lagoa de Veiros	19
Figura 2.14 - Georreferenciação das falhas interpretadas (adaptado de Ordens, 2007)	20
Figura 2.15 - Mapeamento da pluma de contaminação interpretada.....	20
Figura 3.1 - Bloco Diagrama do SAQSA na zona de estudo (escala vertical exagerada 10x) (Ordens, 2007)	23
Figura 3.2 - Mapa piezométrico da zona envolvente à área de estudo (Ordens, 2007).....	23
Figura 4.1 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Uniteca entre 1993 e 1999 (imagem retirada da revista Pacopar publicada em 1999)	28
Figura 4.2 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Uniteca entre 1993 e 2002.....	29
Figura 4.3 - Emissões líquidas produzidas pela Quimigal entre 1994 e 1996 (imagem retirada da revista Pacopar publicada em 1996)	31
Figura 4.4 - Emissões líquidas produzidas pela Quimigal entre 1994 e 1999 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1999)	31
Figura 4.5 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Quimigal entre 1994 e 2004	33
Figura 4.6 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela CIREs entre 1994 e 2006.....	37
Figura 4.7 - Emissões líquidas e resíduos sólidos produzidos pela Dow entre 1988 e 1996 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1996)	37
Figura 4.8 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Dow entre 1994 e 2004.....	39
Figura 4.9 – Linha cronológica com os principais acontecimentos e avanços tecnológicos no CQE	39
Figura 5.1 - Localização dos pontos de amostragem das várias campanhas hidroquímicas consideradas	47
Figura 5.2 - Diagrama de extremos e quartis (condutividade elétrica)	49

Figura 5.3 – Variação espaço temporal dos valores de condutividade elétrica.....	51
Figura 5.4 - Diagrama de extremos e quartis (pH)	52
Figura 5.5 - Variação espaço temporal dos valores de pH	54
Figura 5.6 - Diagrama de extremos e quartis (cloretos).....	56
Figura 5.7 - Variação espaço temporal das concentrações de Cl.....	58
Figura 5.8 - Diagrama de extremos e quartis (NO ₃)	60
Figura 5.9 - Variação espaço temporal das concentrações de NO ₃	62
Figura 5.10 - Diagrama de extremos e quartis (SO ₄)	64
Figura 5.11 - Variação espaço temporal das concentrações de NO ₃	66
Figura 5.12 - Diagrama de extremos e quartis (Na)	67
Figura 5.13 - Variação espaço temporal das concentrações de Na	70
Figura 5.14 - Diagrama de extremos e quartis (K).....	71
Figura 5.15 - Variação espaço temporal das concentrações de K.....	73
Figura 5.16 - Diagrama de extremos e quartis (Mg)	74
Figura 5.17 - Variação espaço temporal das concentrações de Mg.....	76
Figura 5.18 - Diagrama de extremos e quartis (Ca).....	77
Figura 5.19 - Variação espaço temporal das concentrações de Ca.....	79
Figura 5.20 - Diagrama de extremos e quartis (Fe)	80
Figura 5.21 - Variação espaço temporal das concentrações de Fe	83
Figura 5.22 - Diagrama de extremos e quartis (Zn).....	84
Figura 5.23 - Variação espaço temporal das concentrações de Zn	86
Figura 5.24 - diagrama de extremos e quartis (Mn).....	87
Figura 5.25 - Variação espaço temporal das concentrações de Mn	90
Figura 5.26 - Diagrama de extremos e quartis (Cd).....	91
Figura 5.27 - Variação espaço temporal das concentrações de Cd.....	93
Figura 5.28 - Diagrama de extremos e quartis (Co).....	94
Figura 5.29 - Variação espaço temporal das concentrações de Co.....	96
Figura 5.30 - Principais zonas contaminadas identificadas neste estudo com base nos resultados obtidos.....	97
Figura 5.31 – Projecção dos valores de TAS em função da condutividade elétrica.....	101
Figura 5.32 – Variação espaço temporal da qualidade das águas para rega	103
Figura 5.33 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (1989)	106
Figura 5.34 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (1989)	107
Figura 5.35 - Projecção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl, SO ₄ e Na	107
Figura 5.36 - Projecção ordenada das amostras dos dois grupos definidos pela AC em função dos valores de NO ₃	108
Figura 5.37 - Projecção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de pH.....	109
Figura 5.38 - Projecção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de condutividade elétrica	109
Figura 5.39 – Cartografia pontual dos grupos de amostras identificados pela AC (1989).....	110
Figura 5.40 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (2007)	111

Figura 5.41 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (2007)	111
Figura 5.42 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl e Na	112
Figura 5.43 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Zn e Fe	112
Figura 5.44 - Cartografia pontual dos diferentes grupos de amostras definidos pela AC (2007) ..	113
Figura 5.45 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (2014)	114
Figura 5.46 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (2014)	115
Figura 5.47 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl, SO ₄ e Na	115
Figura 5.48 - Projeção ordenada das amostras dos dois grupos definidos pela AC em função dos valores de NO ₃	116
Figura 5.49 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Zn, Mn e Fe	117
Figura 5.50 - Cartografia pontual dos diferentes grupos de amostras definidos pela AC (2014) ..	118
Figura 5.51 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (2016)	118
Figura 5.52 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (2016)	119
Figura 5.53 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl, SO ₄ e Na	120
Figura 5.54 - Projeção ordenada das amostras dos dois grupos definidos pela AC em função dos valores de NO ₃	120
Figura 5.55 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de condutividade elétrica	121
Figura 5.56 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de pH.....	121
Figura 5.57 - Cartografia pontual dos diferentes grupos de amostras definidos pela AC (2016) ..	122
Figura 6.1 - Representação das configurações dipolo vertical e horizontal (adaptado de McNeill, 1980)	127
Figura 6.2 - Princípio do Método Eletromagnético Indutivo (Ferreira,1992)	127
Figura 6.3 - Escala proposta (unidades: ms/m).....	129
Figura 6.4 - Mapa de condutividade elétrica aparente 1993 (bobine horizontal)	130
Figura 6.5 - Focos de contaminação junto ao CQE (1993 – bobine horizontal)	131
Figura 6.6 - Focos de contaminação zona Oeste (1993 – bobine horizontal).....	132
Figura 6.7 - Mapa de condutividade elétrica aparente 1993 (bobine vertical)	134
Figura 6.8 - Mapa de condutividade elétrica aparente 2001 (bobine horizontal)	136
Figura 6.9 - Focos de contaminação junto ao CQE (2001 – bobine horizontal)	137
Figura 6.10 - Focos de contaminação zona Oeste (2001 – bobine horizontal)	138
Figura 6.11 - Mapa de condutividade elétrica aparente 2001 (bobine vertical)	139
Figura 6.12 - Mapa de condutividade elétrica aparente 2006 (bobine horizontal)	141
Figura 6.13 - Focos de contaminação junto ao CQE (2006 – bobine horizontal).....	142
Figura 6.14 - Focos de contaminação zona Oeste (2006 – bobine horizontal).....	143

Figura 6.15 - Mapa de condutividade elétrica aparente 2006 (bobine vertical)	144
Figura 6.16 - Mapa de condutividade elétrica aparente fevereiro de 2016 (bobine horizontal) ..	146
Figura 6.17 - Focos de contaminação junto ao CQE (fevereiro de 2016 – bobine horizontal)	147
Figura 6.18 - Focos de contaminação zona Oeste (fevereiro de 2016 – bobine horizontal)	148
Figura 6.19 - Mapa de condutividade elétrica aparente fevereiro de 2016 (bobine vertical)	149
Figura 6.20 - Pormenor conduta manilhada (fevereiro de 2016 – bobine vertical)	150
Figura 6.21 - Mapa de condutividade elétrica aparente setembro de 2016 (bobine horizontal)..	151
Figura 6.22 - Focos de contaminação junto ao CQE (setembro de 2016 – bobine horizontal)	152
Figura 6.23 - Focos de contaminação zona Oeste (setembro de 2016 – bobine horizontal)	153
Figura 6.24 - Pormenor conduta manilhada (setembro de 2016 – bobine horizontal)	154
Figura 6.25 - Mapa de condutividade elétrica aparente setembro de 2016 (bobine vertical)	155
Figura 6.26 – Pormenor da lagoa de Veiros	157
Figura 6.27 – Evolução espaço temporal da pluma de contaminação.....	160
Figura 6.28 - Rede de perfis traçados para o estudo da evolução da pluma de contaminação	161
Figura 6.29 - Bobine horizontal perfil N30°S.....	162
Figura 6.30 - Bobine horizontal perfil N30°S (zona 1)	162
Figura 6.31 - Bobine horizontal perfil N30°S (zona 2)	163
Figura 6.32 - Localização dos pontos de medição junto ao parque de lamas (campanha de 2006)	164
Figura 6.33 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)	164
Figura 6.34 - Bobine vertical perfil N30°S.....	165
Figura 6.35 - Bobine vertical perfil N30°S zona 1	165
Figura 6.36 - Bobine vertical perfil N30°S (zona 2).....	166
Figura 6.37 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)	167
Figura 6.38 - Bobine horizontal perfil N45°S.....	168
Figura 6.39 - Bobine horizontal perfil N45°S (zona 1)	168
Figura 6.40 - Bobine horizontal perfil N45°S (zona 2)	169
Figura 6.41 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)	170
Figura 6.42 - Bobine vertical perfil N45°S.....	170
Figura 6.43 - Bobine vertical perfil N45°S (zona 1).....	171
Figura 6.44 - Bobine vertical perfil N45°S (zona 2).....	172
Figura 6.45 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)	173
Figura 6.46 - Bobine horizontal perfil N60°S.....	173
Figura 6.47 - Localização dos pontos de medição a Norte do parque de lamas (campanha de 2016)	174
Figura 6.48 - Bobine horizontal perfil N60°S (zona 1)	174
Figura 6.49 - Bobine horizontal perfil N60°S (zona 2)	175
Figura 6.50 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)	176
Figura 6.51 - Bobine vertical perfil N60°S.....	176
Figura 6.52 - Bobine vertical perfil N60°S (zona 1).....	177
Figura 6.53 - Bobine vertical perfil N60°S (zona 2).....	178
Figura 6.54 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)	178
Figura 6.55 - Bobine horizontal perfil N75°S.....	179
Figura 6.56 - Localização dos pontos de medição a Norte da lagoa de Veiros (campanha de 2016)	179
Figura 6.57 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)	180

Figura 6.58 - Bobine vertical perfil N75°S	181
Figura 6.59 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)	181
Figura 6.60 - Bobine horizontal perfil N90°S	182
Figura 6.61 - Localização dos pontos de medição a Este da lagoa de Veiros (campanha de 2016)	183
Figura 6.62 - Bobine vertical perfil N90°S	183
Figura 6.63 - Bobine horizontal perfil N105°S	184
Figura 6.64 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)	185
Figura 6.65 - Bobine vertical perfil N105°S	185
Figura 6.66 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)	186
Figura 6.67 - Bobine horizontal perfil N120°S	186
Figura 6.68 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)	187
Figura 6.69 - Bobine vertical perfil N120°S	187
Figura 6.70 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)	188
Figura 6.71 – Perfis coincidentes entre as duas campanhas realizada em 2016	191
Figura 6.72 – Valores de condutividade aparente ao longo da estrada N109-5 (Oeste -> Este) (bobine horizontal).....	192
Figura 6.73 - Valores de condutividade aparente ao longo da estrada N109-5 (Oeste -> Este) (bobine vertical)	192
Figura 6.74 - Troço da Estrada N109-5 (imagem retirada do Google Earth)	192
Figura 6.75 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua da Urbanização (SW -> NE) (bobine horizontal).....	193
Figura 6.76 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua da Urbanização (SW -> NE) (bobine vertical)	193
Figura 6.77 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua Maj. Ferreira (Este -> Oeste) (bobine horizontal).....	194
Figura 6.78 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua Maj. Ferreira (Este -> Oeste) (bobine vertical)	194
Figura 6.79 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada da Pardilhó (NW -> SE) (bobine horizontal).....	194
Figura 6.80 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada da Pardilhó (NW -> SE) (bobine vertical)	195
Figura 6.81 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho ponte (Este -> Oeste) (bobine horizontal).....	195
Figura 6.82 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho ponte (Este -> Oeste) (bobine vertical)	195
Figura 6.83 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 1 (Oeste -> Este) (bobine horizontal)	196
Figura 6.84 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 1 (Oeste -> Este) (bobine vertical).....	196
Figura 6.85 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 2 (Oeste -> Este) (bobine horizontal)	196
Figura 6.86 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 2 (Oeste -> Este) (bobine vertical).....	197
Figura 6.87 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada CQE (Sul -> Norte) (bobine horizontal).....	197

Figura 6.88 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada CQE (Sul -> Norte) (bobine vertical).....	197
Figura 6.89 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho capela do Deserto (Este -> Oeste) (bobine horizontal)	198
Figura 6.90 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho capela do Deserto (Este -> Oeste) (bobine vertical).....	198
Figura 6.91 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho vala da Breja Oeste (NW -> SE) (bobine horizontal)	198
Figura 6.92 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho vala da Breja Oeste (NW -> SE) (bobine vertical)	199
Figura 6.93 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada M558-3 e rua da Mata (Oeste -> Este) (bobine horizontal)	199
Figura 6.94 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada M558-3 e rua da Mata (Oeste -> Este) (bobine vertical).....	199
Figura 6.95 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Oeste (Norte -> Sul) (bobine horizontal).....	200
Figura 6.96 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Oeste (Norte -> Sul) (bobine vertical)	200
Figura 6.97 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Sul (Oeste -> Este) (bobine horizontal).....	200
Figura 6.98 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Sul (Oeste -> Este) (bobine vertical)	201
Figura 6.99 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Este (Sul -> Norte) (bobine horizontal).....	201
Figura 6.100 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Este (Sul -> Norte) (bobine vertical)	201
Figura 6.101 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua do Canedo (Sul -> Norte) (bobine horizontal).....	202
Figura 6.102 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua do Canedo (Sul -> Norte) (bobine vertical)	202
Figura 7.1 – Análise comparativa entre as concentrações de SO ₄ e os valores de condutividade aparente (vala da Breja)	206
Figura 7.2 - Análise comparativa entre as concentrações de SO ₄ e os valores de condutividade aparente (zona Sul do parque de lamas da Cires).....	207
Figura 7.3 - Análise comparativa entre as concentrações de Cl e os valores de condutividade aparente (zona Sul do parque de lamas da Cires).....	208
Figura 7.4 - Análise comparativa entre as concentrações de Na e os valores de condutividade aparente (zona Sul do parque de lamas da Cires).....	209
Figura 7.5 - Análise comparativa entre as concentrações de SO ₄ e os valores de condutividade aparente (zona Oeste do traçado da conduta manilhada)	210
Figura 7.6 - Análise comparativa entre as concentrações de Cl e os valores de condutividade aparente (zona Oeste do traçado da conduta manilhada)	211
Figura 7.7 - Análise comparativa entre as concentrações de Na e os valores de condutividade aparente (zona Oeste do traçado da conduta manilhada)	212

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Valores de i e V (m/ano) para diferentes zonas da área de estudo (Ordens, 2007)	24
Tabela 3.2 - Balanço hídrico através do método de Thornthwaite.....	26
Tabela 4.1 - Emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Uniteca entre 1998 e 2002 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2002)	29
Tabela 4.2 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 1996 e 2000 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2000)	32
Tabela 4.3 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 1997 e 2001 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2001)	32
Tabela 4.4 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 1998 e 2002 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2002)	32
Tabela 4.5 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 2000 e 2004 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2004)	33
Tabela 4.6 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1994 e 1996 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1996)	34
Tabela 4.7 - Emissões líquidas e resíduos sólidos produzidos pela CIRES entre 1993 e 1997 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1997)	34
Tabela 4.8 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1993 e 1998 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1998)	35
Tabela 4.9 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1993 e 2000 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2000)	35
Tabela 4.10 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1997 e 2001 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2001)	36
Tabela 4.11 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 2002 e 2006 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2006)	36
Tabela 4.12 - Emissões líquidas e sólidas produzidas pela Dow entre 1996 e 2000 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2000)	38
Tabela 4.13 - Emissões líquidas e resíduos sólidos produzidos pela Dow entre 2000 e 2004 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2004)	38
Tabela 5.1 - Teste Kolmorov-Smirnov para as variáveis consideradas nas campanhas de 1989 e 2007.....	104
Tabela 5.2 - Teste Kolmorov-Smirnov para as variáveis consideradas nas campanhas de 2007 e 2014.....	104
Tabela 5.3 - Teste Kolmorov-Smirnov para as variáveis consideradas nas campanhas de 2014 e 2016.....	105
Tabela 6.1 – Profundidade de investigação (adaptado de Ordens (2007), original de Ogilvy et al. (1991)).....	127
Tabela 6.2 – Tabela de velocidades de avanço/recuo 1 (bobine horizontal).....	188
Tabela 6.3 - Tabela de velocidades de avanço/recuo 2 (bobine horizontal)	188
Tabela 6.4 - Tabela de velocidades de avanço/recuo 1 (bobine vertical).....	189
Tabela 6.5 - Tabela de velocidades de avanço/recuo 2 (bobine vertical).....	189

1. Introdução

A conjugação de métodos de prospeção hidroquímica e geofísica foi sempre uma essencial ferramenta na área da Geociências. Inicialmente utilizada apenas na prospeção de materiais geológicos, esta ferramenta rapidamente foi aplicada a outras temáticas, na qual se inclui o estudo de plumas de contaminação. Neste caso, a prospeção geofísica tem como objetivo principal definir a geometria da pluma de contaminação, enquanto que o objetivo da hidroquímica é distinguir quimicamente os diferentes tipos de contaminação.

O caso de contaminação dos solos e águas em Estarreja é bastante conhecido e já foi alvo de vários estudos científicos. O Complexo Químico de Estarreja (CQE) sempre foi o principal culpado desta problemática vivida em Estarreja, mas existem outras fontes de contaminação menores, mas mesmo assim não menos importantes, tais como a agro-pecuária.

O CQE instalou-se na região devido quase exclusivamente a um fator: a quantidade de água existente. Mas antes do CQE se ter instalado, já a população e até mesmo outras indústrias utilizavam de uma forma indispensável a água para seu sustento. A agro-pecuária sempre utilizou a água para regadio e hidratação dos animais, sendo esta essencial para a sobrevivência económica da região. Mas em 1950 deu-se início à instalação das primeiras unidades fabris em Estarreja, estas consumiram até aos dias de hoje uma enorme quantidade de água e simultaneamente contribuíram para a degradação da qualidade da mesma. A contaminação da água, seja devido á excessiva atividade agro-pecuária ou industrial, tem uma provável influência na saúde da população da região devido ao consumo direto desta água ou ao consumo de hortícolas e animais provenientes da atividade agro-pecuária regional. Assim sendo, é de grande importância a realização de estudos nesta temática.

Ao longo das últimas décadas têm sido efetuados imensos estudos na região, sendo que quatro deles foram executados com uma metodologia bastante semelhante à realizada neste trabalho: Senos Matias et al. (1994), Teresa Leitão (1997), Taunt (2001) e Ordens (2007). Estes trabalhos têm em comum a área de estudo e o método geofísico e/ou hidroquímico utilizado e são uma excelente forma de alcançar o grande objetivo deste trabalho: estudar a evolução da pluma de contaminação ao longo das últimas décadas.

Para a compreensão da evolução da pluma de contaminação é essencial compreender a hidrologia subterrânea da zona de estudo e para tal é necessário ter um conhecimento aprofundado da geologia da zona. O conhecimento da geologia da zona provem essencialmente de sondagens efetuadas na zona, realizadas pelas empresas do CQE para a prospeção de água. Estas sondagens tiveram uma extrema importância no reconhecimento litológico da zona, mas são ineficazes em localizar com exatidão elementos estruturais, tais como falhas, seja devido á amostragem espacial das sondagens ou à profundidade das mesmas, que por vezes se demonstra insuficiente. Em contrapartida os métodos geofísicos (sísmica, resistividade, gravimetria) apresentam uma alternativa mais eficaz neste especto. A zona de estudo foi alvo de poucos trabalhos deste género, tendo sido executada apenas uma campanha de gravimetria com o objetivo do mapeamento do

soco e de uma campanha de prospeção elétrica com o objetivo de estudar a geometria da pluma de contaminação. Esta última campanha é de extrema importância, visto que fornece informação importante sobre a geologia da zona. Sendo assim foi realizada uma nova interpretação dos dados desta campanha.

1.1. Enquadramento

A área de estudo (figura 1.1) localiza-se no distrito de Aveiro, a NW da cidade de Estarreja e abrange as freguesias de Beduido, Avanca, Pardilhó e Veiros (pertencentes ao concelho de Estarreja) e Bunheiro (pertence ao concelho da Murtoza); sendo esta zona pertencente ao Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro, uma massa de água subterrânea considerada em risco, devido ao longo historial de contaminação nesta zona. Este sistema aquífero situa-se integralmente na bacia hidrográfica do rio Vouga e tem uma área de cerca de 931 km² (Ordens, 2007).

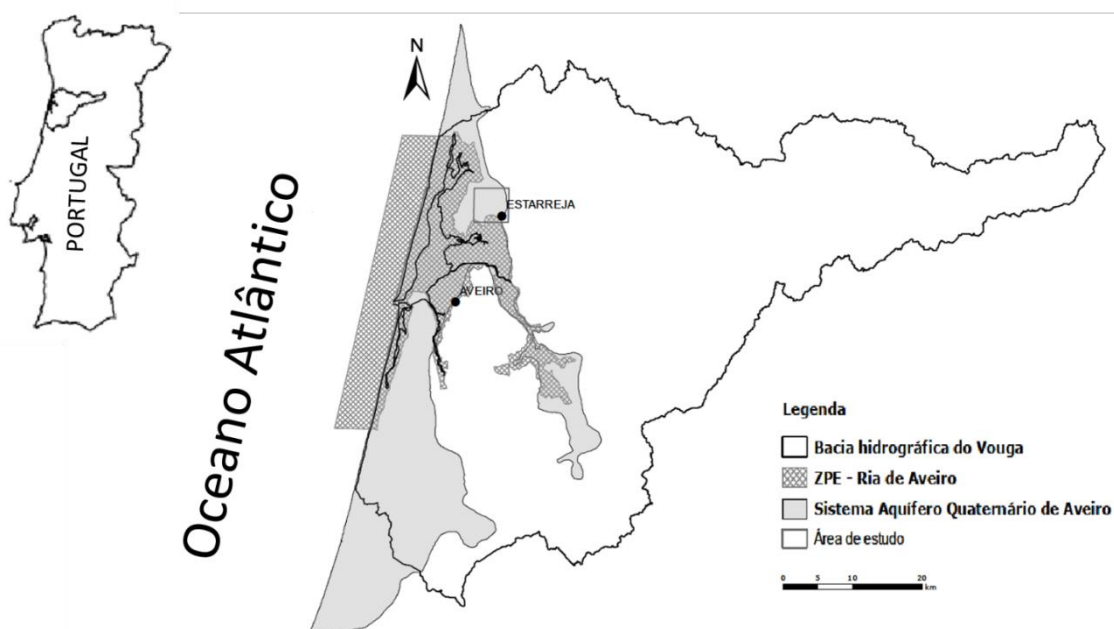


Figura 1.1 - Localização do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) (Adaptado de Ordens, 2007)

A área de estudo engloba o Complexo Químico de Estarreja (CQE). Fazem parte do CQE as seguintes empresas: CIRES, Dow, Ar líquido e CUF (fusão da Quimigal, Uniteca e Anilina).

Através dos Sistemas de Informação Geográfica, das observações realizadas durante o trabalho de campo e de uma pesquisa bibliográfica, foram identificados vários elementos localizados na zona de estudo (figura 1.2):

- Lagoa de Veiros: zona húmida natural que seca em alturas de menor pluviosidade;
- ERASE: trata-se de um aterro inaugurado em 2003 que acomoda resíduos provenientes dos antigos parques de lamas da Quimigal e Uniteca;

- Parque de lamas da CIREs: local de acumulação de resíduos provenientes da CIREs. O parque de lamas encontra-se sem qualquer tipo de proteção;
- Valas: trata-se de depressões topográficas naturais ou construídas pelo ser-humano, com o objetivo de encaminhar as águas pluviais ou efluentes líquidos industriais. Foram identificadas quatro valas que foram utilizadas para encaminhar efluentes líquidos provenientes do CQE: a vala da Breja, de S. Filipe, do Canedo e a de Veiros. A vala da Breja localiza-se a Norte de CQE e direciona-se para NW em direção ao Rio Fontela, onde desagua. A vala de S. Filipe tem início na zona Sul do CQE e estende-se para Sul até ao Esteiro de Estarreja. A vala do Canedo tem uma longitude W-E e localiza-se entre a vala de S. Filipe e a Lagoa de Veiros. A vala de Veiros localiza-se a Sul da Lagoa de Veiros e estende-se para Sul até ao Esteiro de Veiros. Para além destas valas, foi identificada mais uma vala que não se encontrava referenciada em estudos anteriores: vala que se localiza entre as valas de S. Filipe e de Veiros. Esta vala desagua no Esteiro de Estarreja e estendesse para Norte até a Sul do complexo habitacional de Póvoa de Baixo.

A área de estudo é composta, em grande parte, por terrenos agrícolas. Alguns destes terrenos localizam-se imediatamente a Sul do CQE. Para além disso, as valas anteriormente identificadas atravessam grandes extensões ocupadas por estes terrenos.

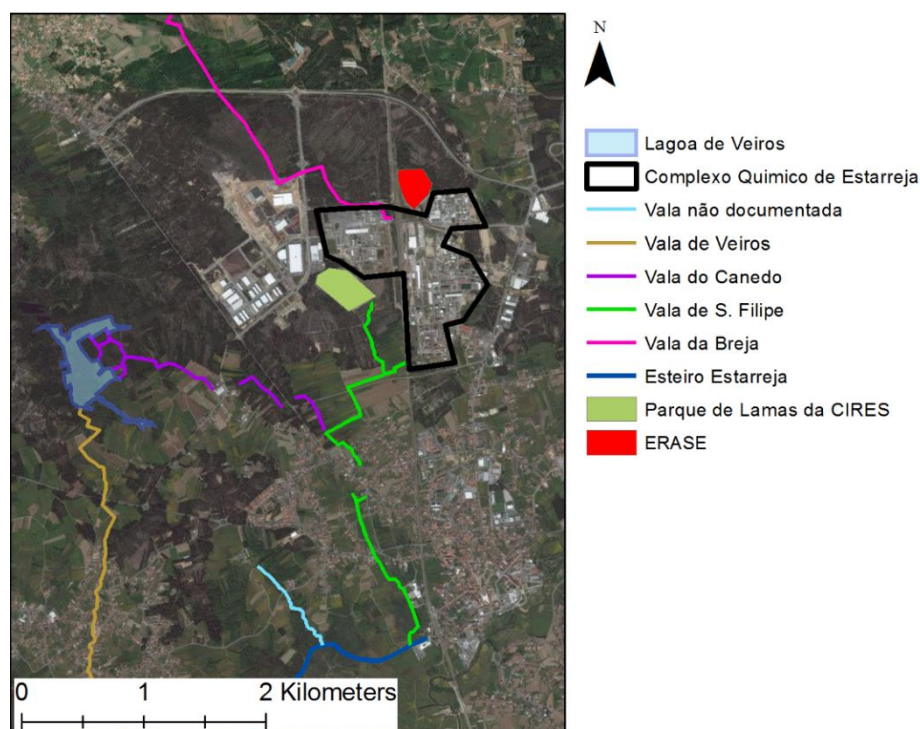


Figura 1.2 - Área de Estudo

1.2. Objetivos

Os objetivos propostos a serem alcançados através da realização deste trabalho são:

- Aprofundar o conhecimento da geologia de subsuperfície;
- Delimitar e caracterizar a(s) zona(s) anômala(s) associada à pluma de contaminação recorrendo à utilização de um método geofísico eletromagnético (EM34-3);
- Identificar os principais contaminantes presentes nas águas subterrâneas, através da interpretação dos resultados de análises hidroquímicas, e identificar as prováveis fontes de contaminação;
- Estudar a evolução da geometria e composição química da pluma de contaminação, ao longo dos últimos 28 anos, através da conjugação de dados recolhidos pelo método geofísico eletromagnético (EM34-3) e análises hidroquímicas;
- Fornecer uma ferramenta científica capaz de contribuir para uma melhor gestão e remediação desta área contaminada.

1.3. Metodologia de trabalho

Numa fase inicial deste trabalho, foi realizada uma intensa pesquisa bibliográfica sobre a problemática de contaminação que afeta a zona de estudo. Para tal, foram analisados vários trabalhos realizados na zona e consultadas várias fontes de informação acerca das unidades fabris operantes na zona em questão. Assim, foi possível construir uma linha cronológica da evolução tecnológica das empresas do CQE, sendo assim possível associar os possíveis efeitos na qualidade das águas subterrâneas a estes avanços tecnológicos.

O aprofundamento do conhecimento da geomorfologia em profundidade, também foi alvo de estudo neste trabalho. Para tal foram analisados vários trabalhos realizados neste âmbito, executados por: Marques da Silva (1990), Figueiredo (2001), Ferreira da Silva (1989) e František Mantlík (2010). Através da análise dos vários trabalhos recolhidos, foi possível verificar que o conhecimento acerca da geomorfologia em profundidade tem vindo a evoluir de uma forma positiva e, parte deste trabalho, pretende continuar o avanço no conhecimento deste tema. Para tal, foram reinterpretados dois perfis de prospeção elétrica de resistividade executados por Martins de Carvalho em 1975. Este trabalho enquadrou-se no tema da tese, visto que o principal objetivo da realização desta campanha de prospeção elétrica foi o estudo da contaminação das águas subterrâneas. A análise do relatório executado por Martins de Carvalho continha várias indicações sobre a existência de um sistema de *horsts* e *grabens*, cujo o conhecimento da sua geometria ainda não é conhecido com detalhe. Assim, com o auxílio do *software* Res2dinv, foi realizado um processamento informático dos dados recolhidos nessa campanha e os resultados obtidos foram posteriormente interpretados.

O principal objetivo desta tese é o estudo da evolução da qualidade das águas subterrâneas do Sistema Aquífero do Quaternário através da conjugação de dados provenientes de campanhas de análises hidroquímica das águas subterrâneas e de prospeção por indução eletromagnética. Para tal, através da análise de vários trabalhos realizados na zona estudo, foi construída uma vasta base de dados que reúne os resultados obtidos de campanhas realizadas ao longo das últimas décadas. Foram ainda adicionados os dados obtidos em várias campanhas de hidroquímica realizadas por

Carla Patinha durante a execução deste trabalho, e ainda foi executada uma campanha de prospeção por indução eletromagnética de forma a ser possível estudar o efeito da variação sazonal na geometria da pluma de contaminação. Para o tratamento dos dados utilizou-se o *software* Arcgis 10.4.1, através do qual foi executada a projeção espacial dos dados. Utilizou-se também o *software* Statistica 10, para o estudo estatístico dos dados referentes à hidroquímica.

1.4. Histórico das atividades poluentes e das medidas de remediação: estudos anteriores

Neste subcapítulo estão reunidas informações e conclusões de alguns dos mais importantes estudos efetuados sobre a contaminação de águas subterrâneas e solos na região. O objetivo deste subcapítulo é proceder a uma prévia identificação das fontes poluidoras, locais de acumulação de resíduos e caracterização dos resíduos.

Nos últimos 55 anos, o CQE tem usado o meio ambiente como recetor de diversos tipos de resíduos, quer através de descargas efetuadas em linhas de água, depósitos a céu aberto, até ao soterramento de resíduos tóxicos em solos que albergam um importante sistema de aquíferos.

Os primeiros estudos efetuados sobre a contaminação dos solos no CQE foram executados por Hall et al. (1980). As conclusões deste estudo relatam elevadas concentrações de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro. Estas conclusões foram também confirmadas por Pereira et al. (1994). Barradas (1992) constatou elevadas concentrações arsénio, chumbo e zinco, em zonas próximas às valas de São Filipe e de Canedo de Veiros e também junto ao parque de lamas de Cires.

Até ao ano de 2005 os resíduos eram essencialmente armazenados em 3 locais: parque de lamas de Cires (contendo lamas á base de cal), parque de lamas da Uniteca (contendo lamas á base de Mercúrio) e parque de lamas da Quimigal (contendo lamas á base de pirite). Ao certo, não é conhecida a quantidade de resíduos que estas estruturas acomodaram, embora estimativas apontam para números entre 250 e 500 mil metros cúbicos de resíduos industriais perigosos. Outros estudos (Atkins, 1997; Costa et al., 2001; Esmeraldo, 1994) referiram a existência 150 000 t de resíduos de pirite (parque de lamas da Quimigal), 60 000 a 100 000 t de resíduos contendo Hg (parque de lamas da Uniteca) e 300 000 a 320 000 t de hidróxido de cálcio (parque de lamas da Cires). Os resíduos eram despejados diretamente sobre os solos arenosos e a céu aberto. As chuvas, que dissolviam e transportavam parte dos resíduos, eram conduzidas para as valas de São Filipe e da Breja. Os resíduos transportados pela chuva até estas valas, depositavam-se nos sedimentos envolventes ou acabavam por se misturarem com outras descargas líquidas provenientes do CQE, que também utilizavam estas valas para conduzir resíduos líquidos até à Ria de Aveiro (Esmeraldo, 1994).

Os resíduos líquidos eram despejados através das valas de São Filipe, da Breja e da do Canedo de Veiros (figura 1.3). Estes resíduos consistiam numa mistura de mercúrio, arsénio, chumbo, zinco, ferro, anilina, amónia, benzeno e seus derivados (Barrosa, 1985). Segundo Leitão (1997), a vala da Breja conduzia os efluentes da estação de tratamento de Cires até ao rio Fontela. Em 1975, a Uniteca procedeu à construção de uma conduta na vala de São Filipe de forma a conduzir os

resíduos líquidos diretamente para o Esteiro de Estarreja (Atkins, 1997), deixando as valas da Breja e Canedo de Veiros de ser utilizadas.

Em 1985, a Quimigal registou o despejo de 100 m³/h de resíduos líquidos sem tratamento (Leitão 1997). A partir do ano 2000 estas descargas começaram a ser objeto de tratamento assegurado pelo Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro.

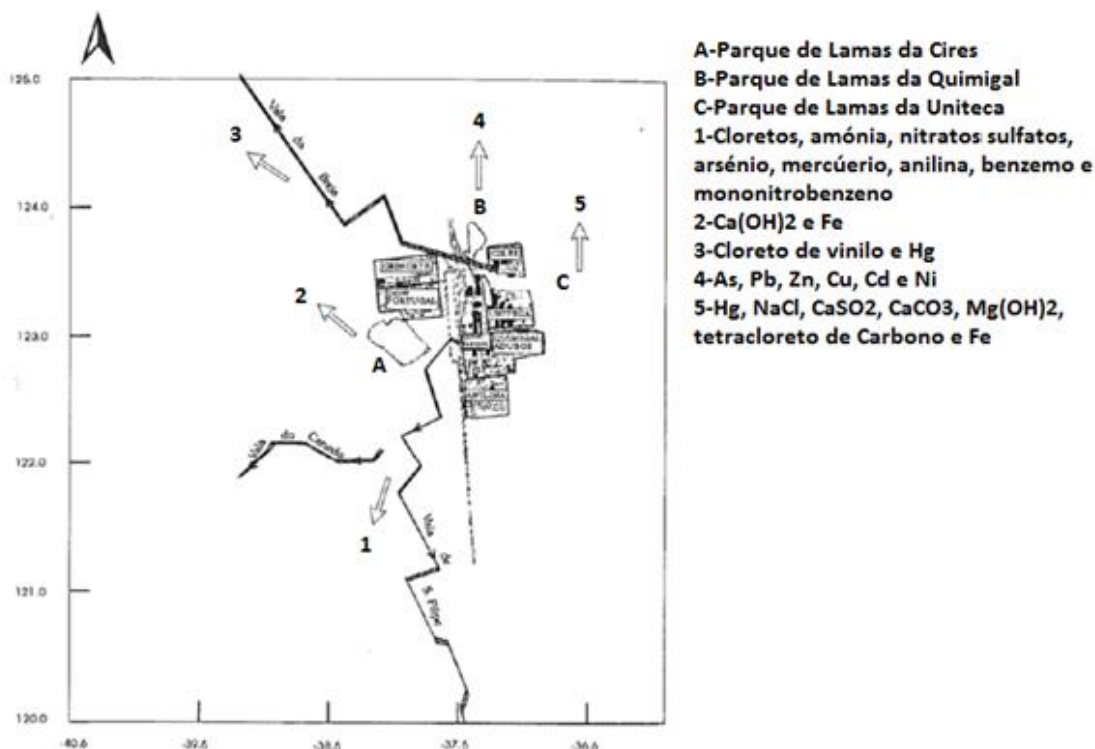


Figura 1.3 - Localização esquemática das indústrias do CQE e respetivos parques de lamas, valas de efluentes e principais poluentes delas provenientes (adaptado de Leitão, 1997)

Em 1994, o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) procedeu, até à data referida, ao estudo mais completo da poluição na região de Estarreja. O objetivo deste estudo foi a caracterização química das águas subterrâneas e dos solos na zona envolvente ao CQE. As conclusões afirmam que, em todos os parâmetros analisados, as águas continham concentrações muito superiores aos valores máximos admissíveis para o consumo humano, sendo os elevados teores de mercúrio, arsénio, zinco, cloretos, benzeno, nitrobenzeno e clorobenzeno os mais preocupantes. Em relação à contaminação dos solos, só foram realizadas análises a metais. Os sedimentos adjacentes à vala de São Filipe apresentaram elevadas concentrações de chumbo, zinco, mercúrio e cobre. As indicações finais deste estudo sugeriram a contenção da fonte de poluição antes de se proceder à descontaminação do aquífero. Por isso foi proposta a cobertura dos Parques de Lamas da Quimigal e Uniteca e acabar definitivamente com as descargas líquidas na vala de São Filipe, de Canedo de Veiros e da Breja.

Em 1994, o Gabinete da Qualidade da Vida da CME apresentou a ideia de construir um aterro sobre o parque de lamas de Cires. As lamas deste parque são caracterizadas por pH alcalino o que ajudava

a impermeabilização do aterro. Esta ideia foi rejeitada devido ao local não ter características adequadas para suportar o peso dos resíduos. Os resíduos do parque de lamas da Cires foram analisados e considerados de baixo risco, pelo que continuam até aos dias de hoje no local (Fernandes, 2011). Em 1997, a Cires, a CME e o Ministério da Agricultura mandaram executar um estudo com vista ao aproveitamento destes resíduos para a produção de milho. Os resultados foram positivos, mas a ideia foi abandonada (Atkins, 1997). Como foi dito anteriormente, os resíduos continuam a céu aberto, sem qualquer tipo de vedação ou proteção, estando expostos á chuva e vento, sendo que estes resíduos de carácter básico podem cobrir outros resíduos perigosos com elevados teores de mercúrio (Fernandes, 2011). Para além disso, o parque de lamas de Cires encontra-se numa lagoa, elemento bastante importante no ecossistema da zona, que agora se encontra contaminada e submersa pelos resíduos.

Em 1998, nasceu o grupo responsável pela descontaminação de solos e águas de Estarreja, denominado de ERASE (Empresa para a Regeneração Ambiental dos Solos de Estarreja). A ERASE é constituída pela CME, Quimigal, Anilina, Cires e Uniteca e contando também com o apoio da MAOT. O primeiro projeto deste grupo foi o ERASE I e os estudos foram realizados pela empresa Atkins Portugal com o objetivo de estudar opções para o condicionamento dos resíduos dos parques de lamas. As conclusões do estudo foram as seguintes:

- O Esteiro de Estarreja, o Largo do Laranjo e o Largo da Coroa têm os seus sedimentos contaminados por mercúrios e outros metais pesados;
- Os sedimentos de linhas de água, valas de drenagem locais e solos subjacentes ao CQE contêm elevadas concentrações de metais;
- A concentração elevada de poluentes no aquífero superior foi atribuída aos efluentes industriais, sendo que a contaminação do aquífero inferior foi considerada pouco provável.

Em 2005, é inaugurado um aterro para resíduos perigosos, localizado próximo ao antigo parque de lamas da Quimigal. Para este aterro foram encaminhados 67 mil metros cúbicos de resíduos provenientes dos parques de lamas da Uniteca e da Quimigal. Também os solos que serviam de suporte aos parques foram transportados para este novo aterro.

De acordo com a Administração da Região Hidrográfica do Centro, foram reportados os seguintes incidentes ao E-PRTR (The European Pollutant Release and Transfer Register):

- CUF (fusão da Quimigal e Uniteca), 2007: emissão de cloretos e mercúrio no Esteiro de Estarreja;
- Sociedade Portuguesa do Ar Líquido, 2008: emissão de 79,8 kg de arsénio, valor acima da quantidade permitida por lei (5 kg/ano). O local provável desta descarga é a vala da Breja.

Em 2014 é apresentada, pela ERASE, a proposta de remediação da Vala de São Filipe. O objetivo desta obra era a escavação e remoção de solos contaminados, a construção de uma estrutura de confinamento (aterro localizado imediatamente a Sul do parque de lamas da Cires) para armazenar os solos escavados e ainda a reposição dos solos escavados por solos “limpos” com características

similares aos removidos. Também é referenciado que esta obra iria melhorar a capacidade de drenagem da vala, eventualmente proceder-se ao alargamento local da vala, construção de estruturas de manutenção dos taludes e revestir o fundo da vala com pedra. A decisão da Agência Portuguesa do Ambiente, datada de 04/02/2015, é “favorável condicionado”. Não foi possível encontrar mais documentação depois desta decisão e, entretanto, não decorreram obras no local.

Este subcapítulo permitiu identificar três estruturas de armazenamento de resíduos existentes na área ou próximo dela, ou seja, os parques de lamas de Cires, Uniteca e Quimigal. Sendo que os parques de lamas da Uniteca e Quimigal foram desmantelados durante o projeto ERASE I.

Também foram identificadas as valas usadas para escoar resíduos líquidos. A vala de São Filipe encontra-se bem estudada e documentada. A vala da Breja é referenciada no estudo ERASE II como uma vala que não apresenta contaminação relevante, apesar de esta ter servido como via de descarga de resíduos líquidos. Esta vala está referenciada por Ordens (2007), que a associa à geometria de uma anomalia de condutividade elétrica, situada junto ao CQE. A vala de Canedo de Veiros também é identificada, parece ser a menos investigada, pois não existem documentos que provem que esta vala tenha sido usada para descarga de resíduos. Apesar disso, Barradas (1992) refere a existência de uma conduta usada para encaminhar resíduos líquidos até à vala Canedo, que segue até à Lagoa de Veiros, e refere também que esta conduta teria origem provável no CQE. Utilizando prospeção eletromagnética, Ordens (2007) foi capaz de identificar um foco de contaminação com origem na Lagoa de Veiros e por métodos hidroquímicos, o mesmo autor afirma que é provável que a origem destes resíduos tenha sido a Uniteca e a Quimigal. Foram também identificadas as principais empresas relacionadas com descargas líquidas e sólidas e, de uma forma muito geral, a composição dos resíduos contaminantes.

2. Geologia

2.1. Enquadramento geológico

Apesar da zona de estudo abranger uma área onde apenas afloram depósitos detríticos de idade holocénica e plio-pleistocénica, é essencial conhecer a geologia envolvente à zona de estudo (figura 2.1) para se perceber o funcionamento do sistema de aquíferos que se encontra na zona de estudo. As idades das formações geológicas na região estão situadas num amplo intervalo temporal que teve início no pré-câmbrico e terminou no quaternário (Teixeira, 1962; Barradas, 1992).

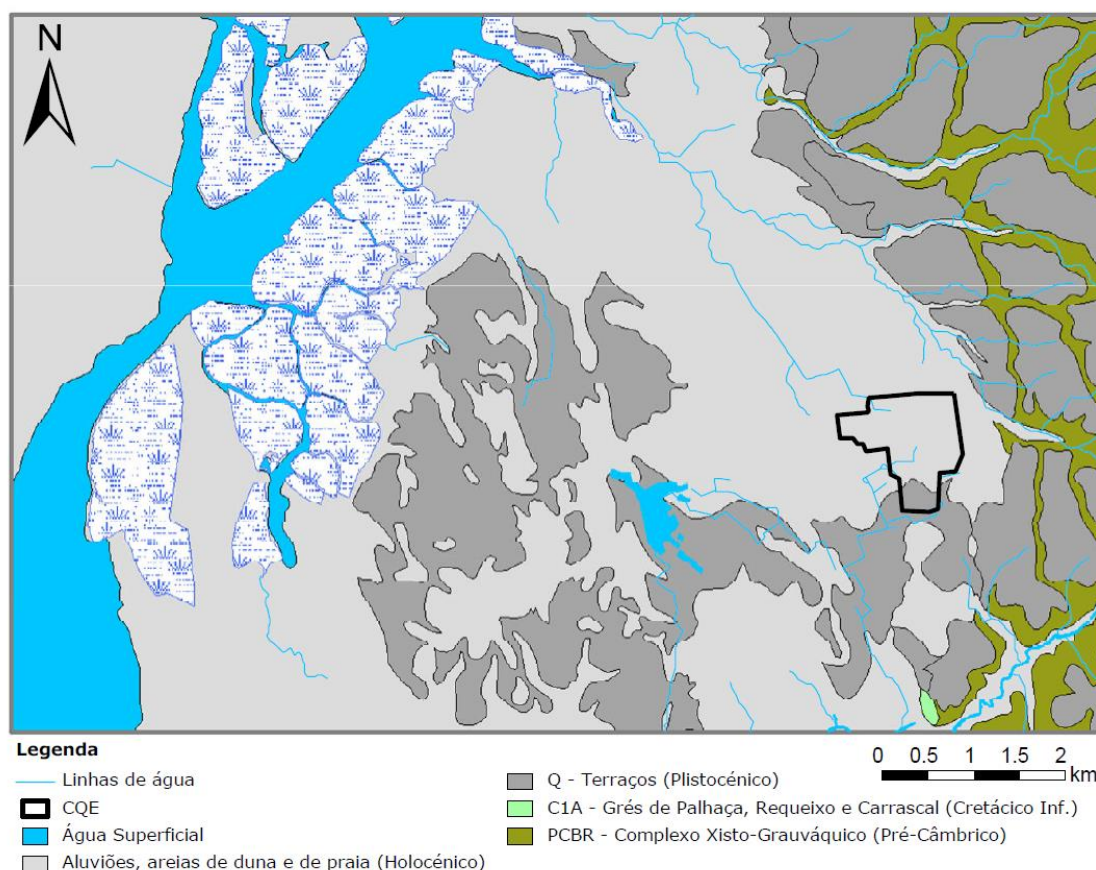


Figura 2.1 - Geologia da zona enquadrante da área de estudo (Ordens, 2007)

As principais formações litoestratigráficas são apresentadas de seguida pela seguinte ordem: da mais antiga para a mais recente.

- Pré-câmbrico: as formações afloram a Este da zona de estudo e pertencem ao Complexo Xisto Grauváquico (CXG). Trata-se de xistos que regionalmente são conhecidos por “Xistos de Aradas” (Souza Brandão, 1914), que se estendem por uma faixa de natureza filitosa entre Espinho e Albergaria-a-Velha, desaparecendo a Sul (Barradas, 1992). Os xistos em questão, sofreram metamorfização até à zona da clorite, sendo que afloram xistos quartzo-sericíticos, quartzo-sericítico-cloríticos, clorito-sericítico moscovíticos, mais ou menos ondulados com xistosidade vertical orientada a N30°W (Ferreira da Silva, 1989). Esta

formação é limitada a Este por um acidente tectónico: a chamada falha Porto-Tomar (Ferreira da Silva, 1989).

- Mesozóico: referentes a este período apenas existem depósitos com idade Cretácica (C^1_a) (Ordens, 2007) que apenas afloram na zona de Estarreja, junto à estação de caminhos-de-ferro (Ferreira da Silva, 1989). Esta formação, juntamente com o CXG, constitui o substrato sobre o qual se sobrepõem cascalheiras dos aluviões e antigas praias (Ferreira da Silva, 1989; Ordens, 2007). Esta unidade assenta sobre os xistos pré-câmbrios e, mais a Sul (Eirol-Requeixo), sobre o Triássico (Barradas, 1992) e mergulha para ocidente (Ordens, 2007). Trata-se de um grés argiloso, conglomerático, com intercalações de argilas, areias e calhaus rolados (de quartzo e/ou quartzito), de tonalidade esbranquiçada, acinzentada ou amarelada (Ordens, 2007). A fração argilosa apresenta uma natureza predominantemente caulinítica-ilítica, aparecendo no topo desta fração montmorilonite (Barradas, 1992).
- Quaternário: durante este período a linha costeira sofreu grandes oscilações até chegar à posição atual. Estas oscilações geraram diferentes terraços e praias antigas que se encontram interligadas e dispostas em degraus (Teixeira, 1946; Barradas, 1992). Na região as formações quaternárias apresentam várias unidades geológicas com idades desde o Pliocénico até à atualidade (Barradas, 1992). Das mais antigas para as mais recentes tem-se:
 1. Pliocénico: trata-se de praias antigas ou terraços fluviais, distribuídas pelas cotas de 5-8 metros (Q^4_a) e 15-20 metros (Q^4_b) formando extensas zonas planas (Ferreira da Silva, 1989). Litologicamente trata-se de areias finas a grosseiras, com intercalações de areias argilosas e lodos, e com cascalheira na base. Tanto as areias como as cascalheiras de base, apresentam calhaus rolados de pequena a média dimensão (Ferreira da Silva, 1989; Ordens, 2007).
 2. Holocénico: esta unidade é caracterizada pela ocorrência da Transgressão Flandriana (Teixeira et al., 1980), que deu origem a dois tipos de depósitos modernos: aluviões, depositados nos leitos das linhas de água existentes na região, e a formações dunares litorais e interiores (Ferreira da Silva, 1989; Barradas, 1992). As formações dunares (Ad), localizadas a Oeste da zona de estudo, após a antepraia, paralelas à faixa litoral, formam um vasto cordão que nalguns pontos atinge 10 metros de altura (Soares de Carvalho, 1985; Barradas, 1992). As formações dunares interiores estendem-se até à zona inter-mareal da Ria de Aveiro, prolongam-se para Norte até Ovar e para Sul até Estarreja-Pardilhó-Murtosa (Barradas, 1992). Esta última formação aflora em toda a área de estudo e, litologicamente, é constituída por areias finas a muito finas, com fraca componente argilosa, de cores geralmente claras, esbranquiçadas ou amareladas (Ordens, 2007). Os aluviões estão associados ao rio Antuã, a outras linhas de água de menor caudal e também à Ria de Aveiro. Litologicamente são compostos por areias, siltes lodosos e lodos (Ordens, 2007).

2.2. Litoestratigrafia

Através da interpolação de várias sondagens, Ordens (2007) construiu um bloco diagrama da litoestratigrafia da área de estudo (figura 2.2). Através do bloco diagrama construído, é possível concluir o seguinte (Ordens, 2007):

- A espessura da sequência de sedimentos holocénicos e plioplistocénicos aumenta progressivamente de Este para Oeste e de Norte para Sul;
- As camadas de lodos são praticamente inexistentes na zona Nordeste da área de estudo, sendo que as camadas de areias superficiais e de areias finas assentam diretamente sobre o xisto;
- O substrato rochoso é constituído por xistos na parte Este da área de estudo e por grés do Cretácico na parte Oeste.

No entanto, o próprio autor refere que o bloco diagrama construído apresenta algumas limitações, tais como representar sempre os xistos do Pré-Câmbrico como camada base, mesmo quando as sondagens não atingem esta formação, o que se sucede na zona mais Oeste da área de estudo. Assim sendo, a geometria do substrato rochoso não está de acordo com as geometrias propostas na bibliografia, que indicam que os xistos do Pré-Câmbrico se afundam progressivamente em estrutura de teclas de piano para Oeste devido ao padrão de fracturação (Condesso de Melo et al., 2002; Condesso de Melo & Marques da Silva, 2007).

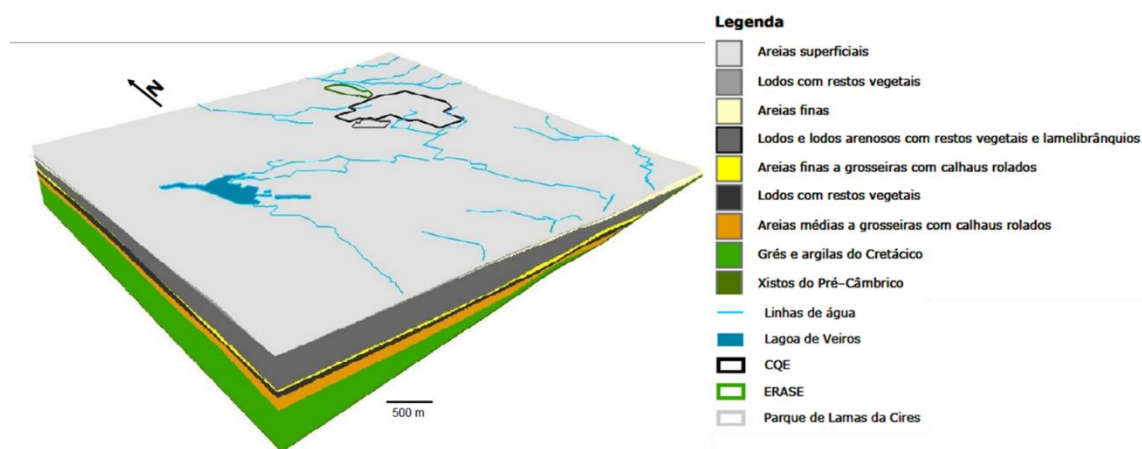


Figura 2.2 - Bloco diagrama da litoestratigrafia da área de estudo (exagero vertical de 10 vezes) (Ordens, 2007)

2.3. Geomorfologia e geologia estrutural

2.3.1. Trabalhos anteriores

A zona de estudo está inserida numa zona aplanada designada por planície litoral, apresentando cotas entre os 0 e 20 metros e é caracterizada por uma disposição em degraus dos depósitos quaternários, correspondentes a níveis de antigas praias (Teixeira, 1946), e que estão localizados entre Albergaria-a-Nova e Espinho (Barradas, 1992). Esta série de praias antigas vão sendo sucessivamente mais baixas e modernas em direção a poente e muitas vezes encontram-se

cobertas por areias eólicas (Ferreira da Silva, 1989). Esta disposição deveu-se a avanços e recuos da linha costeira durante o Quaternário (Barradas, 1992).

As formações quaternárias presentes na região assentam sobre formações detríticas do Cretácico e, em algumas zonas, assentam diretamente sobre o Complexo Xisto Grauváquico (CXG).

A Este, a planície litoral fronteira com o CXG, separados por um conjunto de falhas que apresenta uma orientação essencialmente NNW. Esta zona chamada de zona de abrasão dominante deve o seu nome ao processo erosivo que ocorreu antes do Quaternário e que deixou a descoberto o CXG (Barradas, 1992).

Este trabalho também tem como objetivo dar um contributo na área da geologia estrutural. Para tal, irão ser processados dados de sondagens elétricas executadas em 1974. Para um processamento mais fiável, todo o conhecimento sobre a geologia em profundidade é essencial. Assim foi feita uma pesquisa bibliográfica, reunindo alguns trabalhos da zona com contributos nesta área.

Marques da Silva (1990), através da interpretação de 4 sondagens mecânicas chegou a um modelo de um perfil geológico (figura 2.3), no qual conseguiu identificar duas falhas, sendo que a falha situada mais a Oeste não afeta a formação argilosa, afetando apenas os arenitos e o soco xistoso. A outra falha, localizada mais a Este, soergueu o soco xistoso, afetando a formação argilosa que foi totalmente erodida (Figueiredo, 2001). Figueiredo (2001), através de prospeção gravimétrica, realizou um perfil (P1E-W) quase incidente com o perfil realizado por Marques da Silva. O perfil realizado por Figueiredo apresenta uma anomalia negativa no centro do perfil. Descartando a hipótese de o soco xistoso apresentar um acidente tectónico, Figueiredo justifica a anomalia negativa resultante do soco ígneo apresentar um acidente tectónico com um rejeito vertical muito grande. Este acidente tectónico é novamente registado, um pouco mais a sul, no perfil P2E-W. Neste perfil, Figueiredo interpreta dois grandes blocos abatidos para justificar a anomalia negativa. Nas conclusões, Figueiredo confirma que o soco xistoso é constituído por um sistema complexo de *horsts* e *grabens*.

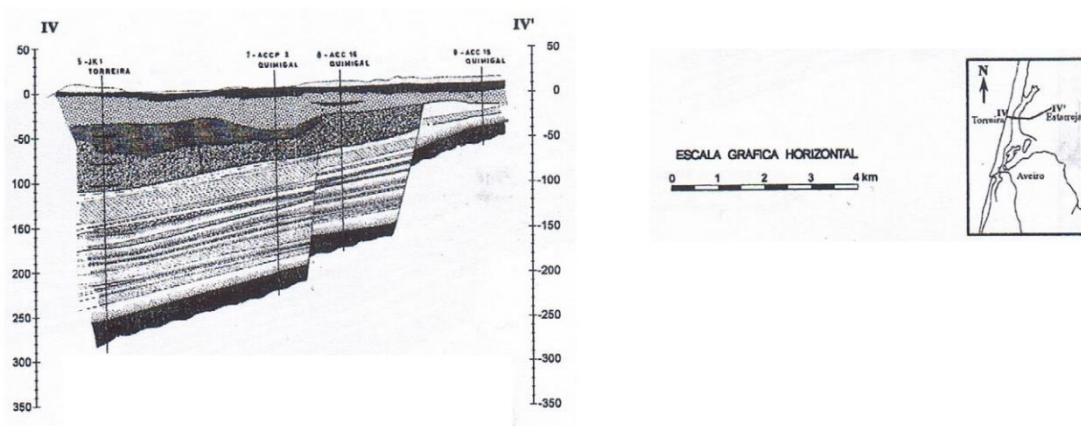


Figura 2.3 - Perfil IV – IV' (adaptado de Marques da Silva, 1990)

2.3.2. Processamento e interpretação dos dados de prospeção da resistividade elétrica

2.3.2.1 Introdução

A prospeção elétrica divide-se em dois tipos de métodos: os que utilizam fontes naturais (métodos de potencial espontâneo e das correntes telúricas e magneto-telúricas) e os métodos que utilizam fontes artificiais (método da resistividade elétrica, eletromagnético e da polarização induzida). Todos os métodos de prospeção elétrica baseiam-se no mesmo princípio fundamental: localização de anomalias elétricas provenientes de contrastes de propriedades elétricas dos materiais estudados.

Segundo Lourenço (2006), as aplicações da prospeção elétrica são bastante variadas:

- Hidrologia: prospeção de águas subterrâneas e caracterização da interface água doce-água salgada;
- Prospeção mineira: pesquisa de jazigos de minerais metálicos e não metálicos e localização de estruturas associadas a jazigos minerais;
- Geotecnia: localização de cavidades, falhas, fissuras, *permafrost*, túneis e galerias, profundidade do *bedrock* e caracterização mecânica de estruturas geológicas;
- Arqueologia: mapeamento de fundações de construções antigas soterradas;
- Ambiente: localização de regiões contaminadas, monitorização de poluentes em águas subterrâneas e controlo da dispersão de lixiviados.

Os princípios teóricos (matemáticos e físicos) utilizados para explicar o funcionamento desta técnica de prospeção, podem ser consultados na Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Geologia realizada por José Lourenço em 2006.

2.3.2.2 Processamento dos dados de prospeção elétrica

2.3.2.2.1 Introdução

A recolha dos dados foi realizada em 1975 (ACavaco, Professor Martins de Carvalho) e a geometria usada foi a configuração de Schlumberger. Na altura não existia a tecnologia computacional capaz de processar dados de prospeção elétrica, sendo que os cálculos das isoressistividades eram realizados manualmente.

O objetivo principal desta campanha de prospeção geofísica foi o mapeamento da pluma de contaminação provocada pelo CQE. O autor, para além de identificar a pluma de contaminação, propôs um conjunto de falhas associado ao CXG. No entanto, esta interpretação foi feita recorrendo ao antigo método de ajustamento manual de curvas padrão, baseadas em modelos 1D. Contudo, o número de curvas padrão disponível é limitado e interpretações 1D têm dificuldade em responder a efeitos bidimensionais (2D). Até à data nunca foi realizada uma campanha geofísica que permitisse identificar este conjunto de falhas com o detalhe apresentado, nem foram aplicados

modelos de inversão 2D aos dados existentes. Por isso, o reprocessamento e reinterpretação dos dados recolhidos, recorrendo às técnicas atuais de inversão 2D, é de extrema importância para o conhecimento da geologia da zona. No entanto, há que ter presente que a lógica de aquisição dos dados em 1975, não foi 2D, mas sim 1D. Por isso pode haver algumas dificuldades na inversão devido à distância entre os pontos de amostragem e à estratégia de sondagens elétricas seguida na altura.

2.3.2.2.2 Digitalização dos dados

Numa fase inicial foi necessário proceder à digitalização e georreferenciação dos dados de campo (Figura 2.4).

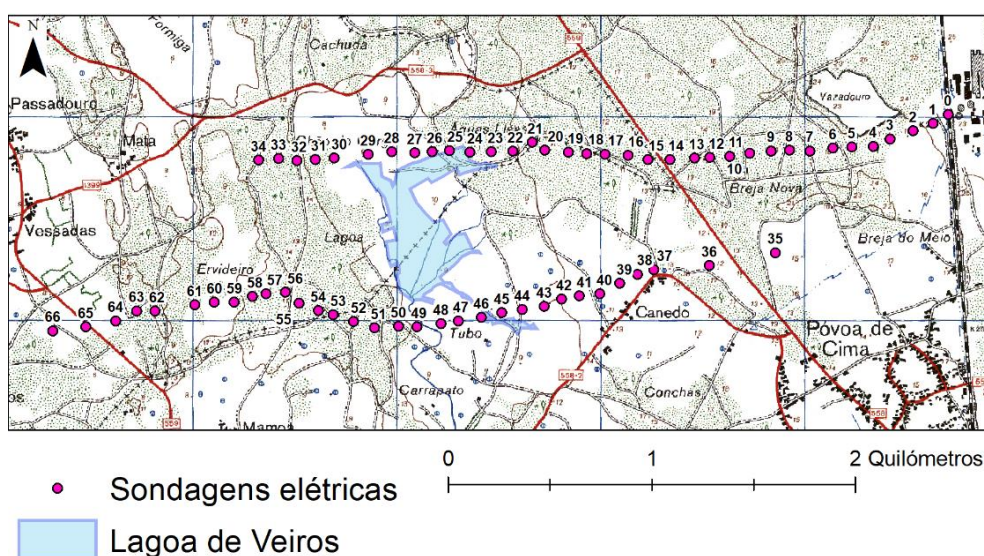


Figura 2.4 – Pontos de amostragem georreferenciados e interpretação original

O autor dos trabalhos, para além de identificar a pluma de contaminação, identificou também um possível sistema falhas (Figura 2.5).

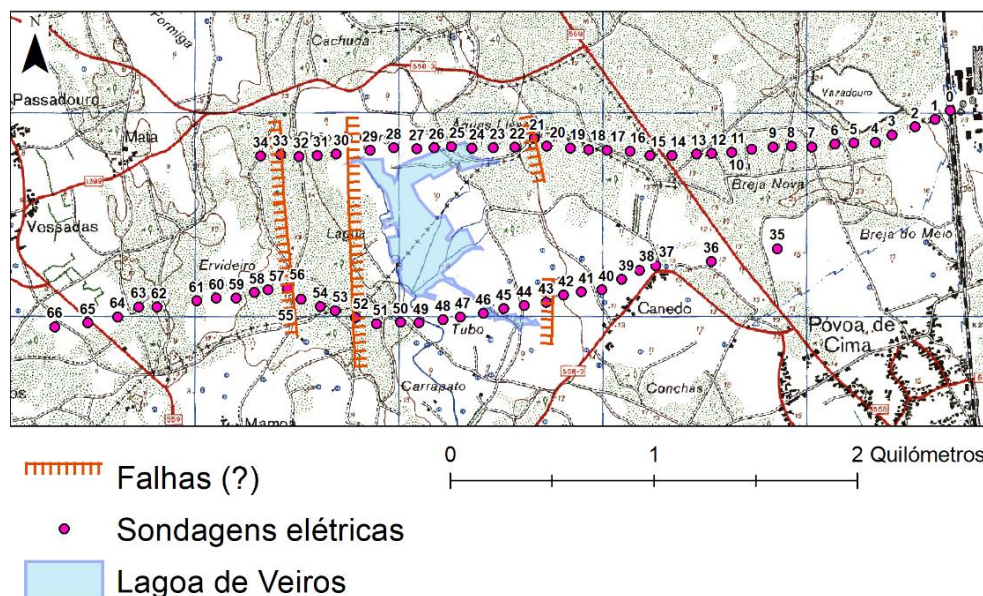


Figura 2.5 – Georreferenciação das falhas interpretadas (1975)

2.3.2.2.3 Software utilizado

O *software* utilizado para fazer a inversão dos dados foi o Res2dinv. Para mais informações acerca do funcionamento deste *software* consultar Tutorial: 2-D and 3-D electrical imaging surveys (Loke M. H., 2004).

2.3.2.2.4 Análise e processamento dos dados

A primeira análise realizada foi a identificação de medições com resistividade anómalas. Para tal utilizou-se uma aplicação do RES2DINV (*Edit -> Exterminate Bad Data Points*). Estes valores anómalos podem dever-se a vários fatores: contactos deficientes no circuito elétrico, elevada resistência de contacto entre os eléctrodos e o solo (Loke, 2004). A aplicação do RES2DINV expõe as medições sob a forma de perfis correspondentes às profundidades médias dos diferentes níveis de investigação. São consideradas medições anómalas, aquelas que apresentem valores de resistividade muito diferentes das medições mais próximas. Segundo Loke (2004), nestes casos o melhor procedimento consiste na remoção de modo a que as medições anómalas não afetem o modelo a obter. Depois de identificadas as medições anómalas, estas são removidas de posteriores fases de processamento. A figura 2.6 mostra os dados antes e depois de serem removidas as medições anómalas de um perfil.

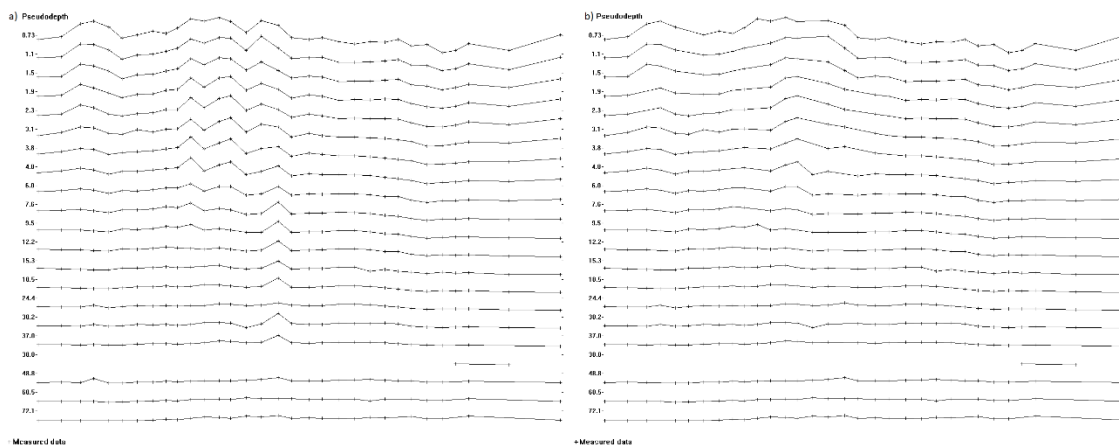


Figura 2.6 - Dados antes e depois da remoção de medições anómalas (perfil VI)

Como se pode verificar, existe um grande número de medições anómalas, pelo que é preciso ter o cuidado para não se eliminar um elevado número de medições.

Visto que a recolha de dados utilizou 1198 posições diferente para os eléctrodos, foi usada a rotina *Use extended model* para o arranjo do modelo dos blocos (figura 2.7). Segundo Loke (2004), esta rotina permite que o número de blocos exceda o número de medições e é a mais adequada para processar dados em que a sua recolha tenha usado mais de 50 eléctrodos.

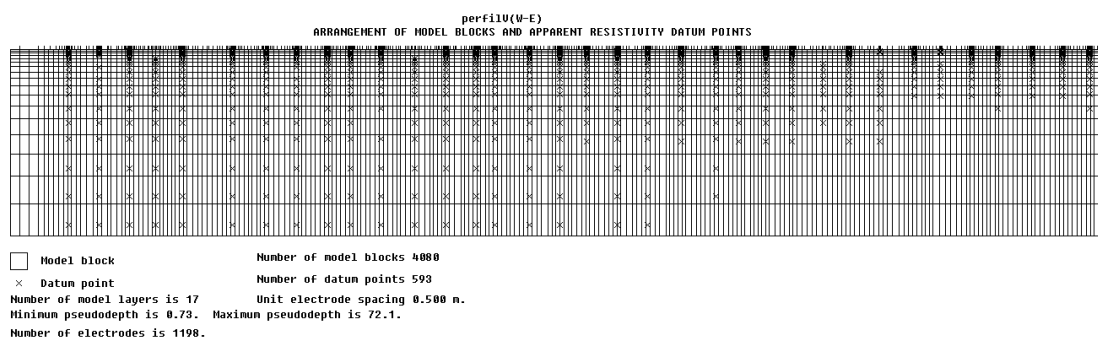


Figura 2.7 - Arranjo do modelo dos blocos

Porém, como se pode verificar existe na figura 2.7, existe uma zona do diagrama que não apresenta medições. Esta zona foi posteriormente apagada devido a apresentar resultados com elevado erro de aproximação.

Devido à disposição dos materiais geológicos na área de estudo, o *damping factor* foi alterado de forma a favorecer a representação de estruturas horizontais.

A inversão usada foi a do tipo *Least-Squares* e os resultados foram os seguintes:

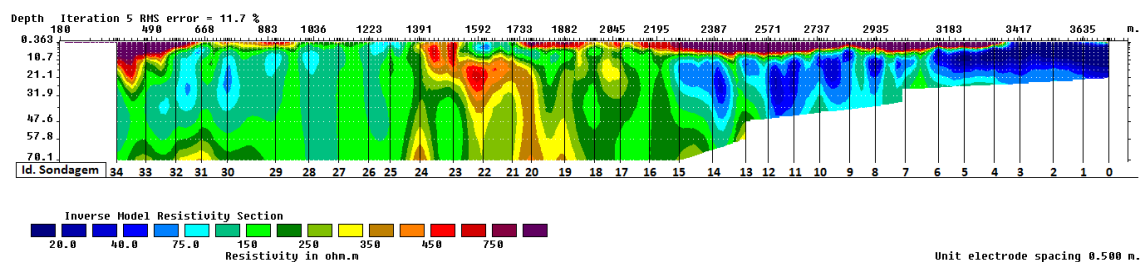


Figura 2.8 - Inversão do perfil V

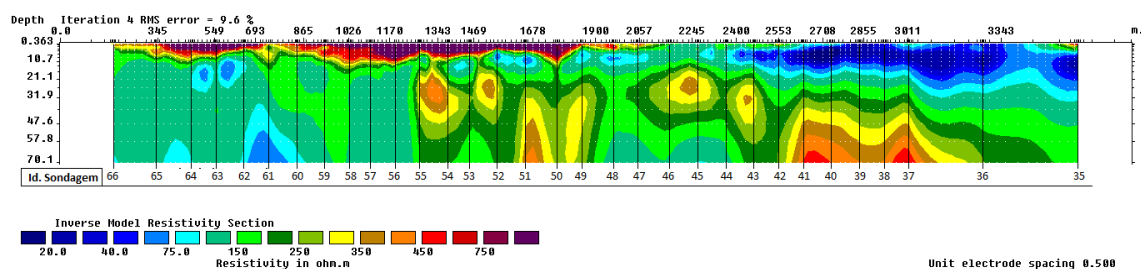


Figura 2.9 - Inversão do perfil VI

As secções apresentadas nas figuras 2.13 e 2.14 apresentam geometrias distorcidas devido às escalas horizontais e verticais não serem iguais. As secções com escalas verticais e horizontais iguais encontram-se em anexo.

2.3.2.2.5 Interpretação das secções

Secção V (figura 2.10):

- A zona superficial com resistividade superior a 750 ohm.m corresponde a areias secas;
- É possível verificar a profundidade do nível freático, máximo de 12.5 metros e aflora em duas zonas: entre as sondagens 24 e 28 e entre as sondagens 21 e 22. Estas zonas correspondem à Lagoa de Veiros;
- A pluma de contaminação encontra-se localizada na zona superior direita da secção, com valores de resistividade inferiores a 75 ohm.m. Esta estende-se pelo menos até à sondagem 11;
- Entre as sondagens 19 e 23, encontra-se uma zona com valores de resistividade elevados que vão desde a profundidade máxima interpretada até 10 metros de profundidade;
- Entre as sondagens 29 e 34, encontra-se também uma zona com valores de resistividade elevados, mas a uma profundidade interpretada de 55 metros;
- As zonas referenciadas nos dois pontos anteriores sugerem uma diferenciação litológica. As zonas adjacentes apresentam valores de resistividade mais baixos associados a rochas sedimentares que compõe o aquífero. Já as zonas referenciadas anteriormente, apresentam valores de resistividade elevados que não podem ser associados às rochas

anteriormente referidas. Através do conhecimento da geologia local estas zonas são atribuídas a *horsts* do substrato mais resistivo.

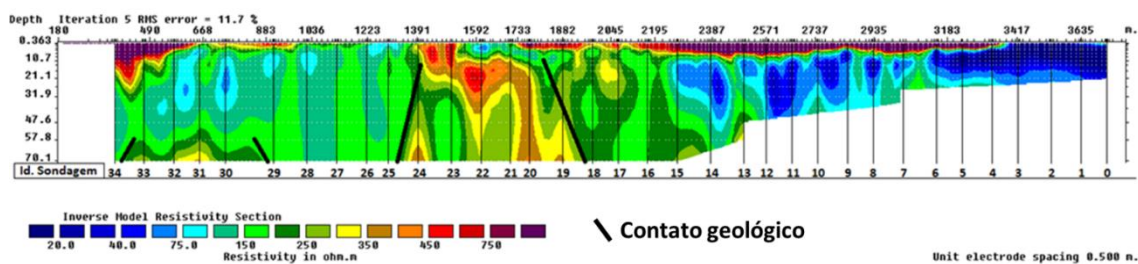


Figura 2.10 - Interpretação secção V

Secção VI (figura 2.11):

- A zona superficial com resistividade superior a 750 ohm.m corresponde a areias secas;
- A pluma de contaminação localiza-se na zona superior direita do perfil, com valores de resistividade inferiores a 75 ohm.m. Esta estende-se pelo menos até à sondagem 42;
- A zona imediatamente abaixo da pluma de contaminação apresenta valores superiores a 300 ohm.m. Esta zona estende-se até à sondagem 43;
- Zona com resistividade superior a 300 ohm.m entre as sondagens 50 e 55. Esta zona estende-se desde a profundidade máxima estimada até 25 m de profundidade estimada;
- A justificação das zonas referenciadas nos dois pontos anteriores é a mesma que foi apresentada no último ponto da interpretação da secção V.

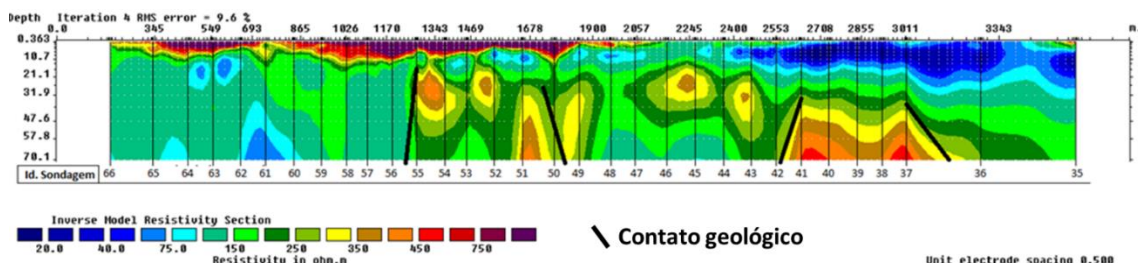


Figura 2.11 - Interpretação secção VI

Através da correlação espacial das duas secções procedeu-se aos mapeamentos das prováveis falhas, assumindo-se que existe continuidade linear entre as duas secções (figura 2.12).

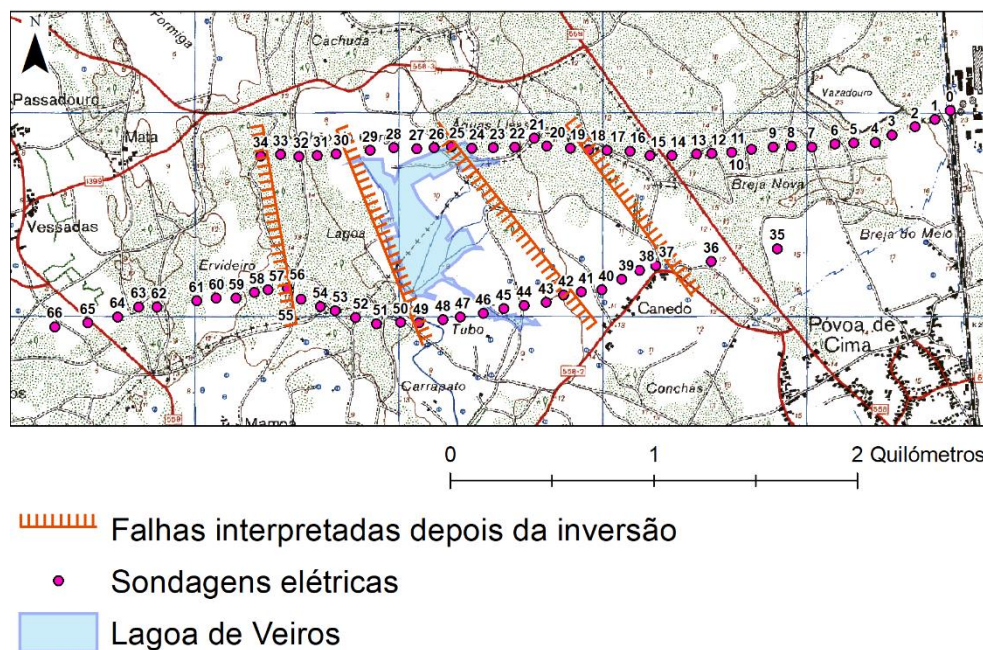


Figura 2.12 - Georreferenciação das falhas interpretadas

As falhas têm uma orientação SE-NW, o que está de acordo com trabalhos realizados anteriormente. O sistema de *horsts* e *grabens* pode explicar a localização da lagoa de Veios, como se pode verificar através da figura 2.13. A lagoa de Veios está localizada entre os dois *horsts* propostos, o que corresponde a um abatimento topográfico natural muito provavelmente provocado pelo abatimento do graben.



Figura 2.13 - Esquema ilustrativo simplificado da localização da lagoa de Veios

Para além da localização da Lagoa de Veios, a localização destes *horsts* tem uma influência direta no movimento das águas subterrâneas (figura 2.14).

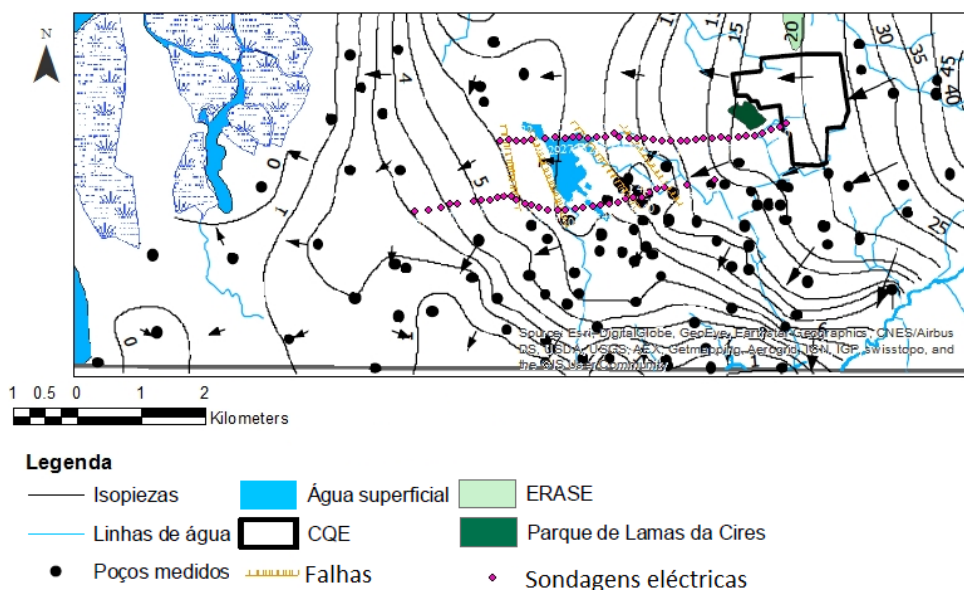


Figura 2.14 - Georreferenciação das falhas interpretadas (adaptado de Ordens, 2007)

Provavelmente, os *horsts* atuam como “barreira” para a circulação de águas subterrâneas, contribuindo assim para a geometria em leque da rede de fluxo.

A pluma de contaminação também foi mapeada (figura 2.15).

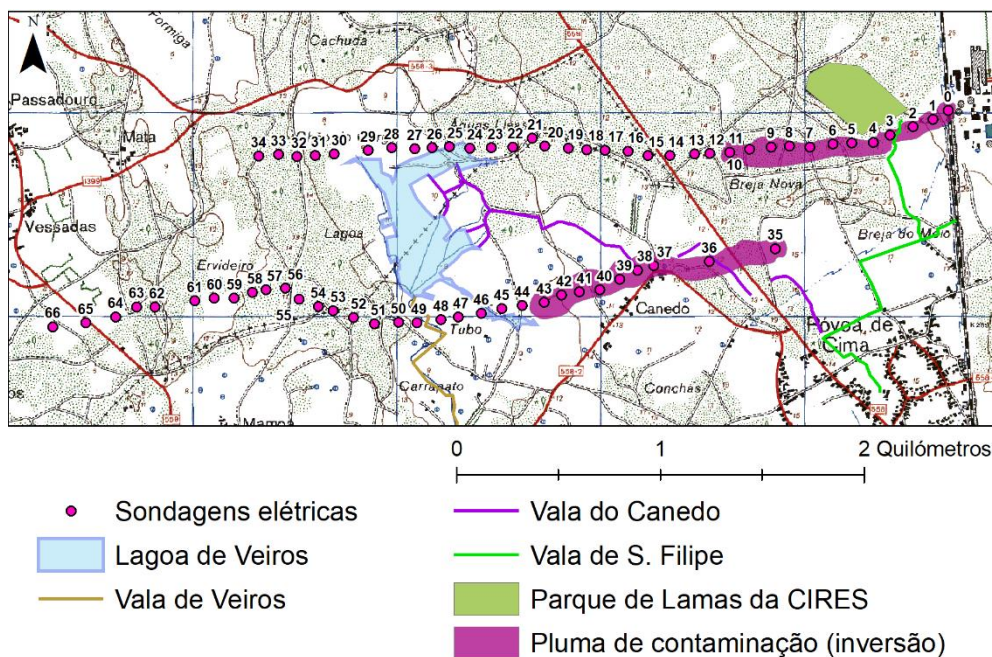


Figura 2.15 - Mapeamento da pluma de contaminação interpretada

Apesar de não ser possível provar através destes dois perfis, as duas plumas de contaminação presentes na figura 2.15, poderão estar interligadas. Apesar disso, a pluma de contaminação

localizada mais a Norte, está diretamente relacionada com o parque de lamas da Cires. A pluma de contaminação localizada mais a Sul coincide com a localização da vala do Canedo.

2.3.2.2.6 Conclusões

Como foi demonstrado, o substrato apresenta uma complexidade estrutural que até agora não tinha sido estudada com tanto detalhe. Também foi demonstrado que a geometria do substrato teve influência direta na localização da lagoa de Veiros e na circulação das águas subterrâneas. Quanto à pluma de contaminação, foram identificadas duas possíveis fontes: o parque de lamas de Cires e a vala do Canedo. O parque de lamas da Cires já foi bastante referenciado no capítulo 1.4 como fonte de contaminação. Como já foi referido (capítulo 1.4), não existe documentação acerca da utilização da vala do Canedo para conduzir efluentes provenientes do CQE, mas Barradas (1992) e Ordens (2007) concluíram que esta vala foi usada para tal. O processamento e posterior interpretação destes dados vêm corroborar tais conclusões.

3. Hidrogeologia

3.1. Unidades aquíferas

A zona de estudo está localizada numa área que compreende dois sistemas de aquíferos (Marques da Silva, 1990):

- Sistema Aquífero do Quaternário: sistema superficial, composto por duas unidades distintas (Leitão, 1997; Marques da Silva, 1990);
- Sistema Multífero do Cretácico: sistema profundo, também ele composto por várias unidades (Marques da Silva, 1990).

O Sistema Aquífero do Quaternário é composto por um conjunto de várias unidades aquíferas. Apesar de Barradas (1992) dividir este sistema em três unidades distintas, a maior parte dos autores (Ferreira da Silva, 1989; Marques da Silva, 1990; Ordens, 2007) divide este aquífero em duas unidades. Segundo as publicações dos autores anteriormente referenciados, as duas unidades presentes na área de estudo, pertencentes ao Sistema Aquífero do Quaternário, são:

- Primeira unidade aquífera: trata-se de um aquífero superficial freático e litologicamente é instalado, do topo para a base, em areias superficiais (de duna), areias finas por vezes com pequenos calhaus rolados, intercalações de lodos e areias lodosas com restos vegetais. Esta unidade apresenta grande permeabilidade e porosidade o que a torna muito vulnerável à poluição. A sua recarga é realizada através da precipitação atmosférica.
- Segunda unidade aquífera (conhecida como “Base do Quaternário”): trata-se de um aquífero semi-confinado e litologicamente instalado, do topo para a base, em areias finas a grosseiras com calhaus rolados e por areias médias a grosseiras com calhaus rolados. Apresenta intercalações de lodos e areias lodosas com restos vegetais. A sua recarga depende basicamente da infiltração de água proveniente da precipitação atmosférica.

As duas unidades são separadas por uma camada semi-confinante constituída por lodos e areias lodosas de espessura variável, sendo que em alguns locais pode não estar presente, nomeadamente na zona Nordeste da área de estudo, colocando assim as duas unidades em contacto e aumentando a provável contaminação da segunda unidade aquífera (Ordens, 2007).

Para o estudo da contaminação das unidades aquíferas é essencial conhecer a sua geometria. Através de *logs* de sondagens, Ordens (2007) propôs um modelo hidrogeológico tridimensional (figura 3.1).

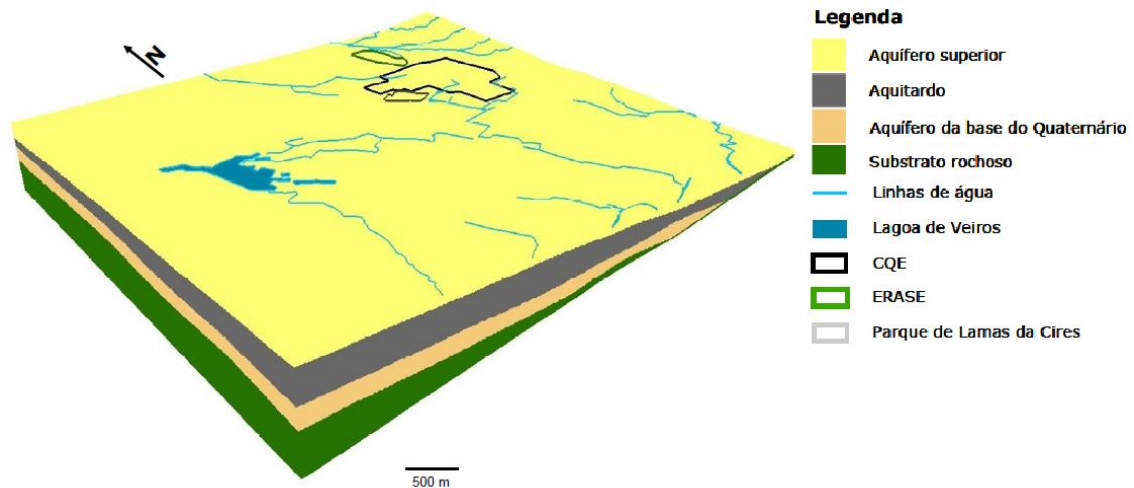


Figura 3.1 - Bloco Diagrama do SAQSA na zona de estudo (escala vertical exagerada 10x) (Ordens, 2007)

3.2. Piezometria

A piezometria da área foi alvo de diversos estudos, durante os quais foram executadas campanhas de medição de níveis piezométricos em poços e furos. Todas as redes de fluxo construídas com base nas campanhas realizadas ao longo das últimas décadas apresentam uma geometria semelhante (Ferreira da Silva, 1989; Barradas, 1992; Ordens, 2007).

A última campanha regional de medição de níveis piezométricos foi realizada por Ordens em 2006 (figura 3.2). Neste estudo só foram considerados os poços de grande diâmetro localizados na área de estudo e em zonas adjacentes, com o objetivo de ter uma percepção da direção do fluxo regional do aquífero superficial.

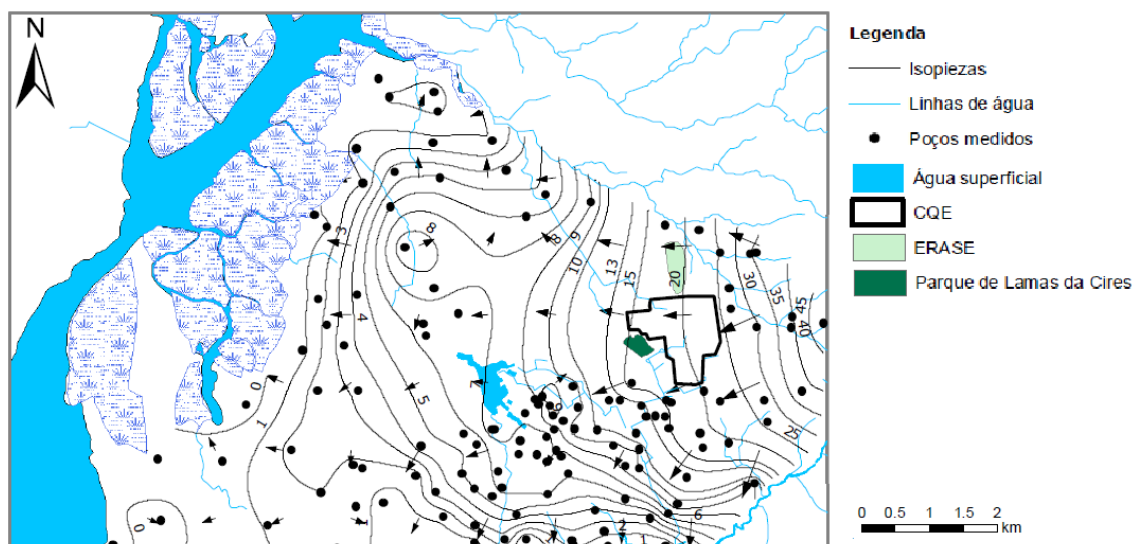


Figura 3.2 - Mapa piezométrico da zona envolvente à área de estudo (Ordens, 2007)

Junto ao CQE pode-se verificar que o fluxo das águas subterrâneas se desenvolve de Este para Oeste. A Oeste do CQE, há uma divisão das águas subterrâneas. Na zona Norte o fluxo tem uma direção SE-NW e na zona sul NE-SW.

Ordens (2007) calculou a velocidade real da água subterrânea para diferentes zonas. Para tal, utilizando a rede de fluxo construída e utilizando valores de condutividade hidráulica e de porosidade eficaz referenciados na bibliografia existente, em cada zona calculou o gradiente hidráulico e posteriormente calculou a velocidade real a partir da seguinte equação:

$$V = \frac{Ki}{\eta_e}$$

Equação 3.1

onde V é a velocidade real da água subterrânea (m/dia), K é a condutividade hidráulica (m/dia), i é o gradiente hidráulico e η_e é a porosidade eficaz. Foram utilizados valores de condutividade hidráulica referidos por vários autores e o valor de porosidade eficaz referidos por Barradas (1992).

Os resultados finais dos cálculos encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Valores de i e V (m/ano) para diferentes zonas da área de estudo (Ordens, 2007)

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

Ordens (2007) refere que a velocidade calculada para zonas mais distantes do CQE apresentam um grande erro associado devido ao valor da condutividade hidráulica ter sido determinado apenas nas zonas situadas nas imediações do CQE.

Dos resultados obtidos por Ordens (2007), é possível concluir que a velocidade da água subterrânea é muito maior para as zonas situadas junto ao CQE e é menor nas zonas próximas à lagoa de Veiros.

3.3. Clima e balanço hídrico

Através de informações recolhidas na base de dados da CLIMATE-DATA e no site da PACOPAR, o clima da região de Estarreja é classificado como temperado húmido, com estação seca no Verão pouco quente (classificação de Köppen - Clima Csb: Clima Mesotérmico Temperado Húmido; s - Estação seca no verão; b - Verão pouco quente, mas extenso). A temperatura média anual em Estarreja é 14.9 °C e a pluviosidade média anual é 1048 mm. O mês mais seco é julho com 12 mm. O mês mais chuvoso é janeiro, com uma média de 144 mm. O mês mais quente do ano é agosto, com uma temperatura média de 19.8 °C. Com uma temperatura média de 9.6 °C, janeiro é o mês que apresenta a temperatura mais baixa ao longo do ano. A variação das temperaturas médias

durante o ano é 10.2°. Segundo Ribeiro (1988), a região de Estarreja possui um clima marítimo com variações térmicas acentuadas, caracterizado por verões frescos e invernos suaves. A diferença entre a precipitação do mês mais seco e do mês mais chuvoso é de 132 mm. Assim, o clima da região de Estarreja, em termos de precipitação, pode ser classificado de chuvoso, pois apresenta um valor médio de quantidade total anual de 1 152 mm.

Ainda segundo as mesmas fontes, esta é uma zona que apresenta nevoeiros característicos de região oceânica (em média com 31,2 dias no ano – frequência de 8.5%). Estes são devidos a massas de ar continentais quentes que se deslocam sobre o mar e trata-se de um fenómeno estival, sensível sobretudo durante a madrugada. Segundo Marcel van Perk (2006), estes agentes climáticos são elementos muito importantes, uma vez que fixam facilmente os poluentes às gotículas em suspensão e servem de transporte para poluentes atmosféricos que acabam por se depositar na superfície terrestre e posteriormente, devido à lixiviação, infiltrarem-se no subsolo.

Nesta tese, à semelhança do último estudo do género realizado nesta região, foram utilizados os dados de precipitação e temperatura disponíveis online pela Estação de Meteorológica de Fermentelos (latitude 40°38' N, longitude 8°52' W, altitude 24 metros), procedendo-se à caracterização climatológica da região durante o ano hidrológico de 2015/2016.

A temperatura média anual, obtida no intervalo temporal considerado (ano hidrológico de 2015/16), foi de 16.4 °C, sendo que o mês de julho foi o que registou uma temperatura média mais elevada (22.2 °C) e o mês de fevereiro a temperatura média mais baixa (11.6 °C), o que perfaz uma variação de 10.6 °C. Em relação à precipitação, o valor total para o ano hidrológico de 2015/16, é de 1094.4 mm. O mês mais seco foi julho, registando uma precipitação total de 0.3 mm. Já o mês mais chuvoso foi janeiro, registando uma precipitação total de 208.5 mm.

Comparando os dados obtidos com os dados presentes na bibliografia, verifica-se que a temperatura média calculada para 2015/16 é superior à referida na bibliografia. O mês mais quente do ano foi julho, ou seja, o mês anterior ao referenciado na bibliografia e a temperatura é superior à temperatura presente na bibliografia. O mês mais frio foi o de fevereiro, ou seja, o mês seguinte ao referenciado na bibliografia. Neste caso, também a temperatura é superior à mencionada na bibliografia. Quanto à precipitação total, esta está de acordo com os valores presentes na bibliografia. O mês mais seco, julho, é o mesmo que o referenciado na bibliografia, no entanto verifica-se que o valor calculado é inferior ao referenciado na bibliografia. Também o mês mais chuvoso é coincidente, sendo janeiro em ambos os casos, no entanto verifica-se que a precipitação total calculada é superior à presente na bibliografia. Assim, em relação à temperatura, verifica-se que estas têm vindo a aumentar. Já em relação à precipitação, verifica-se que quantitativamente os valores calculados são semelhantes aos presentes na bibliografia, no entanto verifica-se que os meses de verão são mais secos e os de inverno são mais chuvosos.

A partir dos dados recolhido de temperatura (temp média) e de precipitação (PP), foram calculados os seguintes parâmetros através do método de Thornthwaite: evapotranspiração potencial (ETP), reserva de água para as plantas (RS), evapotranspiração real (ETR), défice hídrico (Def) e excedente hídrico (Exc) (tabela 3.2). Utilizou-se o valor estimado por Ordens (2007) para a capacidade máxima de água no solo utilizável pelas plantas (RS), efetuada com base no tipo de vegetação e de solos existente na zona de estudo. Para o estudo de recarga do aquífero superior (Rec) utilizou-se a média

percentual dos valores da taxa de infiltração estimados por Ferreira (1995), ou seja, 75% do excedente hídrico.

Tabela 3.2 - Balanço hídrico através do método de Thornthwaite

Mês	temp média (°C)	PP (mm)	ETP (mm)	RS (mm)	ETR (mm)	Def (mm)	Exc (mm)	Rec (mm)
outubro	18.0	151.2	81.3	100	81.3	0	69.9	52.4
novembro	14.4	39.9	75.5	64	75.5	0	0.0	0.0
dezembro	13.4	42.3	80.4	26	80.4	0	0.0	0.0
janeiro	12.4	208.5	45.5	100	45.5	0	89.4	67.0
fevereiro	11.6	198.9	43.8	100	43.8	0	155.1	116.3
março	11.8	66.9	47.3	100	47.3	0	19.6	14.7
abril	14.1	183	61.2	100	61.2	0	121.8	91.3
maio	16.6	158.4	73.2	100	73.2	0	85.2	63.9
junho	20.2	2.4	91.2	11	91.2	0	0.0	0.0
julho	22.2	0.3	94.5	0	11.5	83.0	0.0	0.0
agosto	21.9	0.6	82.6	0	0.6	82.0	0.0	0.0
setembro	19.8	42	66.2	0	42.0	24.2	0.0	0.0

Através da análise da tabela 3.2, observa-se que o aquífero estudado entrou em deficiência hídrica nos meses de julho, agosto e setembro, sendo que em novembro, dezembro e setembro este se apresenta no limiar do limite entre a deficiência e excedência hídrica. Quanto à recarga do aquífero, verifica-se nos meses de outubro, janeiro, fevereiro, março, abril e maio.

Este capítulo é importante para o estudo do efeito da variação sazonal nos dados de condutividade aparente recolhidos através da indução eletromagnética. Para este estudo, procedeu-se à comparação dos dados recolhidos em duas campanhas distintas, ambas realizadas em 2016: uma em realizada no final de janeiro e outra com início no final de setembro. Como se pode verificar, através dos valores de recarga calculados, estes dois períodos de tempo apresentam valores distintos, sendo que o mês de janeiro apresenta um valor de recarga 67 mm; já o mês de setembro apresenta 0 mm de recarga. Para além disso, os três meses antecedentes à campanha de setembro encontram-se em deficiência hídrica. Assim verifica-se que as campanhas foram executadas em meses cujos valores de recarga são diferentes e, se o método de prospeção geofísica utilizado se demonstrar adequado ao estudo do efeito da variação sazonal nos valores de condutividade medidos, este deverá ser perceptível.

4. Contaminação de solos e águas subterrâneas

A contaminação de solos e águas deve-se essencialmente a quatro tipos de poluição: industrial, agrícola, pecuária e urbana ou doméstica. Dependendo do tipo de atividade responsável pela poluição e processos de rejeição, podem ser associados três tipos de poluição classificados mediante da extensão de atuação (Leitão, 1997):

- a poluição pontual é um tipo de poluição cuja origem se confina a uma determinada área geográfica isolada e é associada a atividades domésticas, por exemplo fossas sépticas, e a poluição industrial através de lagoas de efluentes líquidos inadequadamente impermeabilizadas. Devido à poluição pontual se restringir a apenas um foco de contaminação, o seu controlo e caracterização são mais fáceis de serem realizados;
- A poluição difusa é um tipo de poluição que tem origem numa área com uma extensão significativa. Este tipo de poluição deve-se essencialmente à atividade agrícola excessiva. Devido à sua natureza dispersa, o seu controlo e caracterização são mais complicados de ser realizados;
- A poluição linear é um tipo de poluição cuja forma de rejeição se processa segundo um determinado alinhamento direcional. Está associada a descargas de efluentes em valas de drenagem ou linhas de água.

O objetivo do capítulo é diferenciar quimicamente as fontes de contaminação, de forma a relacionar os focos de poluição, identificados através da hidroquímica, com as suas fontes.

4.1. Contaminação industrial

Este subcapítulo tem como objetivos:

- Identificar e descrever as principais unidades industriais do CQE com um histórico de contaminação de solos e águas subterrâneas;
- Identificar avanços tecnológicos e outras medidas efetuadas com o objetivo de reduzir o impacto ambiental;
- Descrever a evolução da produção de efluentes líquidos e resíduos sólidos das principais unidades fabris do CQE;
- Avaliar se os avanços tecnológicos e outras medidas efetuadas com o objetivo de reduzir o impacto ambiental se refletem na evolução da produção de efluentes líquidos e resíduos sólidos;

Através de uma pesquisa bibliográfica, foram identificadas as principais unidades industriais com um histórico associado à contaminação dos solos e águas subterrâneas na zona de Estarreja: Uniteca, Quimigal, CIREs e Dow.

Para o estudo da evolução da produção de efluentes líquidos e resíduos sólidos precedeu-se à consulta da revista PACOPAR, publicada anualmente e disponível on-line.

Para melhor compreensão do impacto ambiental, define-se CQO como carência química de oxigénio (indicador da carga orgânica) e SST como sólidos suspensos totais.

4.1.1. Uniteca (atual CUF-QI)

A Uniteca instalou-se na década de 50 do século passado em Estarreja. Originalmente esta unidade estava ligada à produção têxtil, fundamentalmente na produção de soda caustica, cloro e hipoclorito de sódio. As empresas deste tipo utilizavam células com cátodos de mercúrio, tendo por base uma solução de amónia, este processo é muito poluente (Ferreira, 1995).

Na década de 80, com o abandono das fábricas de pasta papel, a Uniteca sobreviveu graças ao investimento do grupo José de Mello e também à instalação da unidade DOW, desde então o seu maior parceiro comercial. A Uniteca passou a fabricar essencialmente produtos sódicos e clorados, isto é, cloro, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, hipoclorito de sódio e hidrogénio gasoso. A matéria-prima principal era o sal-gema e continuaram a ser utilizadas células com cátodos de mercúrio e titânio.

No início da década de 90, é dado um grande passo no que toca a questões ambientais: as células com cátodos de mercúrio começaram a ser substituídas por uma nova tecnologia de membrana. Esta nova tecnologia conseguiu aumentar a produção e é considerada uma tecnologia “limpa”. A partir de 1994, entra em funcionamento uma estação de tratamento e unidade de desmercurização de todo o efluente industrial. Em 1998, cerca de um terço da produção era feita através da nova tecnologia de membrana, o que segundo a própria Uniteca, estava acima da média Europeia. Em 2002, a produção passa a ser efetuada totalmente através de células de membrana e Portugal, em conjunto com a Noruega, eram os únicos países europeus que neste sector utilizavam exclusivamente células de membrana. Também a partir de 2002, a Uniteca passa a utilizar o sal “tipo vácuo” como matéria-prima, em vez do sal tipo mineiro. Segundo documentação pública da CUF, o sal “tipo vácuo” é de elevadíssima pureza e a produção de resíduos industriais é praticamente nula.

Através da consulta da revista Pacopar publicada em 1999, foi possível observar a evolução da emissão de efluentes líquidos e resíduos (figura 4.1).

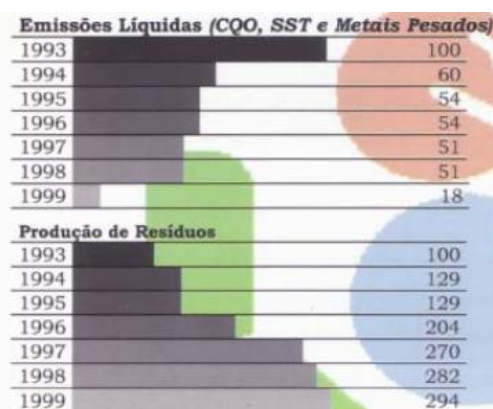


Figura 4.1 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Uniteca entre 1993 e 1999 (imagem retirada da revista Pacopar publicada em 1999)

Apesar de a Pacopar ser inovadora ao conseguir que as empresas do CQE publicassem as suas emissões, as emissões produzidas pela Uniteca vêm quantificadas em percentagem, sendo 1993 o ano de referência. Verifica-se um significativo decréscimo das emissões líquidas, provavelmente devido à nova estação de tratamento e unidade de desmercurização de todo o efluente industrial, inaugurada em 1994. Quanto aos resíduos, há um aumento que é justificado pela Uniteca como resultante do desempenho da produção e da qualidade da matéria-prima (sal mineiro).

Na edição da revista Pacopar publicada em 2002, os parâmetros quantificados já vêm apresentados em toneladas (tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Uniteca entre 1998 e 2002 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2002)

	INDICADOR	UNIDADES	1998	1999	2000	2001	2002
CARACTERIZAÇÃO DA EMPRESA	QUANTID. TOTAL PRODUZIDA	toneladas	144913	146878	156315	171755	213435
EMISSÕES LÍQUIDAS	CQO	toneladas	13	4	3	4	6
	SST	toneladas	5	2	3	3	2
	Hg	toneladas	0,008	0,009	0,007	0,008	0,007
RESÍDUOS	Para Reciclagem	toneladas	138	126	105	45	462
	Resíduos Perigosos para Deposição Final	toneladas	3810	4200	3900	4177	56
	Resíduos Banais para Deposição Final	toneladas	1660	1700	1780	1890	5344

Na tabela 4.1 verifica-se que as emissões líquidas em geral diminuíram. Do mesmo modo, em 2002 os resíduos perigosos diminuíram, provavelmente devido à implementação total da tecnologia de membrana.

A partir dos dados apresentados calcularam-se os resíduos em toneladas desde 1993. Os gráficos representam a evolução de emissão de efluentes e resíduos sólidos em toneladas (figura 4.2).

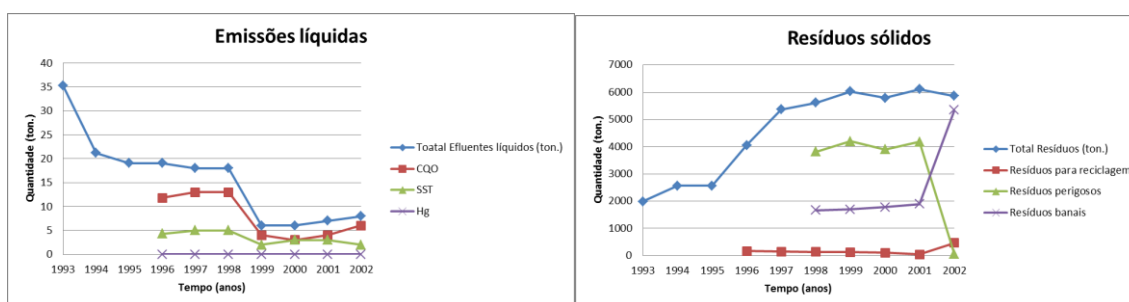


Figura 4.2 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Uniteca entre 1993 e 2002

Como é possível verificar na figura 4.2, os resíduos aumentaram significativamente desde 1995, o que é justificado pela Uniteca devido ao aumento do desempenho da produção. É também importante referenciar que a quantidade de resíduos reciclados é muito baixa e que os resíduos perigosos descem significativamente em 2002, o que coincide com o início da produção exclusivamente efetuada através da tecnologia de membrana. Os efluentes líquidos decrescem substancialmente desde 1998, devido à utilização da nova tecnologia de membrana. Também é de referenciar que os efluentes líquidos sofreram um decréscimo muito significativo no ano de 1994,

refletindo a construção da estação de tratamento e da unidade de desmercurização de todo o efluente industrial.

A partir da edição de 2005 da revista Pacopar, a Uniteca não é mais referida, aparecendo agora sob o nome de CUF. Os valores apresentados pela CUF, acerca dos efluentes líquidos e de resíduos, são completamente díspares dos apresentados pela Uniteca nos anos anteriores. Esta disparidade de valores deve-se ao facto da fusão da Quimigal e Uniteca.

4.1.2. Quimigal (atual CUF-QI)

A Quimigal instalou-se em Estarreja em 1941. Até 1991, a empresa produziu sulfato de amónio a partir de amónio e ácido sulfúrico através da ustulação de pirites (Ordens, 2007). A utilização de 190 a 200 toneladas de pirites por dia, provocou a acumulação de grandes quantidades de resíduos ricos em mercúrio.

Em 1979, começa a produção de ácido nítrico, anilina e mononitrobenzeno (MNB). A redução do consumo no mercado interno dos adubos, tornou obsoleto a produção de MNB, que por sua vez originou a redução do consumo de ácido sulfúrico proveniente da produção de MNB. Para ultrapassar este problema, a Quimigal comprou uma outra unidade de nitratação, que dispõe de uma nova tecnologia conhecida como processo adiabático. A partir de 1991, esta nova unidade evita a produção do ácido sulfúrico residual. Em 1996, as instalações fabris referidas na edição desse mesmo ano da revista Pacopar, eram as seguintes:

- Fábrica de ácido nítrico que utiliza como matéria-prima o amoníaco. Os efluentes desta unidade são caracterizados por apresentarem um pH ácido e por ser rico em nitratos (Ordens, 2007);
- Fábrica de MNB que utiliza o benzeno que é nitrado por uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico. Posteriormente o MNB era separado do ácido sulfúrico;
- Fábrica de Anilina que utiliza o MNB e hidrogénio para produzir anilina.

Em 1994, iniciou-se a construção de uma estação de tratamento de efluentes. Segundo Leitão (1997), estas unidades fabris apenas geravam efluentes líquidos e gasosos. No entanto, em 1997 é construído um parque para armazenar resíduos sólidos.

Em 1998 dá-se início á produção de ácido sulfanítrico, usando ácido sulfúrico como matéria-prima principal.

Em 1999 são referenciadas melhorias no processo de produção de MNB que tinham por objetivo reduzir o consumo de matérias-primas e diminuir as emissões líquidas. Naquele ano é também melhorado o processo de nitratação adiabática. Este novo processo de nitratação reduziu o teor de sódio nos seus efluentes líquidos e o nível de inorgânicos, passando todos os efluentes líquidos a serem tratados exclusivamente através de processos biológicos.

Em 2001, parte dos efluentes líquidos começa a ser reutilizado e, em 2002, o subproduto da unidade fabril de MNB, CicloHexilAmina (CHA), começa a ser reaproveitado e comercializado. Só em 2002 foram recuperadas e vendidas cerca de 150 toneladas de CHA.

À semelhança da Uniteca, os dados referentes às emissões, publicadas na revista Pacopar, estão quantificadas em percentagem (figura 4.3 e 4.4 e tabela 4.2 e 4.3) e apenas no ano de 2002 começam a ser quantificadas em toneladas (tabela 4.4). Para além disso, verificaram-se dados contraditórios. Tal contradição irá ser apresentada mais à frente.

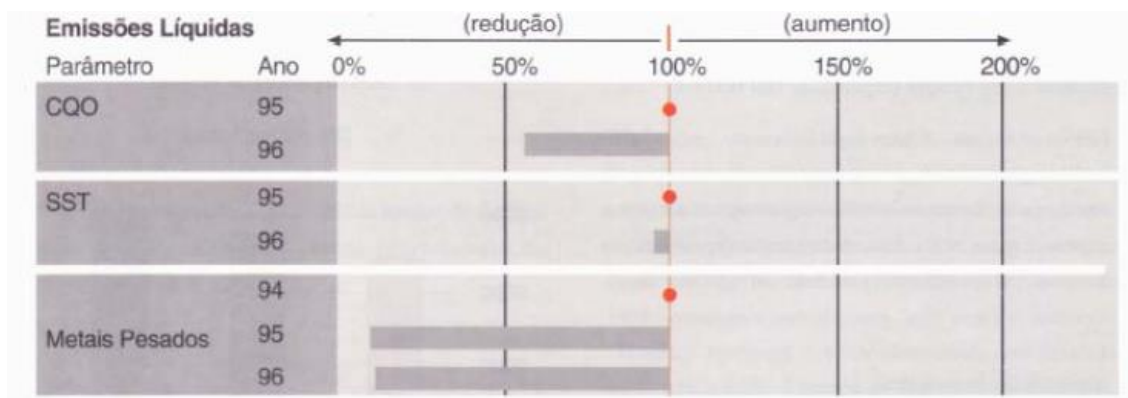


Figura 4.3 - Emissões líquidas produzidas pela Quimigal entre 1994 e 1996 (imagem retirada da revista Pacopar publicada em 1996)

Todas as emissões líquidas diminuíram, provavelmente devido à estação de tratamento de efluentes.

Emissões líquidas (SST)				Emissões líquidas (CQO)			
1994			100	1994			100
1995			126	1995			264
1996			151	1996			186
1997			215	1997			291
1998			186	1998			202
1999			172	1999			228

Figura 4.4 - Emissões líquidas produzidas pela Quimigal entre 1994 e 1999 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1999)

Nos dados publicados em 1999 começam as contradições. Primeiro não são referenciados os metais pesados. Segundo, as emissões de SST não estão de acordo com os dados publicados em 1996 (tabela 4.2). Em 1996, é publicado que na transição do ano 1995 para 1996, ocorre uma diminuição das emissões de SST, esse facto é contradito nos dados publicados em 1999, que dizem que nesse período de tempo ocorreu um aumento nas emissões de SST.

Tabela 4.2 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 1996 e 2000 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2000)

	INDICADOR	UNIDADES	1996	1997	1998	1999	2000
EMISSÕES LÍQUIDAS	CQO	Por Ton Anilina	ND	100 (*)	44	54	25
	SST	Por Ton Anilina	ND	100 (*)	55	55	25
	Compostos de Azoto	Por Ton Anilina	ND	100 (*)	47	52	16
RESÍDUOS	Para Reciclagem	Por Ton Anilina	ND	ND	ND	100 (*)	111
	Outros Resíduos	Por Ton Anilina	ND	100 (*)	53	61	56

Finalmente, nos dados publicados em 2000, está referenciado a emissão de resíduos, que já se produziam desde do ano 1997, mas nunca antes referenciados. As contradições continuam no que diz respeito à emissão de SST, agora na transição do ano 1998 para o ano 1999. Nos dados publicados em 1999 as emissões de SST baixaram em 1999. Já nos dados publicados em 2000, para o mesmo intervalo de tempo, as emissões de SST não sofreram alteração.

Tabela 4.3 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 1997 e 2001 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2001)

	INDICADOR	UNIDADES	1997	1998	1999	2000	2001
EMISSÕES LÍQUIDAS	CQO	Por ton. anilina	100	69	79	37	20
	SST		100	86	80	37	27
	Compostos de Azoto		100	73	76	24	12
RESÍDUOS	Para Reciclagem	Por ton. anilina	100	102	46	38	40
	Resíduos Perigosos para Deposição Final		100	100	790	17100	770
	Resíduos Benignos para Deposição Final		100	100	194	1050	413

Nos dados publicados em 2001, as emissões de resíduos voltam a ser publicadas, mas os valores não estão de acordo com os publicados no ano anterior. Afinal, a Quimigal já reciclava resíduos sólidos desde 1997, facto que não vem referenciado nos dados de 2000. Outras comparações com os dados anteriores não são possíveis, devido à alteração de unidades efetuada na apresentação dos dados de 2001.

Tabela 4.4 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 1998 e 2002 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2002)

	INDICADOR	UNIDADES	1998	1999	2000	2001	2002
EMISSÕES LÍQUIDAS	CQO	toneladas	100	113	54	29	27
	SST	toneladas	30	28	13	10	8
	Compostos de Azoto	toneladas	134	140	45	22	13
RESÍDUOS	Para Reciclagem	toneladas	30610	13750	11488	12044	8850
	Resíduos Perigosos para Deposição Final	toneladas	10	79	1710	77	396
	Resíduos Benignos para Deposição Final	toneladas	16	31	168	66	63

Nos dados publicados em 2002, as contradições aparecem novamente no que toca às emissões de SST. No ano de 1999 é referenciado uma diminuição das emissões de SST em relação ao ano anterior. Já nos dados publicados em 2000, no mesmo período de tempo, as emissões de SST mantiveram-se. Os valores de emissões para resíduos sólidos enviados para reciclagem também não estão de acordo. Nos dados publicados em 2002, foi registado um decréscimo em 2000, em relação ao ano anterior, já nos dados publicados em 2000 é registado um aumento. Os outros resíduos também não apresentam coerência nas duas publicações: nos dados publicados em 2002,

a emissão de outros resíduos sofreu um aumento em 2000, o que está de acordo com os dados publicados em 2001, mas não com os dados publicados em 2000, que referem que houve uma descida neste parâmetro. O aumento verificado na emissão de outros resíduos não foi justificado pela empresa.

Na tabela 4.5 apresentam-se os dados publicados em 2004.

Tabela 4.5 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela Quimigal entre 2000 e 2004 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2004)

	INDICADOR	UNIDADES	2000	2001	2002	2003	2004
EMISSIONES LIQUIDAS	CQO	toneladas	54	29	27	24	42
	SST	toneladas	13	10	8	6	11
	Hg	toneladas	NA	NA	NA	0,008	0,007
	Compostos de Azoto	toneladas	45	22	13	11	2
RESIDUOS	Para Reciclagem	toneladas	11488	12044	8850	10937	11346
	Resíduos Perigosos para Deposição final	toneladas	1710	77	396	627	966 (*)
	Resíduos Banais para Deposição final	toneladas	168	66	63	2574	1583

Em 2003 começa a ser quantificada a emissão de líquidos com mercúrio. Também é possível verificar que as emissões de resíduos perigosos para deposição final continuam a aumentar. No ano de 2004, o valor da quantificação dos resíduos perigosos para deposição final encontra-se marcado com um asterisco, mas a legenda não contém informação acerca desta sinalética, mas provavelmente está relacionada com o desmantelamento do parque de lamas da Quimigal.

Apesar da incoerência dos dados ao longo das sucessivas publicações, à semelhança da análise feita anteriormente à Uniteca, procedeu-se ao cálculo da quantidade de resíduos (em toneladas), que a Quimigal tem vindo a produzir (figura 4.5).

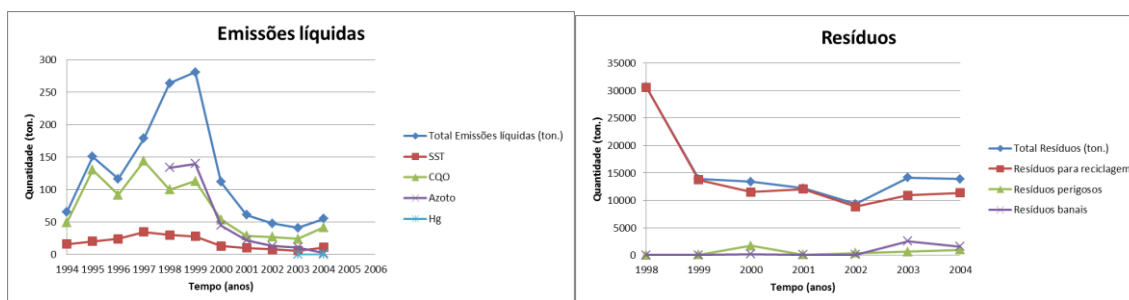


Figura 4.5 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Quimigal entre 1994 e 2004

Até ao ano de 1999, as emissões líquidas aumentaram bastante, embora este incremento não seja justificado pela empresa, crê-se que este se deva ao aumento da produção. A partir de 1999, as emissões líquidas decrescem devido às melhorias no tratamento de efluentes e ainda à reutilização dos mesmos. Por outro lado, a produção de resíduos sólidos tem-se mantido estável e uma grande parte tem sido reciclada. Apesar disso, carecem informações acerca das características dos outros resíduos.

4.1.3. CIRES

Esta unidade fabril instalou-se em Estarreja em 1960 e era especializada na produção de monocloreto de vinílo (VCM) e polímero de cloreto de vinílo (PVC). As matérias-primas para a produção de VCM eram o carboneto de cálcio e ácido clorídrico e para a produção de PVC usavam o VCM. Em 1986, a CIRES optou por deixar de fabricar VCM e usou como alternativa a sua importação. Como consequência do abandono do fabrico VCM, o ano de 1986 também foi marcado pelo fim de uma parceria com a Uniteca, que até este ano era a fornecedora de ácido clorídrico à CIRES.

Em 1994, a CIRES implementou um Programa de Gestão de Resíduos com o objetivo de transformar os resíduos previstos para aterro, em resíduos passíveis de serem reciclados e reutilizados. Em 1998 foram concluídas as obras de um parque de resíduos no âmbito deste programa.

Em 1995, a CIRES iniciou-se a implementação de um Sistema de Gestão Ambiental e a monitorização dos efluentes líquidos. Em 1998 foram concluídas as obras na ETAR, que até ao momento apresentava uma sub-capacidade para o tratamento dos efluentes e não estava em conformidade com a lei. Esta remodelação permitiu o reaproveitamento das lamas de PVC. Apesar disto, a ETAR ainda teve que ser alvo de modificações e só em 2000 é que o seu desempenho foi de acordo com o esperado. Em 2003, a CIRES anunciou a ligação à SIMRIA para o tratamento dos seus efluentes líquidos.

Na tabela 4.6 apresentam-se os dados de emissões líquidas e resíduos produzido pela CIRES publicados em 2006.

Tabela 4.6 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1994 e 1996 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1996)

POLUENTE (t)	1994	1995	1996
CQO	90	140	147
SST	3	11	6

DESTINO DE RESÍDUOS	1994	1995	1996
ATERRO CONTROLADO	1153	9	15
RECICLAGEM / VALORIZAÇÃO	431	1309	832
TOTAL (t)	1584	1318	847

O Programa de Gestão de Resíduos, implementado em 1994, teve resultados claros, com uma redução substancial de resíduos enviados para aterro e um aumento muito considerável na reciclagem/valorização de resíduos. Para além disso, também é de notar uma redução na totalidade dos resíduos gerados.

Os dados publicados (tabela 4.7, 4.8 e 4.9), à semelhança do que tinha acontecido com a Quimigal, apresentam algumas incoerências.

Tabela 4.7 - Emissões líquidas e resíduos sólidos produzidos pela CIRES entre 1993 e 1997 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1997)

	Unidades	1993	1994	1995	1996	1997
Emissões Líquidas						
CQO	mg/l	27	27	27	22	22
CQO	Toneladas	0.94	0.94	0.94	0.77	0.77
SST	mg/l	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8
SST	Toneladas	0.035	0.035	0.035	0.028	0.028
Resíduos Sólidos						
Para Reciclagem	Toneladas	1.4	1.4	1.3	2.0	9.0
Outros	Toneladas	5.8	6.1	6.4	10.4	19.1

Tabela 4.8 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1993 e 1998 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1998)

Indicadores Gerais	Unidades	1993	1996	1997	1998
Emissões Líquidas					
CQO	kg/ton PVC	0.679	1.182	1.216	1.258
SST	kg/ton PVC	0.027	0.048	0.052	0.055
Resíduos					
Para valorização	ton	394	832	1230	856
Para eliminação	ton	259	15	26	27

Tabela 4.9 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1993 e 2000 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2000)

	INDICADOR	UNIDADES	1993	1998	1999	2000
QUANT. TOTAL PRODUZIDA		mil toneladas	120	123	140	138
EMISSIONES LÍQUIDAS	CQO	Kg/ton PVC	0,645	1,258	1,759	0,991
	SST	Kg/ton PVC	0,027	0,055	0,035	0,041
RESÍDUOS	Para valorização	toneladas	394	856	603	548
	Para eliminação	toneladas	259	27	35	27

Crê-se que os dados publicados em 1997 tenham algum tipo de erro (unidades), assumindo-se por isso que os dados publicados a partir de 1998 são mais corretos (justificação: a comparação com os dados publicados em 1996).

Na tabela 4.10 apresentam-se os dados de emissões líquidas e resíduos produzido pela CIRES publicados em 2001.

Tabela 4.10 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 1997 e 2001 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2001)

	INDICADOR	UNIDADES	1997	1998	1999	2000	2001
	QUANTIDADE TOTAL PRODUZIDA	toneladas	131899	123307	139786	136859	172411
EMISSÕES LÍQUIDAS	CQO	toneladas	160	155	246	136	99
	SST	toneladas	7	7	5	6	12
	Compostos de Azoto	toneladas	4	4	4	4	4
RESÍDUOS	Para Reciclagem	toneladas	1230	856	603	548	561
	Resíduos Perigosos para Deposição Final	toneladas	7	7	4	7	7
	Resíduos Banais para Deposição Final	toneladas	19	20	30	13	13

Verifica-se uma redução das emissões líquidas de CQO em 2000 e 2001, refletindo o bom funcionamento da ETAR. Apesar do aumento da produção em cerca de 4000 toneladas no ano 2001, este aumento não se refletiu num aumento considerável de resíduos, demonstrando o bom funcionamento do Programa de Gestão de Resíduos.

Na tabela 4.11 apresentam-se os dados de emissões líquidas e resíduos produzido pela CIRES publicados em 2006.

Tabela 4.11 - Emissões líquidas e resíduos produzidos pela CIRES entre 2002 e 2006 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2006)

Indicador	Unidades	2002	2003	2004	2005	2006
CARACTERIZAÇÃO DA EMPRESA						
Quantid. total produzida	toneladas	171 972	192 515	195 050	186 948	181 878
EMISSÕES LÍQUIDAS						
CQO*	toneladas	76	224	428	301	408
SST*	toneladas	7	18	160	67	336
Compostos de Azoto	toneladas	3	4	NA	NA	NA
RESÍDUOS						
Para Reciclagem	toneladas	590	781	714	807	570
Resíduos Perigosos para Deposição final	toneladas	11	7	4	8	7
Resíduos Banais para Deposição final	toneladas	6	4	16	5	5

O aumento substancial das emissões líquidas registado em 2003 deveu-se ao facto de estes valores quantificarem o efluente bruto da CIRES enviado para a SIMRIA, que, entretanto, começou a realizar o seu tratamento. No ano de 2002 registou-se um aumento injustificado de resíduos perigosos para deposição. É de assinalar também, em 2004, a ausência do Azoto nas emissões líquidas.

Na figura 4.6 é possível verificar os resultados do esforço em reciclar os resíduos e diminuir os resíduos para aterro.

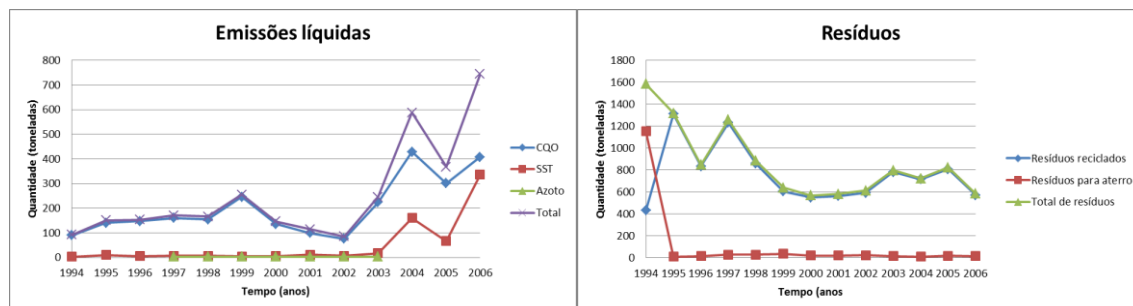


Figura 4.6 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela CIRES entre 1994 e 2006

4.1.4. Dow (antiga Isopor)

A Dow instalou-se em Estarreja em 1982, sob o nome de Isopor. Esta unidade fabril é especializada na produção de metil difenil isocianato (PMDI) e usa como matérias-primas a anilina, formaldeído, cloro, gás de síntese e soda cáustica (IDAD, 2000).

A Dow foi uma das primeiras empresas a fazer parte de um Programa de Atuação Responsável, começando em 1992. A Dow tem vindo a investir em novas tecnologias com o objetivo de redução das emissões líquidas. Em 1994 foram desmanteladas unidades fabris obsoletas e os resíduos foram devidamente reciclados.

Em 1997, é referido que os efluentes líquidos são tratados numa ETAR, que depois de sofrerem o devido tratamento são posteriormente enviados para o esteiro de Estarreja. Em 2004, a Dow anunciou que os seus efluentes líquidos passavam a ser tratados pela SIMRIA, acabando assim a emissão de efluentes líquidos para a Ria de Aveiro.

Na figura 4.7 apresentam-se os dados de emissões líquidas e resíduos produzido pela Dow publicados em 1996.

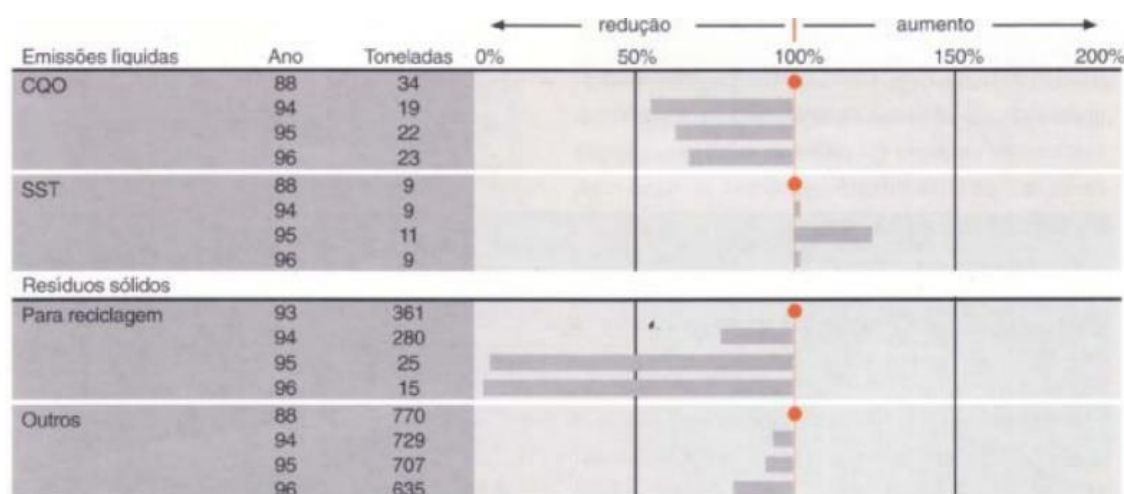


Figura 4.7 - Emissões líquidas e resíduos sólidos produzidos pela Dow entre 1988 e 1996 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 1996)

Tanto as emissões líquidas, como os resíduos sólidos, registaram uma diminuição considerável em relação aos anos de referência, com exceção dos SST.

Na tabela 4.12 apresentam-se os dados de emissões líquidas e resíduos produzido pela Dow publicados em 2000.

Tabela 4.12 - Emissões líquidas e sólidas produzidas pela Dow entre 1996 e 2000 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2000)

	INDICADOR	UNIDADES	1996	1997	1998	1999	2000
QUANT. TOTAL PRODUZIDA		toneladas	70.594	71.841	70.508	67.371	74.426
EMISSIONES LÍQUIDAS	CQO	toneladas	23	30,9	30,4	35,8	28,9
	SST	toneladas	9	13,8	11,9	17,7	17,1
EMISSIONES SÓLIDAS	Para Reciclagem	toneladas	15	15,3	7,8	8,66	5,38
	Outros Resíduos	toneladas	635	296	273	377	356
	Lamas Biológicas (ETAR)		72	90	85	71	47

Nos dados publicados em 2000, um novo parâmetro é quantificado nas emissões sólidas, que diz respeito às lamas biológicas que começaram a ser enviadas para a ETAR, infelizmente não são referidas as unidades.

Na tabela 4.13 apresentam-se os dados de emissões líquidas e resíduos produzido pela Dow publicados em 2004.

Tabela 4.13 - Emissões líquidas e resíduos sólidos produzidos pela Dow entre 2000 e 2004 (tabela retirada da revista Pacopar publicada em 2004)

	INDICADOR	UNIDADES	2000	2001	2002	2003	2004
EMISSIONES LÍQUIDAS	CQO	toneladas	28,9	28,8	28,0	31,0	26,8
	SST	toneladas	17,1	21,1	22,1	23,2	24,2
	Compostos de Fosforo	toneladas	0	0	0	0	0
	Compostos de Azoto	toneladas	0	0	7	6	3
RESÍDUOS	Para Reciclagem	toneladas	5,38	23,9	21,6	35,3	91,5
	Resíduos Perigosos para Deposição final	toneladas	58	55	42	236	251
	Resíduos Banais para Deposição final	toneladas	36	49	57,3	37,4	30,0

Os dados apresentados em 2004, apresentam uma incoerência no que toca à quantificação dos resíduos. Comparando o ano 2000, pode-se verificar que a quantificação de resíduos enviados para reciclagem está de acordo nas duas tabelas, mas os outros resíduos aparecem quantificados segundo parâmetros diferentes, impossibilitando assim a correta comparação entre as duas tabelas em relação a esse parâmetro. Para além disso, em 2002 iniciou-se a emissão de compostos de Azoto.

Através da análise da figura 4.8, verifica-se que as emissões líquidas têm vindo a aumentar, este aumento é justificado pelo aumento da produção e ainda pelo mau funcionamento da ETAR. A produção de resíduos sólidos tem vindo a diminuir.

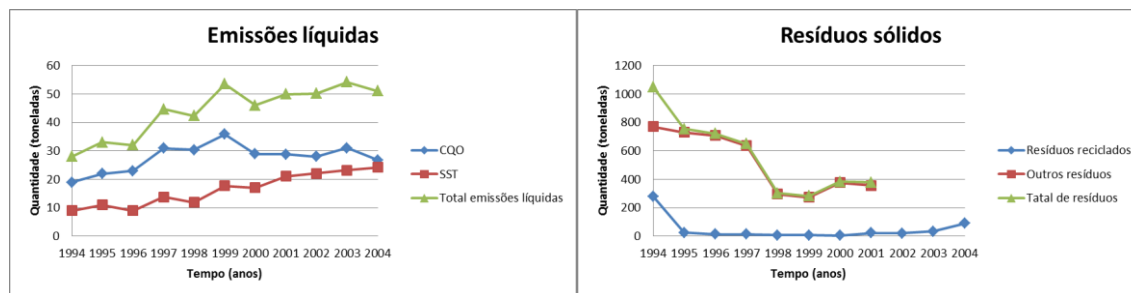


Figura 4.8 - Evolução das emissões líquidas e produção de resíduos produzidos pela Dow entre 1994 e 2004

4.1.5. Conclusões

Pode-se concluir que todas as empresas têm vindo a fazer esforços na redução do impacto ambiental (figura 4.9). A Uniteca conseguiu diminuir drasticamente as emissões líquidas, em contrapartida, os resíduos sólidos têm vindo a aumentar e a percentagem reciclada é muito baixa. A Quimigal apresenta uma redução drástica na emissão de efluentes líquidos e, para além disso, esta empresa recicla cerca de 99% dos resíduos sólidos produzidos. A Cires também recicla uma grande parte dos seus resíduos sólidos, embora no que diz respeito a emissões líquidas, as medidas implementadas não pareceram sortir os efeitos desejados. Por último, a Dow não tem conseguido diminuir os seus afluentes líquidos e, apesar de ter reduzido a produção de resíduos sólidos, só consegue reciclar uma pequena percentagem.

Também é importante ter em conta a comparação de valores de emissões líquidas e produção de resíduos sólidos entre as várias empresas. Sendo assim, comparando as emissões líquidas, a Cires é a que lidera a lista, com os últimos valores analisados situados entre as 100 e 200 toneladas/ano. Seguem-se a Quimigal e a Dow, ambas com 50 toneladas/ano e, por último, a Uniteca com 5 toneladas/ano. Na produção de resíduos sólidos, a Uniteca lidera com 6000 toneladas/ano, seguida pela Dow com 400 toneladas/ano. A Quimigal e Cires conseguem reciclar grande parte dos seus resíduos sólidos pelo que não podem ser comparadas com as anteriores.

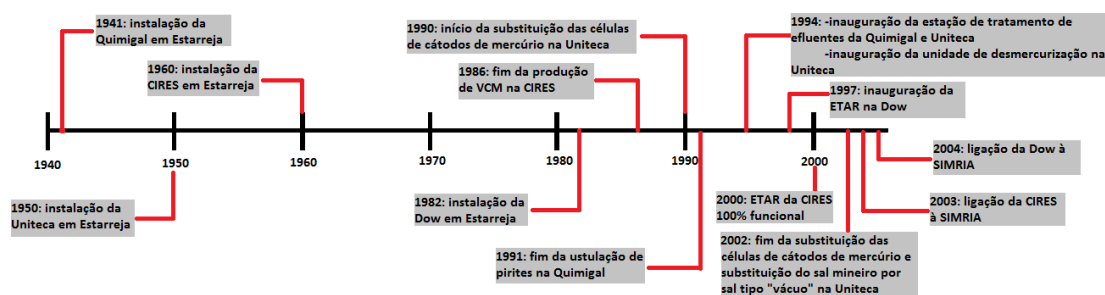


Figura 4.9 – Linha cronológica com os principais acontecimentos e avanços tecnológicos no CQE

4.2. Contaminação agrícola

A contaminação agrícola deve-se essencialmente ao uso excessivo de pesticidas e fertilizantes. Como foi referido anteriormente, este tipo de contaminação apresenta uma expressão bastante preocupante, principalmente devido ao seu carácter difuso.

Devido às chuvas e à irrigação excessiva dos terrenos agrícolas, estes sofrem lixiviação e os compostos poluentes atingem zonas mais profundas do subsolo, afetando assim as águas subterrâneas. Segundo Leitão (1997), os nitratos (NO_3), que são elementos mais móveis, atingem mais facilmente o subsolo e são por isso os elementos mais preocupantes. Os compostos de fósforo (P) e potássio (K), constituintes de pesticidas e fertilizantes, apresentam menor solubilidade, baixa mobilidade e elevada capacidade de serem adsorvidos, por isso oferecem menor risco de poluição de águas subterrâneas, visto estes se acumularem preferencialmente no solo e na zona vadosa em geral (Vrba, 1989).

Segundo Leitão (1997), os principais elementos/compostos ligados à contaminação agrícola são os compostos nitrogenados, fosfatados e sulfatados, o potássio, o magnésio, o cálcio e o amónio, presentes na maioria dos fertilizantes utilizados na agricultura.

Mais recentemente tem sido estudada a presença de cádmio na composição de fertilizantes fosfatados. Os fosfatos utilizados na produção de fertilizantes são obtidos a partir de rochas fosfáticas. Estas rochas, dependendo da sua origem, apresentam concentrações variáveis de cádmio. A utilização excessiva deste tipo de fertilizantes resulta num aumento significativo da concentração de cádmio nos solos e águas subterrâneas, o que pode causar sérios impactos ambientais devido à sua elevada toxicidade (McLaughlin et al., 1999).

A presença de metais pesados em fertilizantes e adubos corretivos tem sido objeto de muitos estudos devido ao facto destes elementos permanecerem no solo por um tempo indefinido e, dessa forma, poderem causar perigo à saúde humana ou animal ao entrarem na cadeia alimentar. Em geral os metais pesados encontrados nos fertilizantes e adubos corretivos são: Cádmio (Cd), Crómio (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Manganês (Mn), Molibdénio (Mo), Mercúrio (Hg), Estanho (Sn) e Zinco (Zn) (Tsutiya M., 1999).

4.3. Contaminação pecuária

A contaminação pecuária verificada na zona de estudo é essencialmente composta por bovinicultura. Segundo Pinto (2012), a poluição derivada deste ramo depende essencialmente do tipo de instalações e da recolha e manuseamento de efluentes. A contaminação derivada da bovinicultura é essencialmente caracterizada por NO_3 e fosfatos (PO_4). Segundo Leitão (1997), a contaminação dos solos e águas deve-se à forma como é tratado o estrume. Estes resíduos podem ser problemáticos quando depositados no próprio terreno sem qualquer tipo de impermeabilização ou quando utilizado em quantidades excessivas para a fertilização de terrenos agrícolas. Também é referido, pela mesma autora, que a contaminação se deve a nitratos, compostos orgânicos, cloretos e bactérias fecais.

Segundo Sun et al (2001), os dejetos provenientes da bovinicultura podem apresentar elevadas concentrações de Cr, Cu, Zn, Fe e Mn. Tal facto deve-se à composição das rações alimentares, que muitas vezes apresentam uma quantidade excessiva destes elementos.

4.4. Síntese conclusiva

Através desta pesquisa bibliográfica foi possível distinguir quimicamente as diferentes fontes de contaminação de solos e águas da área de estudo. Apesar da presença de elementos metálicos em todos os tipos poluição, estes serão associados às respetivas fontes de contaminação dependendo do tipo de poluição, sendo que o tipo difuso estará essencialmente associado a atividades agrícolas e o tipo pontual e linear estará associado a atividades industriais.

Este capítulo é muito importante para a interpretação dos resultados das análises hidroquímicas e na identificação das fontes de contaminação.

5. Hidroquímica

5.1. Introdução

Pretende-se com este capítulo: efetuar uma caracterização hidroquímica do aquífero superior do Quaternário de Aveiro; identificar os efeitos da contaminação, industrial e agrícola, na composição das águas subterrâneas armazenadas pela unidade aquífera referida; estudar a evolução temporal da qualidade das águas subterrâneas da área de estudo. Para se atingir estes objetivos, foram consideradas os resultados de sete campanhas, que decorreram num intervalo temporal que se inicia em 1989 e termina em 2016.

5.2. Metodologia

Na campanha de 1989, a temperatura foi determinada através de um termómetro graduado em graus Celcius e após ter-se estabelecido o equilíbrio térmico. A condutividade foi calculada com o auxílio de um condutímetro Cole-Parmer (1481-50 Model), depois deste ser calibrado com uma solução padronizada de KCl a uma temperatura de 25° C. O pH foi medido com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com soluções padrão de valores de pH 4 e 7,2. Nas campanhas realizadas em 1993 e 1994, os valores de condutividade (a 25 °C), temperatura, oxigénio dissolvido, pH e Eh (em relação ao eléctrodo standard de hidrogénio), foram medidos através de uma sonda multiparamétrica. Na campanha realizada em 2007, 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 mesma metodologia foi utilizada nas campanhas de 2014, 2015 e 2016.

Na campanha de 1989, para a análise de elementos maiores e vestigiais, foram seguidos os métodos internacionais propostos pela ASTM (American Society for Testing and Materials) e pela EPA (United States Environmental Agency). Numa primeira fase, as amostras foram filtradas com o auxílio de filtros Sartorius de poro 0,22 µm para a análise dos aniões por cromatografia iónica e empregando filtros Millipore 0,45 µm para as restantes análises. A determinação dos elementos maiores foi realizada num intervalo de tempo não superior a 24 horas após a sua colheita. Já os elementos vestigiais foram determinados após a liofilização das amostras. Para determinar os metais alcalinos (Na e K), utilizou-se a espectrofotometria de emissão por chama, com o auxílio de um Espectrofotometria Perkin-Elmer 400. Para determinar os metais alcalino-terrosos (Mg e Ca), utilizou-se a Espectrofotometria de Absorção Atómica como técnica analítica. Para a determinação dos elementos Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni e Sr foi utilizada a técnica analítica de Espectrofotometria de Absorção Atómica. A determinação dos aniões F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, e SO₄²⁻ foi efetuada pelo seguinte método de análise instrumental: a Cromatografia Iónica. Para a consulta das técnicas usadas para a determinação destes parâmetros nas campanhas de 1993/94, recomenda-se a leitura da Dissertação para a obtenção do grau de Doutor, elaborada por Teresa Leitão em 1997. Na campanha realizada em 2007, as amostras recolhidas foram filtradas com filtro de 0,45 µm e guardadas em garrafas de polietileno de alta densidade, que foram previamente lavadas: primeiro com água desionizada ligeiramente acidificada, depois passadas por água desionizada e água filtrada proveniente do próprio ponto de amostragem. Os cloretos, sulfatos, nitratos, nitritos, brometos, fosfatos e fluoretos, foram analisados por cromatografia iónica; a determinação dos restantes elementos maiores, menores e traço, foi efetuada por espectrometria de massa por fonte induzida de plasma (ICP-MS) e por espectrometria de emissão ótica por fonte

induzida de plasma (ICP-OES). Nas campanhas realizadas em 2014, 2015 e 2016, as amostras foram filtradas com um filtro de 0,45 µm em laboratório. Uma parte da amostra foi usada para a análise dos cloretos (Cl), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), nitritos (NO_2^-) e amónio (NH_4^+), a restante foi preservada com ácido HNO_3 ($\text{pH}<2$), em garrafas de polietileno, para análise dos catiões. Até serem enviadas para laboratório, as amostras foram mantidas em meio refrigerado e escuro. Os aniões maiores (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) foram analisados por Cromatografia Iónica. Os restantes elementos foram analisados por espectrometria de emissão ótica, por fonte induzida de plasma (ICP-OES).

5.3. Descrição das campanhas de hidroquímica

Na primeira parte deste subcapítulo apresenta-se uma descrição geral das campanhas consideradas, sendo realizada uma análise comparativa entre a localização dos pontos de amostragem das diferentes campanhas consideradas (figura 5.1).

5.3.1. Campanha de amostragem de 1989

Esta campanha de amostragem, realizada por Eduardo Silva (1989) no âmbito das provas de aptidão pedagógica e capacidade científica, efetuou-se em abril de 1987 e englobou a análise de 60 amostras de águas colhidas em poços de grande diâmetro, localizados no aquífero superficial de Estarreja. Os pontos de amostragem (figura 5.1 - a)) localizam-se essencialmente a SW do CQE, numa área delimitada a Este pela vala de S. Filipe (que se estende desde do CQE, em direção a Sul, até esteiro de Estarreja), a Norte pela vala do Canedo (que se estende desde vala de S. Filipe, em direção a Oeste, até à lagoa de Veiros), a Oeste pela vala de Veiros (que se estende desde da lagoa de Veiros, em direção a Sul, até ao esteiro de Estarreja) e a Sul pelo esteiro de Estarreja (braço da Ria de Aveiro com direção aproximada Oeste-Este). Os pontos de amostragem localizam-se essencialmente em campos agrícolas, visto que a maior parte das zonas florestais não existem poços.

A distribuição espacial dos pontos de amostragem tem como objetivo avaliar o efeito das valas de escoamento, com origem no complexo Químico de Estarreja, na qualidade das águas subterrâneas da área de estudo.

5.3.2. Campanhas de amostragem de 1993/94

Esta campanha foi realizada por Teresa Leitão (1997) no âmbito da obtenção do grau de Doutor em Geologia. A campanha englobou a construção de 43 furos, totalmente penetrantes, cujos ralos abrangem toda a espessura saturada. Foram realizadas três campanhas de amostragem de águas: em novembro de 1993, em setembro e novembro de 1994. A distribuição espacial dos pontos de amostragem (figura 5.1 – b)) abrange uma área muito superior à campanha realizada em 1989, porém a densidade de pontos de amostragem é muito inferior.

Como se pode observar na figura 5.1 – b), a área de estudo desta campanha engloba zonas não estudadas na campanha anterior: zona a Oeste do CQE, onde se espera que não exista contaminação (Ordens, 2007); a zona Norte do CQE, com o objetivo de se estudar a área envolvente ao antigo parque de lamas da Quimigal (atual aterro ERASE); e também a zona a NW do CQE, onde se localizam vários pontos de amostragem ao longo da vala da Breja (vala usada para a descarga de efluentes provenientes do CQE). Para além disso, tal como na campanha anterior, é possível estudar

o efeito da contaminação nas zonas envolventes à vala de S. Filipe e do Canedo. No entanto, não é possível avaliar a área envolvente à vala de Veiros.

5.3.3. Campanha de amostragem de 2007

A distribuição espacial dos pontos de amostragem desta campanha, apresenta uma grande vantagem em relação à campanha anterior, pois são considerados pontos de amostragem a Este do CQE (a montante), área que, considerando a direção e orientação da rede de fluxo, se espera que não esteja sob influência da contaminação industrial provocada pelo CQE, sendo assim possível obter a composição hidroquímica “natural”, isto é, sem influência do complexo industrial.

Esta campanha foi realizada por Carlos Miraldo (2007), no âmbito da obtenção do grau de Mestre em Geociências. Realizou-se em maio de 2007 e foram colhidas 32 amostras de furos, pontas filtrantes ou piezómetros de monitorização do projeto ERASE e foram ainda colhidas duas amostras de águas superficiais, uma na lagoa de Veiros e outra no esteiro de Estarreja. É referido também que o ponto de amostragem 5 capta o aquífero da base do Quaternário, esta amostra não foi considerada neste estudo.

A distribuição espacial dos pontos desta campanha (figura 5.1 – c)), é bastante semelhante à da campanha anterior, no entanto apresenta uma densidade de amostragem um pouco menor nas zonas a Norte, NW e Oeste do CQE. Nesta campanha foi colhida uma amostra na lagoa de Veiros o que nos permite avaliar a composição hidroquímica da lagoa e o seu grau de contaminação, já que esta é o destino final da vala do Canedo.

5.3.4. Campanha de amostragem em 2014, 2015 e 2016

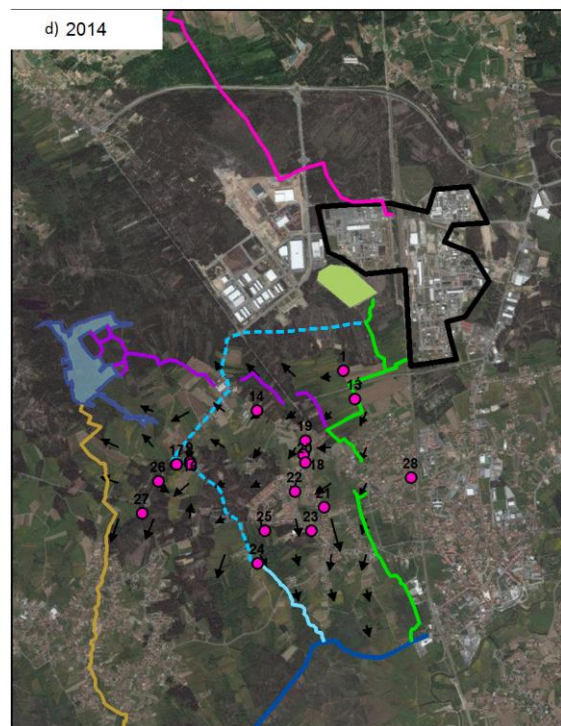
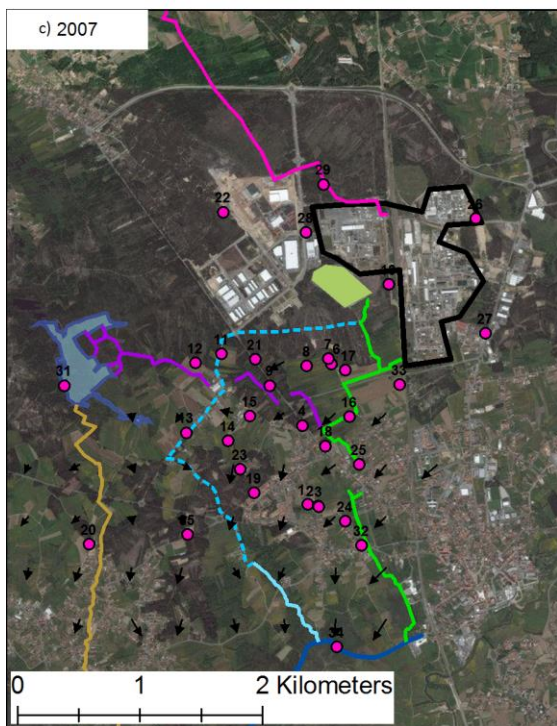
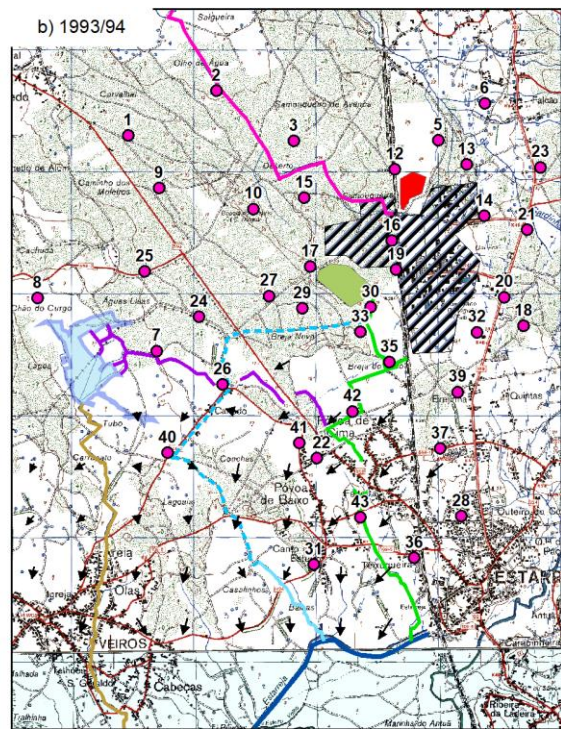
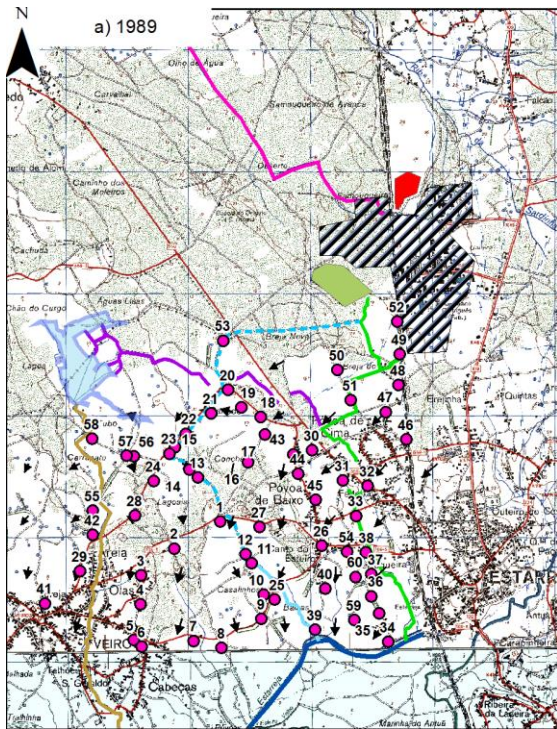
Estas campanhas foram realizadas no âmbito do projeto OHM-Estarreja financiado pelo LabexDriim, pela Dr. Carla Patinha (departamento de Geociências da Universidade de Aveiro), nas quais foram colhidas amostras de água em poços de grande diâmetro. Na campanha de 2014, realizada em julho, procedeu-se à recolha de 18 amostras, localizadas numa área considerada nas campanhas anteriores. Uma das vantagens desta campanha é de terem sido colhidas amostras em alguns poços que já tinham sido considerados na campanha de 1989, sendo assim possível a sua comparação. Na campanha de 2015, realizada no dia 1 de maio, procedeu-se à recolha de 19 amostras, sendo o principal objetivo desta campanha repetir a análise de alguns poços considerados problemáticos na campanha anterior e alargar um pouco a área de estudo. Na campanha de 2016, realizada no dia 28 de setembro, foram analisadas águas de 32 poços, aumentando-se assim a densidade de amostragem, principalmente em zonas consideradas problemáticas, nomeadamente a SE da lagoa de Veiros. Tal como na campanha anterior, foram repetidas as amostragens em alguns poços.

5.3.5. Conclusões

Em síntese, considera-se que todas as campanhas consideradas permitem realizar um estudo da evolução da pluma de contaminação do aquífero superior do Quaternário de Aveiro, na área envolvente do complexo Químico de Estarreja, já que grande parte dos pontos de amostragem localizam-se a SW do CQE, área onde se localizam as principais valas de drenagem utilizadas para conduzir os efluentes industriais provenientes do CQE. Apesar disso, apenas duas campanhas apresentam pontos de amostragem localizados a Norte e NW do CQE, zona também muito

problemática devido à localização da vala da Breja. A ausência de pontos de amostragem nas campanhas de 1989, 2014, 2015 e 2016 deve-se à inexistência de poços nesta zona.

Para além das diferenças na localização dos pontos de amostragem entre as campanhas consideradas, é preciso ter em conta que as amostras das campanhas realizadas em 1989, 2014, 2015 e 2016, foram colhidas em poços de grande diâmetro. Segundo Leitão (1997), esta metodologia não é a ideal para a caracterização da qualidade das águas subterrâneas, visto que estas amostras colhidas são uma representação instantânea da qualidade da água dos poços considerados e não representam uma amostra média da água do local. Também a comparação entre amostras colhidas em furos e em piezómetros não é muito correta, visto que os furos permitem que ocorra a estratificação da água. Apesar destas problemáticas, foram comparadas as amostras colhidas utilizando diferentes metodologias, visto serem os únicos dados disponíveis que permitem estudar a evolução temporal da qualidade das águas na área de estudo e, para além disso, os dados utilizados encontram-se publicados em estudos que apresentam o mesmo objetivo em comum: estudo da qualidade das águas do aquífero superficial de Estarreja. Em campanhas futuras dever-se-á proceder à localização dos piezómetros e furos considerados nas campanhas de 1993/94 e 2007.



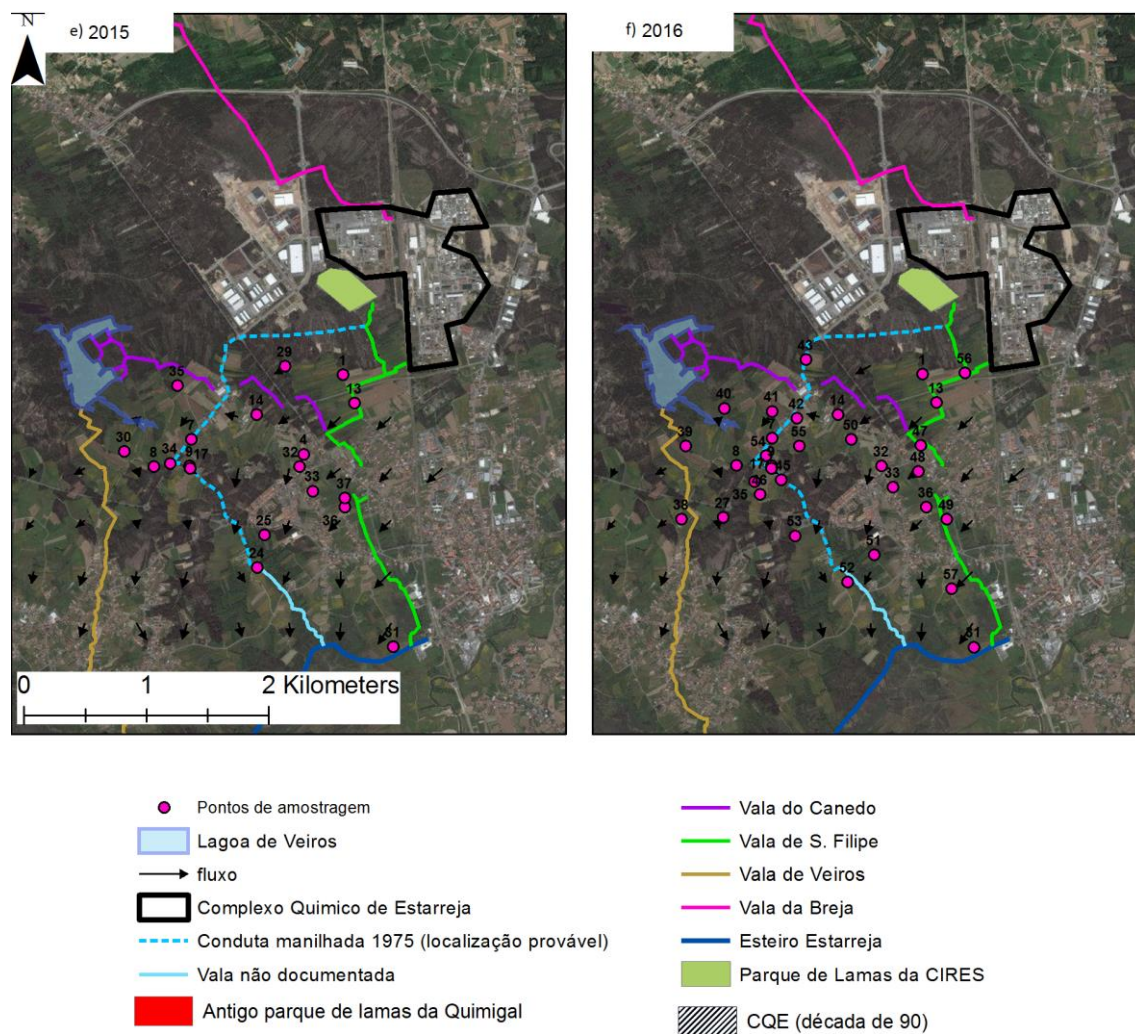


Figura 5.1 - Localização dos pontos de amostragem das várias campanhas hidroquímicas consideradas

5.4. Análise da distribuição espaço temporal das variáveis em estudo

Neste subcapítulo, o objetivo proposto é investigar a distribuição espacial das concentrações dos vários elementos e compostos químicos analisados e ainda outras variáveis medidas ou calculadas, que são comuns às várias campanhas de amostragem anteriormente descritas. Os elementos/compostos químicos a considerar são: Cl, NO₃, SO₄, Mg, K, Na, Ca, Cd, Fe, Zn, Mn e Co e ainda os valores de pH e condutividade elétrica. No anexo 2 apresenta-se a análise descritiva pormenorizada de cada elemento.

Pretende-se com a distribuição espacial, identificar zonas com elevadas concentrações e tentar identificar as prováveis fontes de poluição associadas (industrial e/ou agrícola). A identificação de fontes de poluição não é tarefa fácil. A poluição agrícola pode ser originada a partir de fontes pontuais ou difusas. Convencionalmente, em muitos países a agricultura é considerada uma fonte de poluição difusa (Ongley et al., 1998). Como a poluição difusa pode resultar das contribuições de muitas fontes menores, é muitas vezes difícil atribuir essa poluição a uma atividade específica e os impactos podem ocorrer a grandes distâncias da fonte. Uma das razões da dificuldade em identificar as fontes de poluição, é que os processos envolvidos na lixiviação dos nutrientes e

poluentes do solo estão também interligados com a localização (declive, precipitação, tipo de solo, condições hidrológicas, etc.), as práticas agrícolas e o intervalo de tempo. Assume-se a contaminação agrícola esteja associada a elementos/compostos que apresentem vários pontos de amostragem com elevadas concentrações, cuja distribuição espacial é uniforme, ou seja, que se distribuem por toda a zona de estudo, preferencialmente em campos agrícolas. Já a contaminação industrial estará associada eventualmente às valas usadas para o escoamento de efluentes provenientes do CQE e também ao traçado proposto para a conduta manilhada. Convém referir que este traçado foi marcado através de várias observações efetuadas durante o trabalho de campo, através de relatos de habitantes locais e da sua conjugação com os dados recolhidos durante este trabalho, principalmente com os analisados neste capítulo.

Os mapas de distribuição espacial das diferentes variáveis estudadas foram construídos recorrendo ao ArcGis 10.4.1, utilizando-se como método de estimação o vizinho mais próximo, sobrepondo-se o mapa de pontos com diferentes tamanhos segundo as classes definidas.

5.4.1. Condutividade elétrica (cond)

O valor máximo recomendado (VMR) da condutividade elétrica em águas destinadas ao consumo humano é de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para rega o VMR é de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Com o objetivo de se calcular um valor *background*, procedeu-se ao cálculo da média do valor de condutividade elétrica para as amostras 22, 26, 27 e 28 referentes à campanha de 2007, que é igual a 203,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valor muito inferior ao VMR para consumo humano. Ordens (2007), define que estas amostras são as mais representativas para a caracterização da composição natural do aquífero superior, sendo assim possível calcular valores de *background*.

No total das campanhas, foram medidos os valores de condutividade elétrica em 163 pontos. Os valores variam entre 49,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 26750,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e a média é de 1872,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valor muito superior ao VMR para consumo humano. Da análise dos dados, conclui-se que a escala apresentada na figura 5.3, se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta: 203,8 e 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ é, respetivamente, o valor *background* calculado e o VMR para consumo humano.

Da análise dos diagramas de extremos e quartis (figura 5.2), verifica-se que os valores de condutividade aumentaram consideravelmente entre 1989 e 2007; nas restantes campanhas, apesar de tanto a mediana como o máximo oscilarem, pode-se concluir que o intervalo de valores é semelhante entre as últimas quatro campanhas.

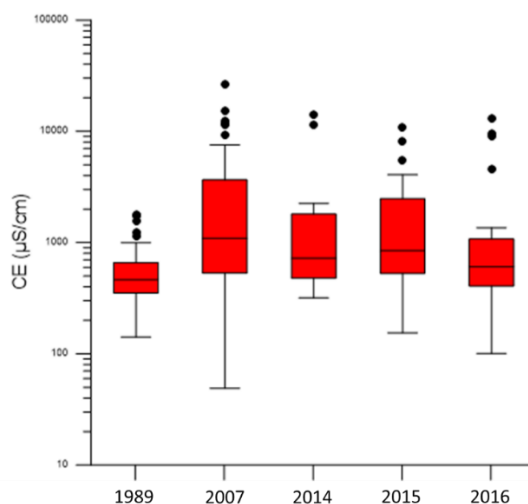
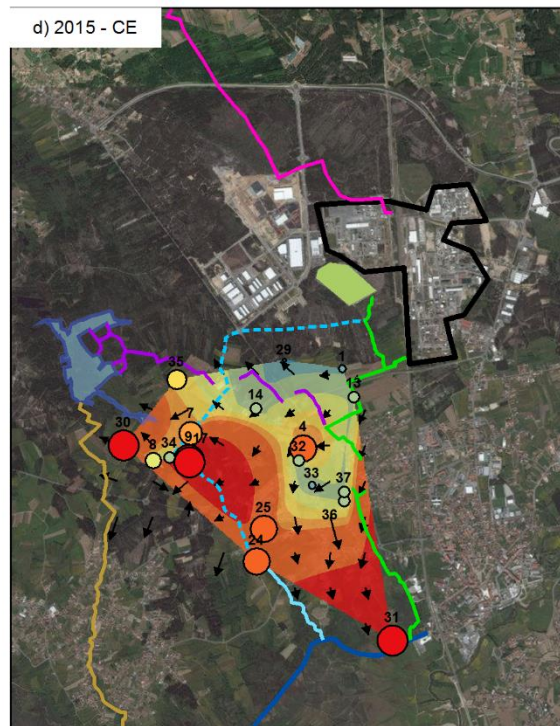
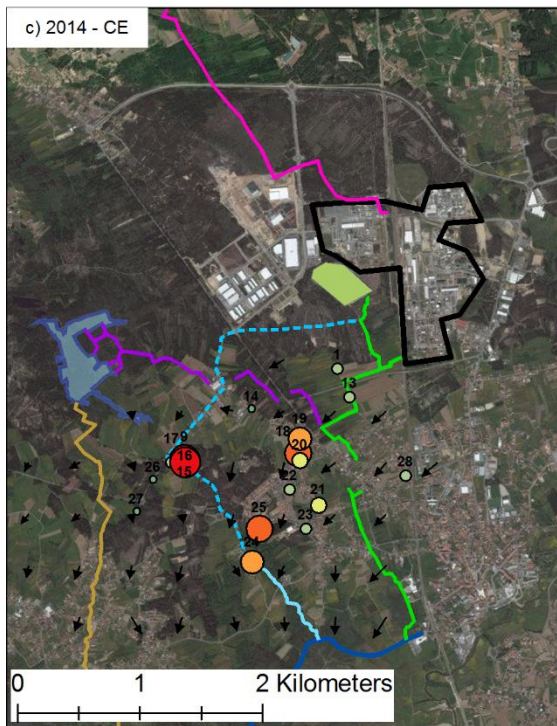
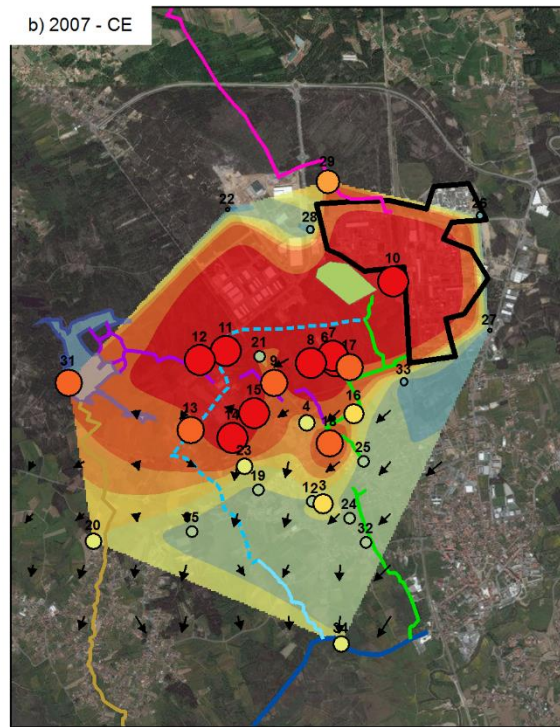
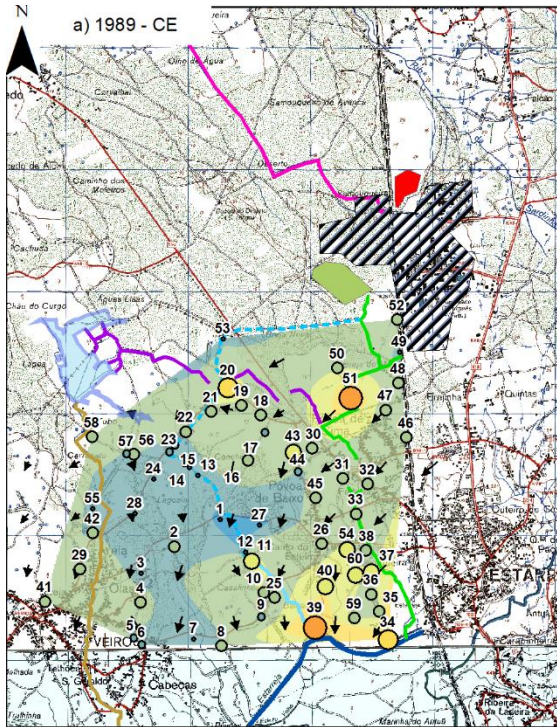


Figura 5.2 - Diagrama de extremos e quartis (condutividade elétrica)

Da análise da evolução espaço-temporal dos valores de condutividade elétrica medidos (figura 5.3), verificou-se que, nas campanhas de 1989 e 2007 os principais focos de contaminação se localizam na proximidade do troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE e no cruzamento entre o traçado da conduta manilhada e a vala do Canedo. Observou-se que entre estas duas campanhas os valores de condutividade aumentaram bastante e que as geometrias das plumas de contaminação apresentam o mesmo comportamento. Já nas restantes campanhas, verifica-se que a pluma de contaminação anteriormente localizada junto ao troço da vala de S. Filipe, deslocou-se na direção SW e que os valores de condutividade medidos têm vindo a diminuir. A pluma de contaminação, cujo foco se localizava no cruzamento da vala do Canedo e da conduta manilhada, tem-se vindo a dissipar. Por outro lado, nas últimas três campanhas realizadas, foram identificados dois novos focos de contaminação: uma outra rotura na conduta manilhada e uma fonte de contaminação localizada a Norte do esteiro de Estarreja, que ainda não foi identificada.



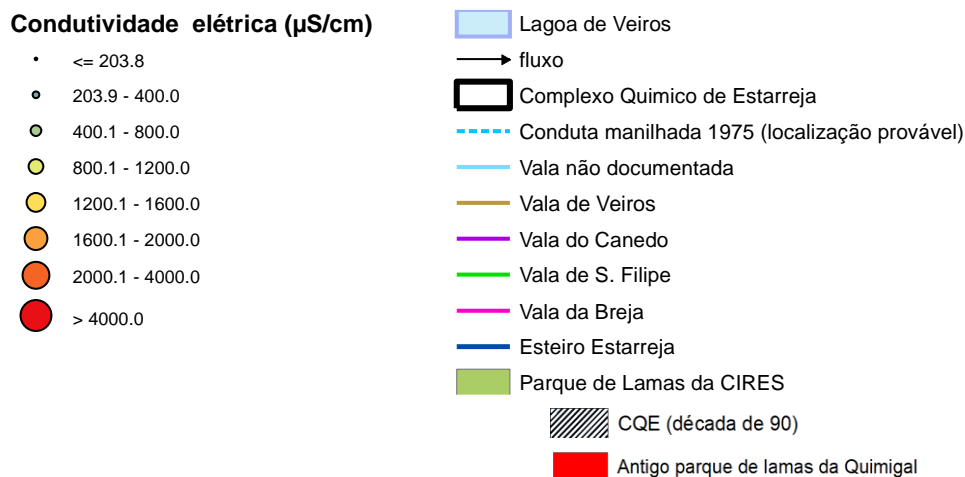


Figura 5.3 – Variação espaço temporal dos valores de condutividade elétrica

5.4.2. pH

O efluente originado pela Quimigal é caracterizado por apresentar valores de pH baixos, ao contrário do que acontece com os efluentes originados pela Uniteca. Para além disso, também os resíduos criados pela Cires são caracterizados por apresentarem valores de pH muito elevados (Ordens, 2007).

No das campanhas, foram medidos os valores de pH em 239 pontos. Os valores de pH medidos variam entre 1,8 e 12,0 e o valor médio é de 5,6. Com o objetivo de se calcular um valor *background*, procedeu-se ao cálculo da média do valor de pH para as amostras 22, 26, 27 e 28 referentes à campanha de 2007, que é igual 5,4. Procedeu-se da mesma forma para as campanhas realizadas por Leitão em 1993 e em 1994 para as amostras 21, 14, 23, 1 e 9, amostras que se localizam em zonas que, segundo Ordens (2007), a prospeção geofísica indica ausência ou baixa contaminação. O resultado foi de 5,4 para 1993 e 5,3 para 1994. Os valores calculados são ligeiramente inferiores à média de todas as análises realizadas.

Da análise dos diagramas de extremos e quartis (figura 5.4), verifica-se que existe uma grande amplitude de valores em cada campanha. As campanhas de 1993, 1994 e 2007 apresentam algumas amostras com valores de pH extremamente alcalinos em relação às outras campanhas. Este comportamento poderá estar associado ao facto de nas restantes campanhas não terem sido recolhidas amostras nas imediações do parque de lamas da Cires. Também se verifica que as campanhas de 1994 e 2014 apresentam algumas amostras com valores de pH muito baixos, cuja explicação é desconhecida. Considerando os valores medianos, verifica-se que há um decréscimo de 1989 até 1994, a partir desta data os valores tem uma tendência crescente.

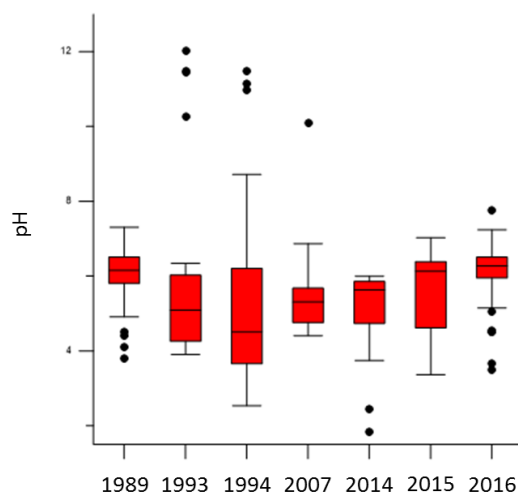
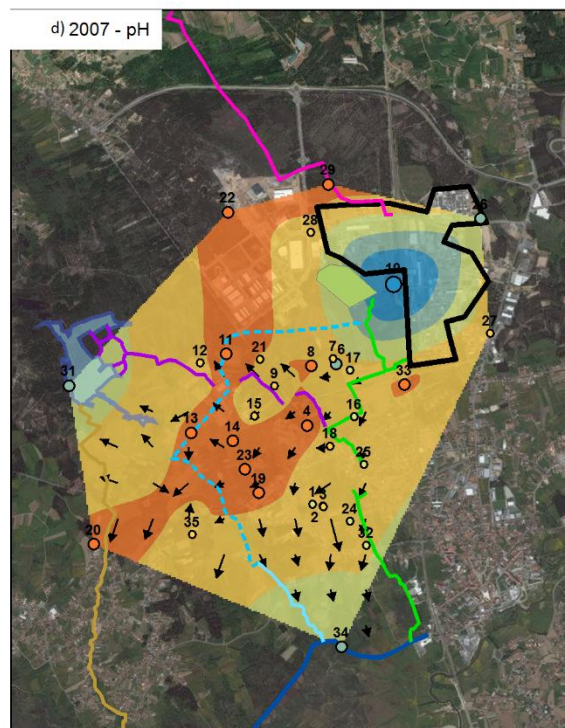
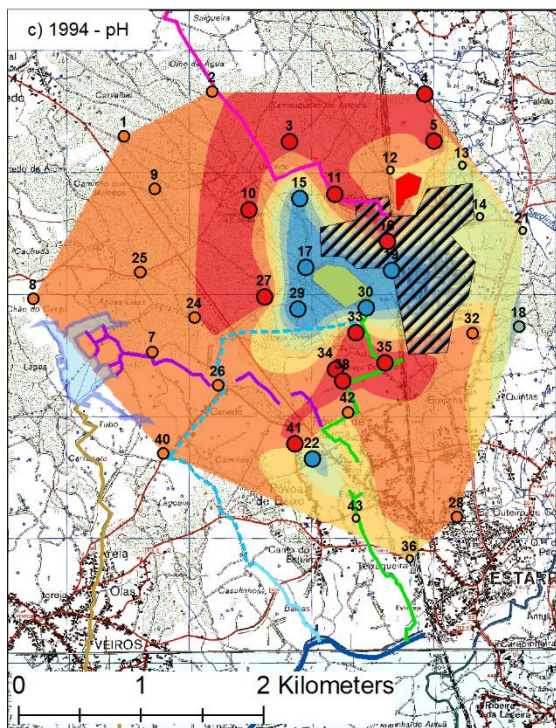
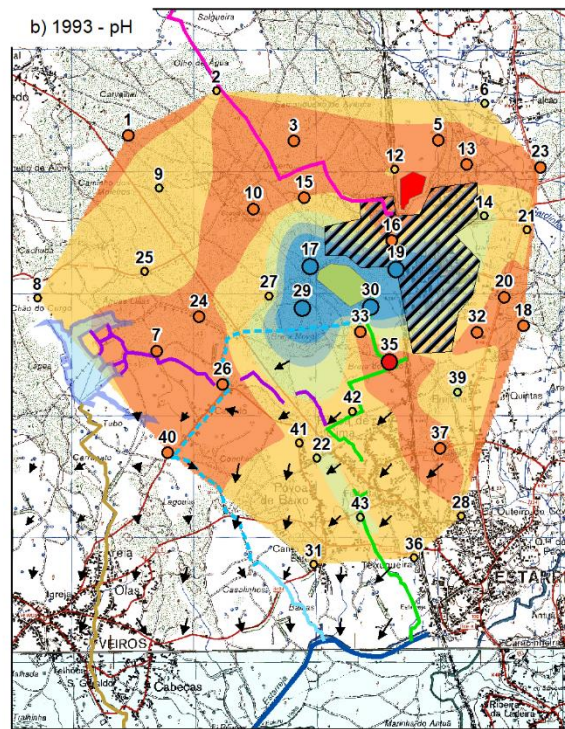
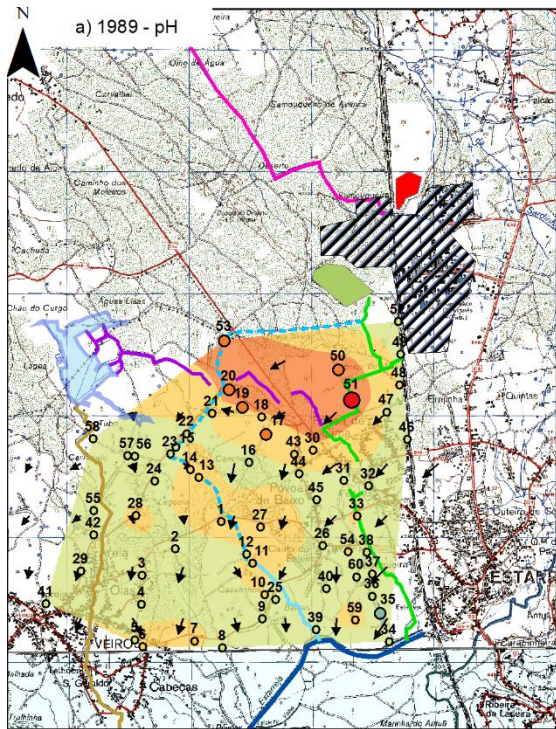


Figura 5.4 - Diagrama de extremos e quartis (pH)

Através da análise da figura 5.5, identifica-se três zonas caracterizadas por apresentarem valores de pH muito baixos, que estão muito provavelmente associados a contaminação industrial, muito provavelmente ligado aos resíduos produzidos pela Quimigal. Estas zonas são:

- A vala da Breja: apesar de esta zona ter sido estudada apenas nas campanhas de 1993, 1994 e 2007, é possível verificar valores de pH muito baixos associados a esta vala, confirmando assim que esta vala foi muito provavelmente usada para o despejo de efluentes com origem no CQE, mais propriamente da Quimigal;
- Troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE: as amostras localizadas nesta zona apresentam valores de pH muito baixos para as campanhas de 1989, 1993 e 1994. Nas campanhas seguintes, os valores registados nesta zona já são mais próximos do valor *background*. Esta variação poderá indicar muito provavelmente o total abandono do uso da vala de S. Filipe para o despejo de efluentes por parte da Quimigal;
- Ao longo do traçado da conduta manilhada: várias amostras localizadas ao longo do traçado da conduta manilhada apresentam valores de pH muito baixos, particularmente nas campanhas de 2014, 2015 e 2016.

Identificou-se, também uma zona caracterizada por apresentar valores de pH muito altos, trata-se das imediações do parque de lamas da Cires. Porém, este efeito provocado pelo parque de lamas não se alastra para zonas muito distantes, talvez devido à mistura de águas ácidas da chuva e também devido aos efluentes industriais despejados no passado na vala de S. Filipe.



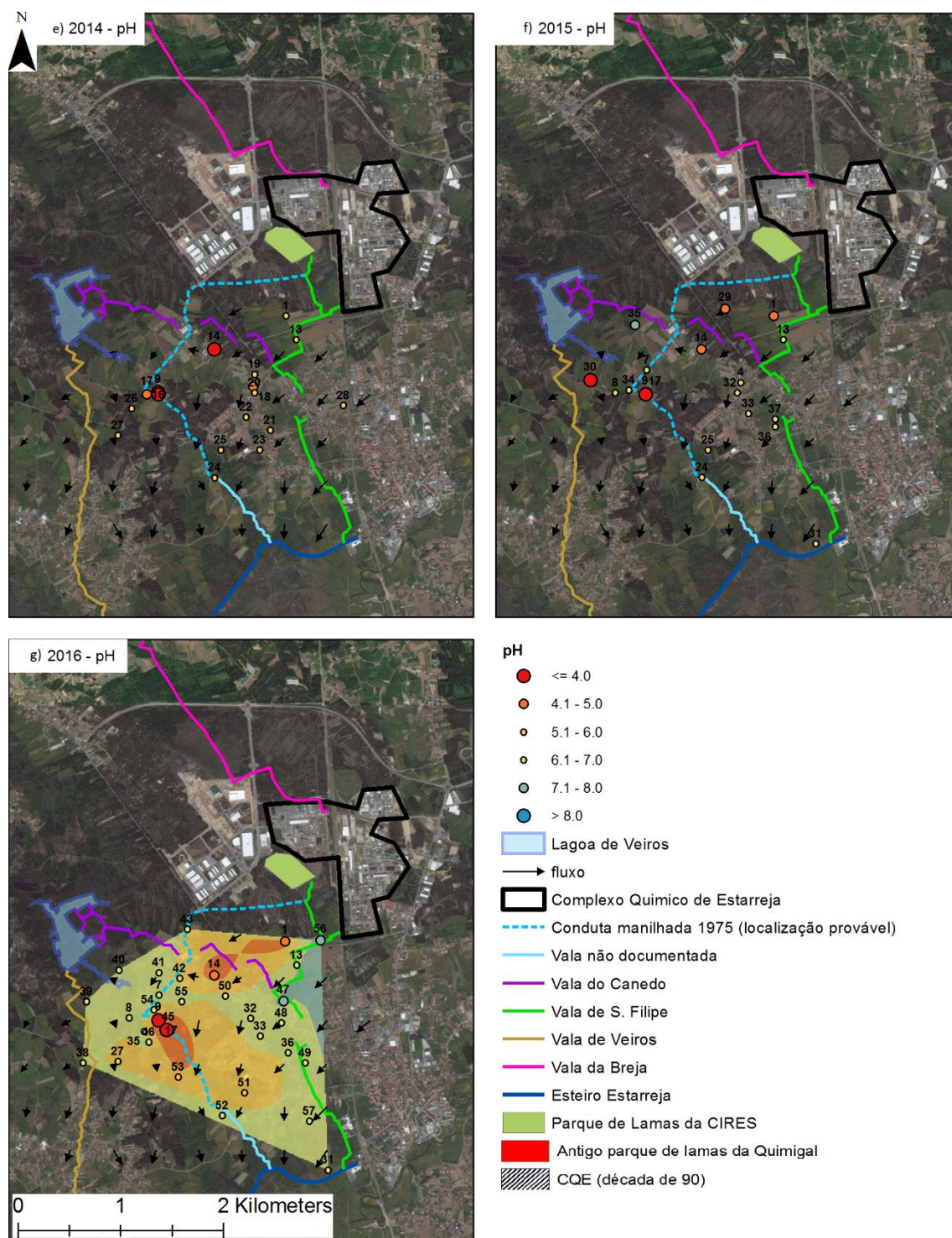


Figura 5.5 - Variação espaço temporal dos valores de pH

5.4.3. Cloreto (Cl)

Segundo Leitão (1997), o Cl é conservativo, ou seja, quimicamente é pouco reativo com o meio hidrogeológico, sendo assim um bom indicador das linhas preferenciais de migração e escoamento de águas. A mesma autora refere também que a contaminação por cloretos, a região, está associada ao antigo parque de lamas da Uniteca (que se localizava dentro do perímetro do CQE),

que acomodou 60 000 toneladas de lamas de salmouras com 7 a 11% de cloretos. Para além disso, a UNITECA gerou um efluente líquido rico em cloretos (ERASE, 2000; IDAD, 2000).

O VMR de Cl para o consumo humano é 25 mg/l e o VMR para rega é 70 mg/l. Já uma proposta da Direção Geral de Alimentação e Veterinários referencia que 250 mg/l de Cl deve ser o valor máximo para o embeberamento de aves e 500 mg/l para outras espécies animais. Para determinar o valor de *background* da área de estudo, selecionou-se várias amostras das campanhas de amostragem de 1993/1994, colhidas a montante e a jusante do CQE. A jusante do CQE consideraram-se zonas que, segundo Ordens (2007), a prospeção geofísica indica ausência ou baixo grau de contaminação. A jusante do CQE, considerou-se as amostras 21, 14 e 23, todas localizadas em zonas florestais. Já a montante selecionou-se as amostras 1 e 9, também localizadas em zonas florestadas. O valor médio de concentração de Cl nas amostras selecionadas é aproximadamente de 70 mg/l para 1993 e de 24,7 mg/l para 1994. Ordens (2007), define que as amostras 22, 26, 27 e 28 da campanha realizada pelo próprio, são as mais representativas para a caracterização da composição natural do aquífero superior, sendo assim possível calcular valores de *background*. A concentração média de cloretos nestas amostras é aproximadamente de 30 mg/l, ou seja, ligeiramente superior ao VMR para consumo humano.

No total das campanhas, foram realizadas 220 análises hidroquímicas onde se calculou a concentração de Cl. Os valores variam entre 1 mg/l e 36540 mg/l (média é de 825 mg/l). Devido à grande amplitude de valores das concentrações de Cl, considerou-se a escala presente na figura 5.7, como a mais adequada para a comparação entre as diferentes campanhas. As duas primeiras classes consideradas representam: o VMR (25 mg/l) para consumo humano e o VMR (70 mg/l) para rega. Os restantes valores foram considerados arbitrariamente através de várias tentativas de representar os dados.

Através da análise do diagrama de extremos e quartis (figura 5.6), verifica-se que entre 1989 e 1993 o valor máximo de Cl aumentou. Este comportamento pode estar associado ao facto de na campanha de 1989, ao contrário do que acontece na campanha de 1993, não terem sido realizadas análises a amostras recolhidas dentro do perímetro do CQE. Comparando o valor da mediana, verifica-se que este é mais elevado na campanha de 1993, o que nos leva a concluir que há um aumento efetivo do grau de contaminação entre 1989 e 1993. Nas campanhas realizadas em 2007, 2014 e 20016, também não foram recolhidas amostras dentro do perímetro do CQE, no entanto os valores máximos são superiores ao da campanha de 1989, sendo que a campanha de 2007 apresenta o valor máximo mais elevado de todas as campanhas. A partir de 2007 verifica-se uma diminuição do valor mediano.

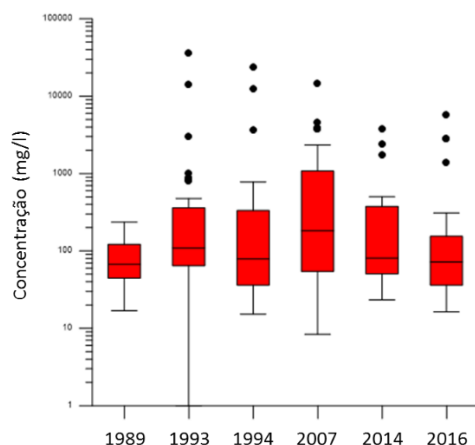
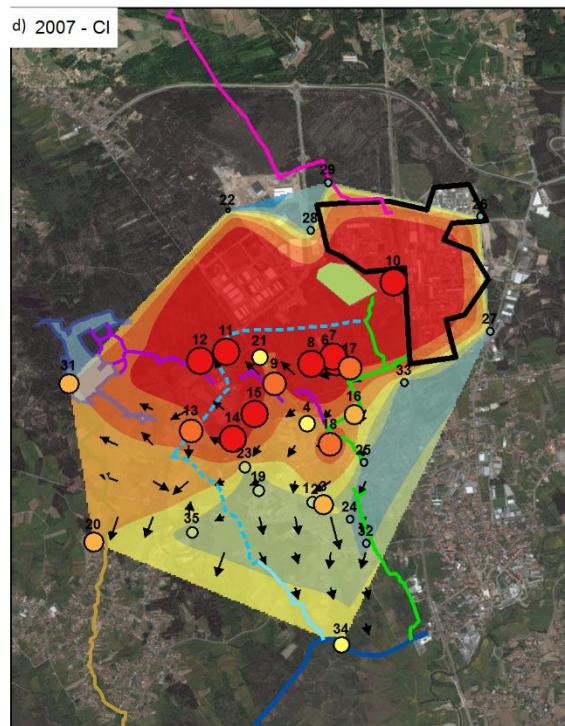
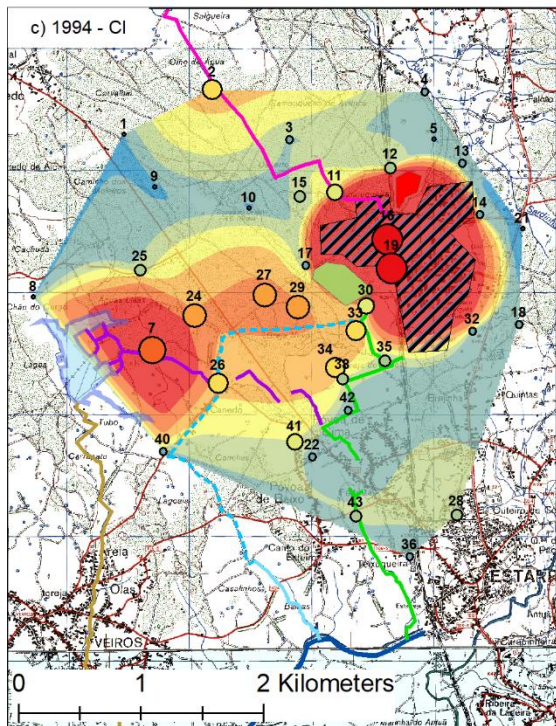
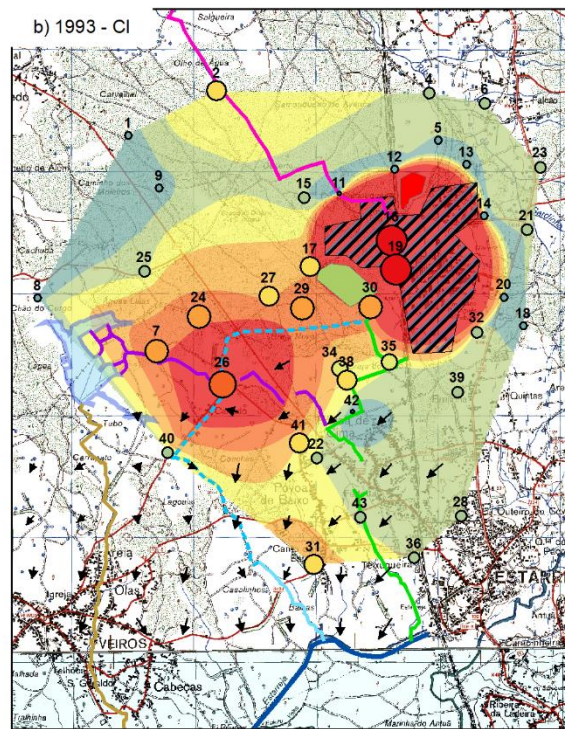
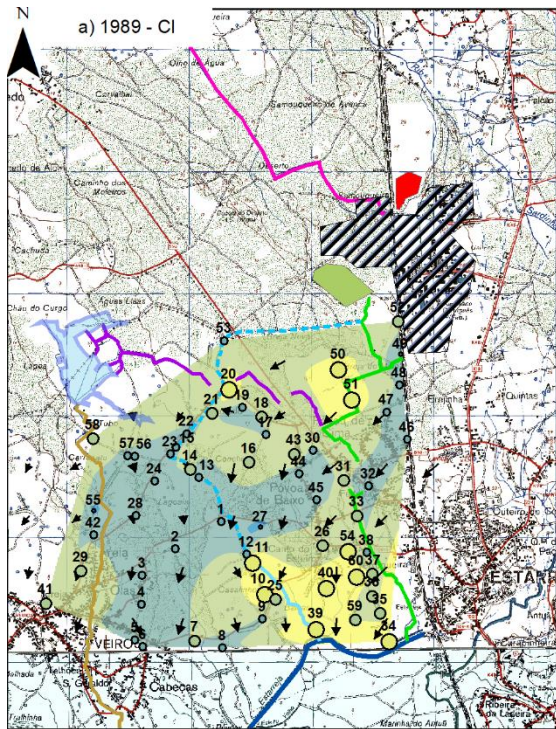


Figura 5.6 - Diagrama de extremos e quartis (cloretos)

Da análise da evolução espaço-temporal da concentração dos cloretos (figura 5.7), foram identificadas várias zonas que apresentam elevadas concentrações deste elemento:

1. O CQE, mais precisamente no antigo parque de lamas da Uniteca: apenas existem pontos de amostragem próximos deste local nas campanhas de 1993, 1994 e 2007. Todos os pontos de amostragem apresentam elevadas concentrações, sendo que em 2007 diminuem, muito provavelmente devido ao desmantelamento do parque de lamas da Uniteca efetuado em 2004;
2. Ao longo do traçado da conduta manilhada: foram observados pelo menos dois locais onde muito provavelmente a conduta estará com deficiências estruturais. Um dos pontos de rotura identificados está associado a uma pluma de contaminação que parece alastrar-se desde do cruzamento entre o traçado da conduta manilhada e a vala do Canedo, em direção à lagoa de Veiros;
3. Ao longo da vala de S. Filipe: foram observadas elevadas concentrações em zonas mais proximais ao CQE e na zona junto ao esteiro de Estarreja. A zona intermédia não parece apresentar contaminação associada, o que poderá estar associado ao facto de a vala ser manilhada na zona habitacional. É importante referir que na campanha de 2016 foi observada uma nova fonte de contaminação, ainda não identificada, localizada imediatamente a Norte do Esteiro de Estarreja.



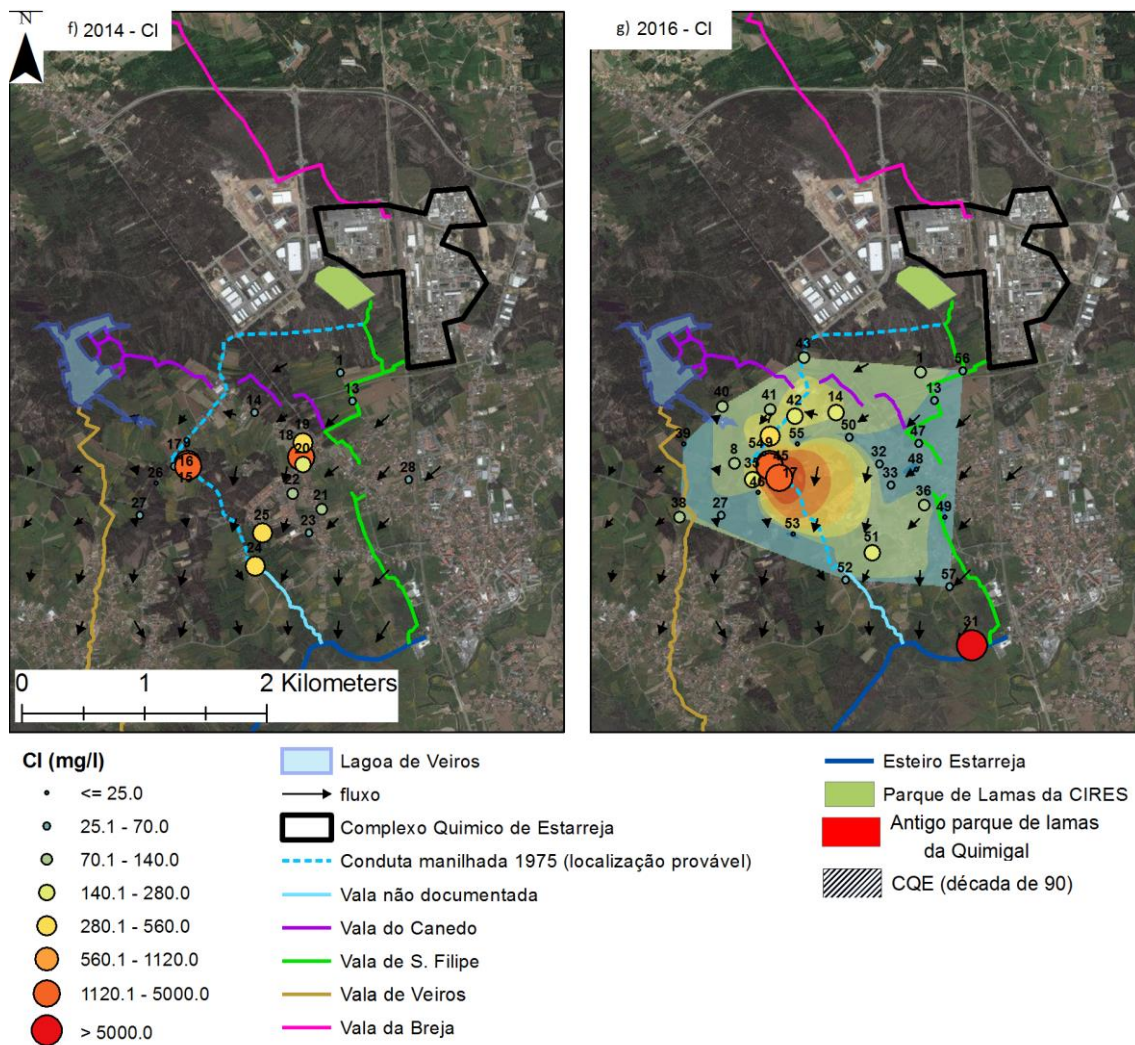


Figura 5.7 - Variação espaço temporal das concentrações de Cl

5.4.4. Nitratos (NO₃)

O nitrato nas águas subterrâneas é tipicamente de origem antropogénica. A contaminação por nitratos surgiu, nas últimas décadas, como um problema ambiental global crescente (Halberg et al., 1993; Nolan, 2001). O nitrato na água subterrânea tem origem em fontes difusas relacionadas com a agricultura e práticas domésticas, mas também a partir de fontes pontuais tais como efluentes industriais (Madison et al., 1985; Halberg et al., 1993; Fogg et al., 1998).

Segundo Leitão (1997), os efluentes provenientes da Quimigal apresentavam elevadas concentrações de nitrato. Porém, a mesma autora identifica também a atividade agrícola como uma importante fonte de contaminação através de nitratos. A redução dos nitratos acontece para ambientes moderadamente redutores. Leitão (1997), identificou que o amónio é a principal forma reduzida de nitratos observada na zona de estudo.

O VMR de NO₃ para consumo humano é 25 mg/l e o valor máximo admissível (VMA) é de 50 mg/l. Para a rega, o VMR é de 50 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários recomenda que o valor máximo para o embeberamento de ruminantes adultos deve ser 300 mg/l e de 200 mg/l para vitelos e outras espécies animais. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de NO₃ das amostras 21, 14, 23, 1 e 9, da campanha realizada por Leitão (1997), todas localizadas em zonas florestais. O resultado foi de 18,4 mg/l para 1993 e 4 mg/l para 1994. O valor médio calculado com as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, é de 1,1 mg/l. Apesar das amostras terem sido recolhidas em zonas florestais, verifica-se que as médias calculadas nas diferentes campanhas apresentam valores muito distintos, o que estará muito provavelmente relacionado com eventuais atividades agrícolas praticadas em zonas adjacentes aos terrenos florestais onde se recolheram as amostras.

No das campanhas, foram realizadas 211 análises hidroquímicas onde se calculou a concentração de NO₃. Os valores de concentração de NO₃ variam entre 0 mg/l e 714 mg/l (valor médio de 50,5 mg/l). Através da análise conjunta dos dados, chegou-se à conclusão que a escala apresentada na figura 5.9, se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta: 25 mg/l é o VMR para consumo humano, 50 mg/l é o VMR para rega, 200 mg/l é o valor máximo para o embeberamento de vitelos e outras espécies animais e 300 mg/l para ruminantes adultos.

Através da análise do diagrama de extremos e quartis (figura 5.8), verifica-se que o comportamento apresentado pelo NO₃ é completamente distinto ao apresentado pelo Cl. Comparando o valor das medianas verifica-se que a campanha de 1989 apresenta o valor mais elevado e que nas campanhas de 1993, 1994, 2014 e 2015 os valores são semelhantes. Observa-se também que a campanha realizada em 2007, apresenta o valor máximo e a mediana mais baixos de todas as campanhas. Este comportamento poderá estar associado à altura do ano em que esta campanha foi realizada.

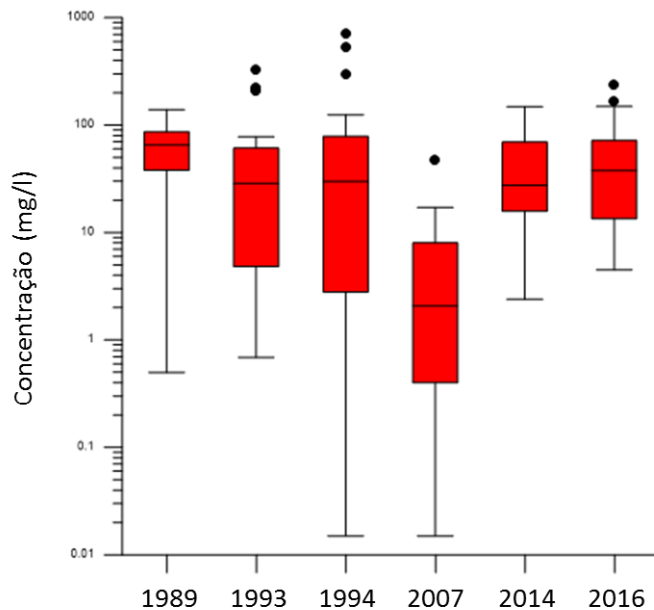
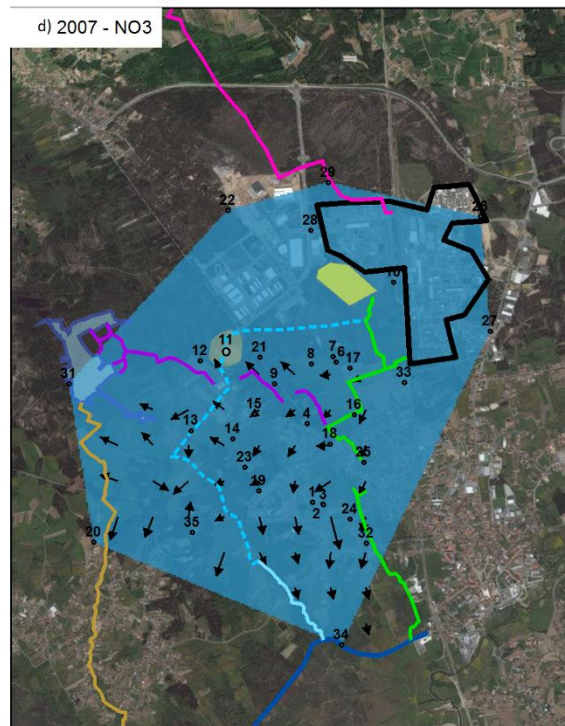
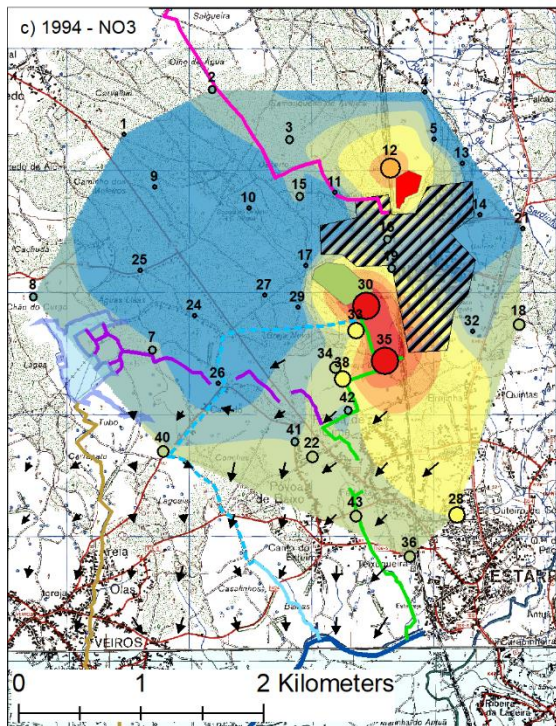
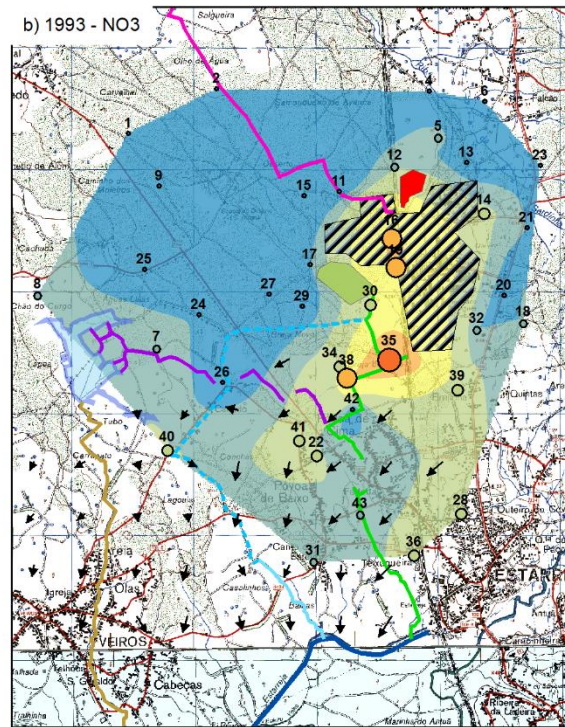
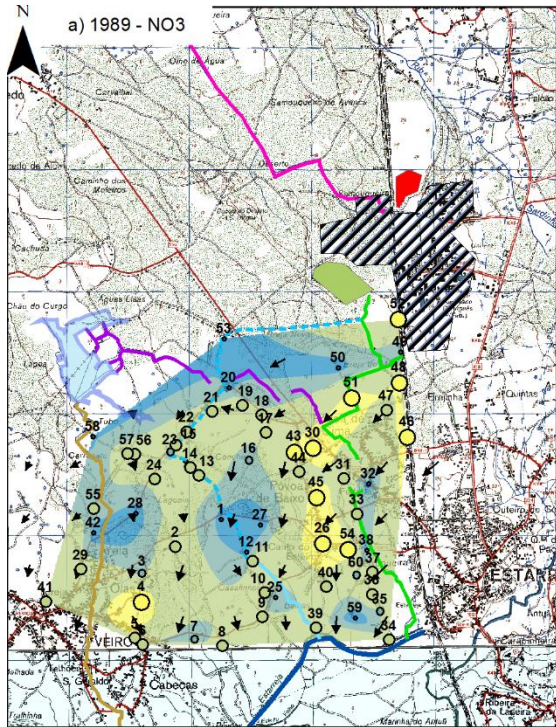


Figura 5.8 - Diagrama de extremos e quartis (NO₃)

A evolução espaço-temporal da concentração de NO₃ (figura 5.9) mostra que as elevadas concentrações de NO₃ se devem principalmente a fontes de origem difusa, tais como as atividades agrícolas. Apesar disso, nas campanhas 1993 e 1994 observa-se um foco pontual de poluição associada a atividade industrial. Este localiza-se no troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE.



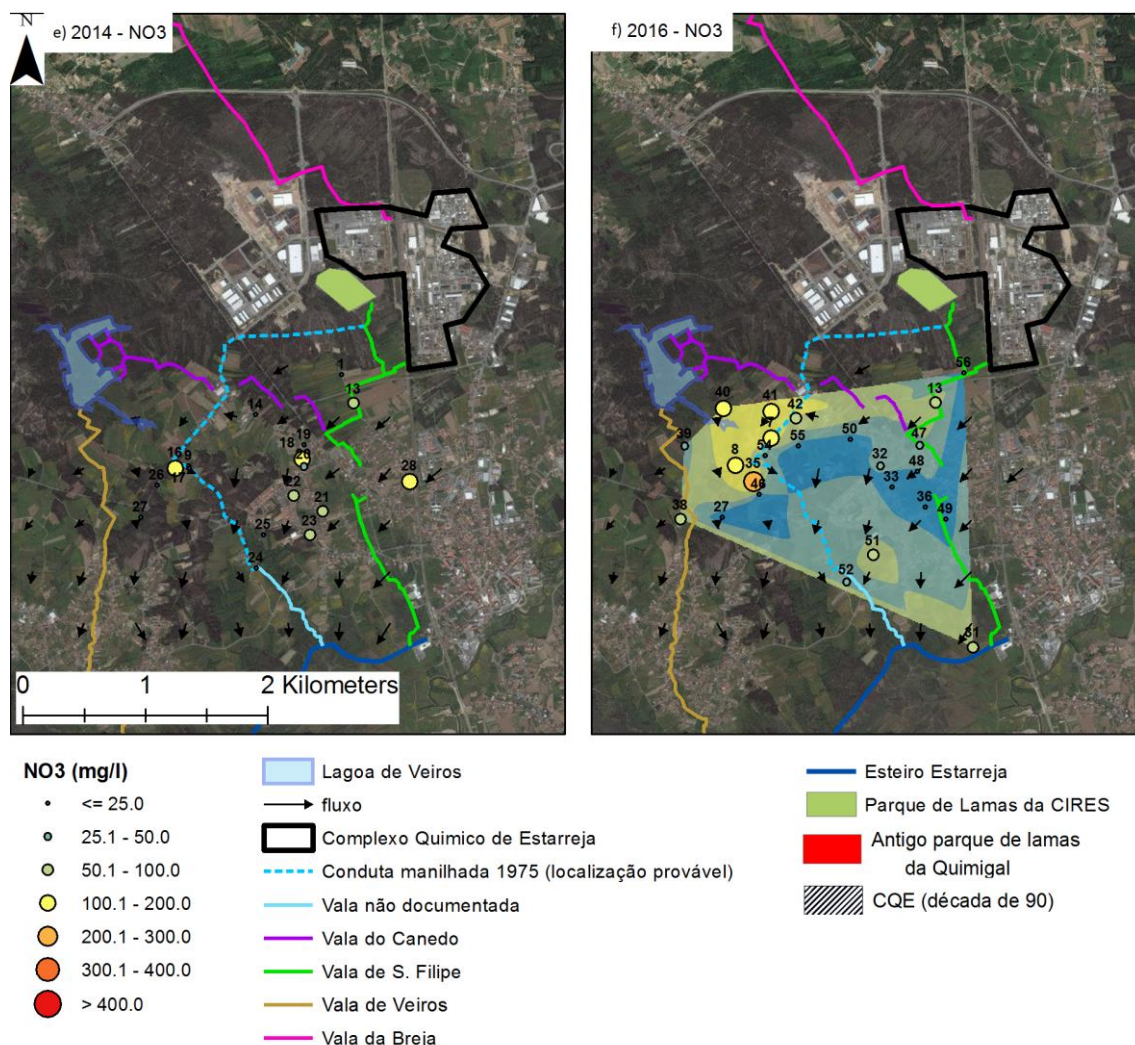


Figura 5.9 - Variação espaço temporal das concentrações de NO₃

5.4.5. Sulfatos (SO₄)

O ião de SO₄ é um dos aniões mais importantes que ocorrem nas águas naturais. Este, quando está presente em quantidades elevadas, pode provocar um efeito catártico nos seres humanos. Por esta razão, o valor máximo admissível para o sulfato é 250 mg/l para águas destinadas ao consumo humano. A determinação da quantidade de sulfato é importante, tanto em águas destinadas a consumo humano como em águas para abastecimento industrial, visto que as águas com elevadas concentrações de sulfatos tendem a formar placas duras - em caldeiras e trocadores de calor. Para além disso, o sulfato pode provocar corrosão e mau odor, resultantes da redução do sulfato para sulfureto de hidrogénio sob condições anaeróbicas (Venkatesan et al., 2009).

Segundo Leitão (1997), a contaminação por sulfatos provém muito provavelmente do antigo parque de lamas da Uniteca, já que este era constituído por 11 a 14% de sulfato de cálcio. A mesma autora refere também que o efluente líquido da Quimigal apresentou concentrações máximas de sulfato de 2300 mg/l. Ordens (2007) refere também que a contaminação através de sulfatos pode ter origem agrícola. O ião de sulfato tem um papel muito importante na migração de metais pesados e catiões maiores, devido à sua ligação. Os sulfatos reduzem-se em ambiente redutores

para sulfuretos. Estes precipitam juntamente com vários metais, reduzindo assim a sua concentração em solução.

O VMR para consumo humano referente a este composto é 25 mg/l e o VMA é de 250 mg/l. Para a rega, o VMR é de 575 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários refere que o valor máximo para o embeberamento de animais deve ser de 500 mg/l. Com o objetivo de calcular um valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de SO_4 para as amostras 22, 26, 27 e 28 referentes à campanha de 2007, que é igual a 27,1 mg/l, valor ligeiramente superior ao VMR para consumo humano. Procedeu-se da mesma forma para as campanhas realizadas por Leitão, considerando-se as amostras 21, 14, 23, 1 e 9. O resultado foi de 28,7 mg/l para 1993 e 20,9 mg/l para 1994.

No total das campanhas, foram realizadas 219 análises hidroquímicas onde se calculou a concentração de SO_4 . As concentrações de SO_4 das seis campanhas consideradas, variam entre 3,3 mg/l e 12185 mg/l (valor médio de 269,3 mg/l). Através da análise conjunta dos dados, chegou-se à conclusão que a escala apresentada na figura 5.11, se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta: o valor de 25 mg/l é o VMR para consumo humano, 250 mg/l é o VMA para rega e 500 mg/l é o valor máximo para o embeberamento de animais. Valores superiores a 50 mg/l já são considerados valores associados a contaminação provavelmente agrícola, sendo que concentrações superiores a 500 mg/l são consideradas muito elevadas, muito provavelmente associadas a focos de contaminação industrial.

Através da análise do diagrama de extremos e quartis (figura 5.10), verifica-se que o comportamento apresentado pelo composto SO_4 é semelhante ao apresentado pelo Cl, sendo que a campanha que apresenta o valor máximo foi a de 2007. No entanto não se verifica o aumento brusco do valor máximo entre as campanhas de 1989 e 1993 observado para os cloretos, ao invés observa-se uma evolução gradual, que se traduz num aumento do valor máximo entre 1989 e 2007 e uma diminuição entre 2007 e 2016.

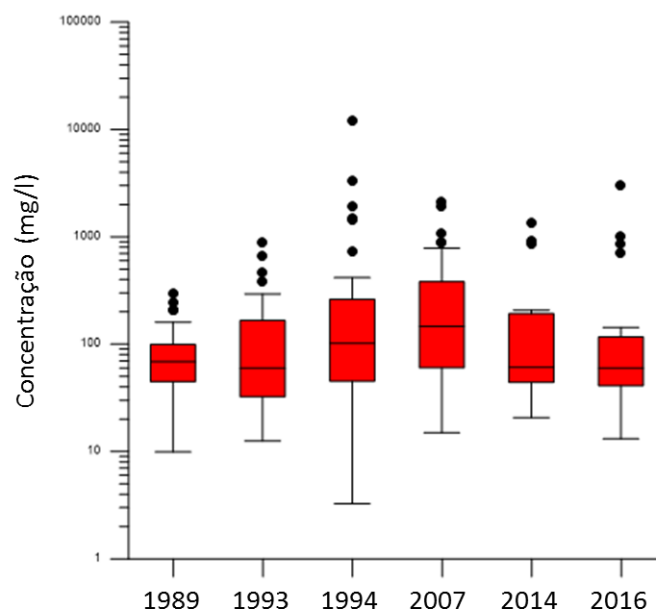
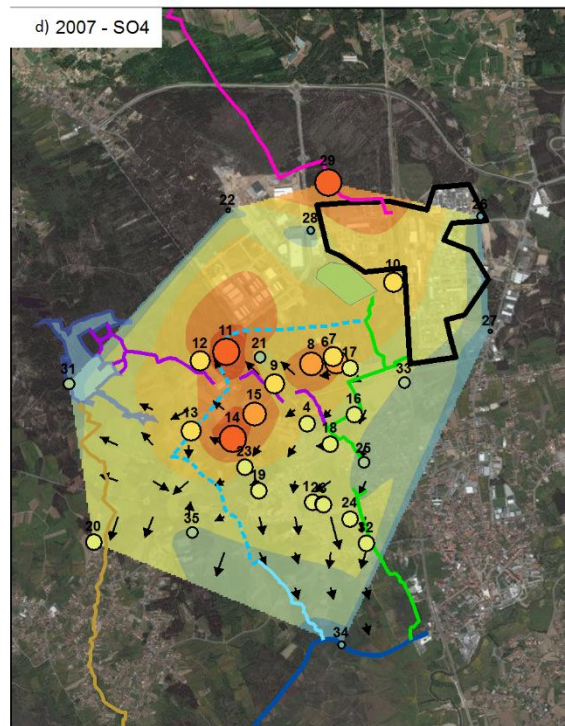
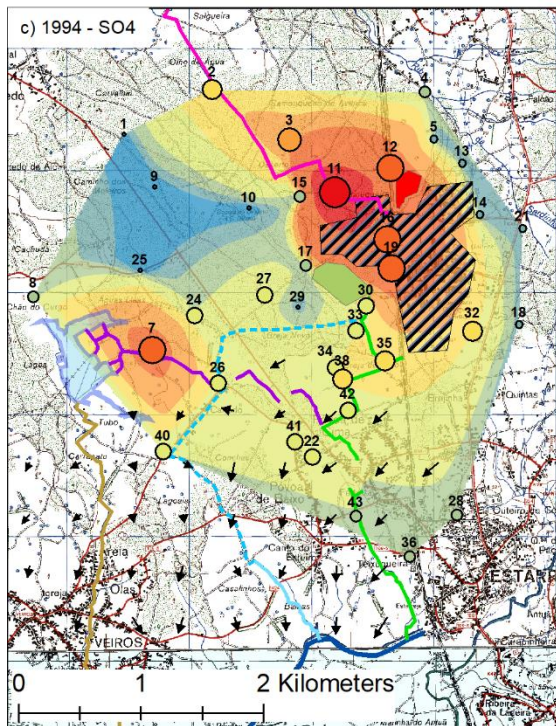
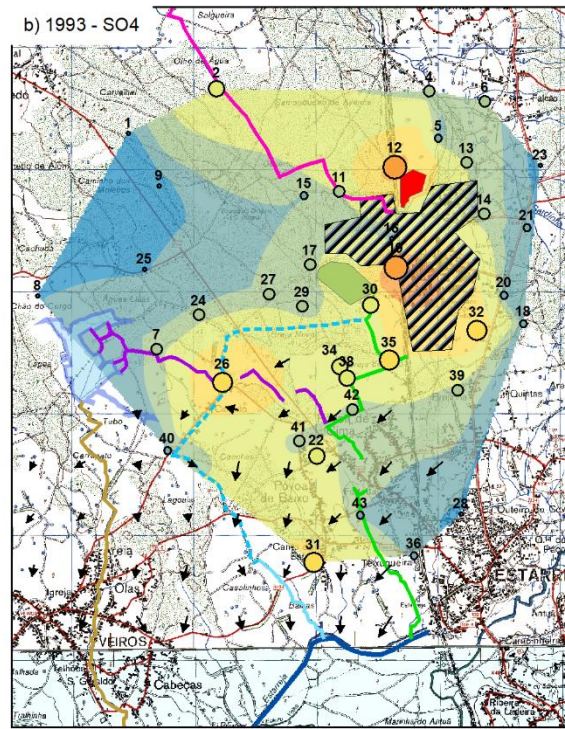
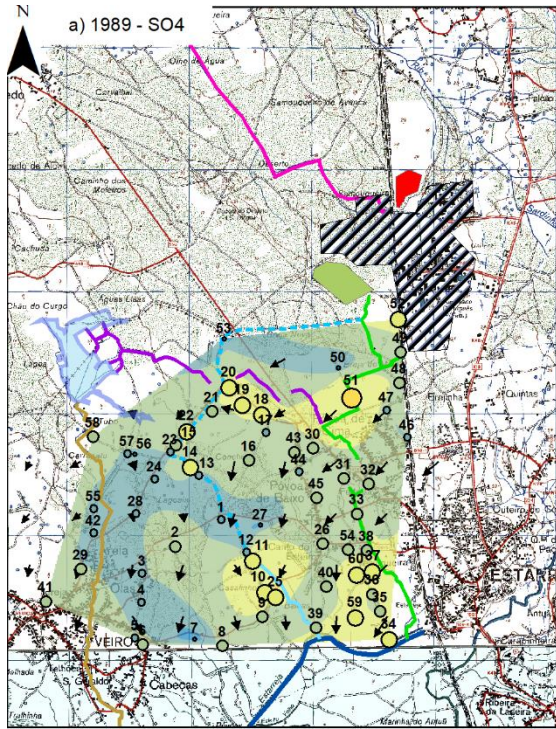


Figura 5.10 - Diagrama de extremos e quartis (SO_4)

Através da análise da figura 5.11, pode-se concluir que a distribuição espacial dos pontos de amostragem com elevadas concentrações de SO_4 é muito similar à apresentada pelos cloretos, o que poderá indicar que as fontes de contaminação são provavelmente as mesmas. Foram observadas concentrações muito elevadas de SO_4 nas seguintes zonas:

- Vala da Breja e antigo parque de lamas da Quimigal: sendo esta uma das zonas mais preocupante e menos estudadas. Uma pluma de contaminação projeta-se ao longo da vala da Breja a partir do CQE, muito provavelmente com origem no antigo parque de lamas da Quimigal. Esta pluma de contaminação apresentou as concentrações mais elevadas na campanha de 1994, desde de então, parece que as concentrações têm vindo a diminuir, mas a ausência de pontos de amostragem nas últimas campanhas não permite estudar a sua evolução temporal;
- Ao longo do traçado da conduta manilhada: onde foram identificadas pelo menos duas zonas que apresentam elevadas concentrações de SO_4 . Estas elevadas concentrações estão muito provavelmente associadas a eventuais roturas da conduta;
- Ao longo da vala de S. Filipe: onde se observa elevadas concentrações nas zonas mais proximais ao CQE e na zona junto ao esteiro de Estarreja. A zona intermédia não parece apresentar contaminação associada, o que poderá estar associado ao facto de a vala ser manilhada na zona habitacional. É importante referenciar que na campanha de 2016, foi observada uma nova fonte de contaminação ainda não identificada, localizada imediatamente a Norte do Esteiro de Estarreja.



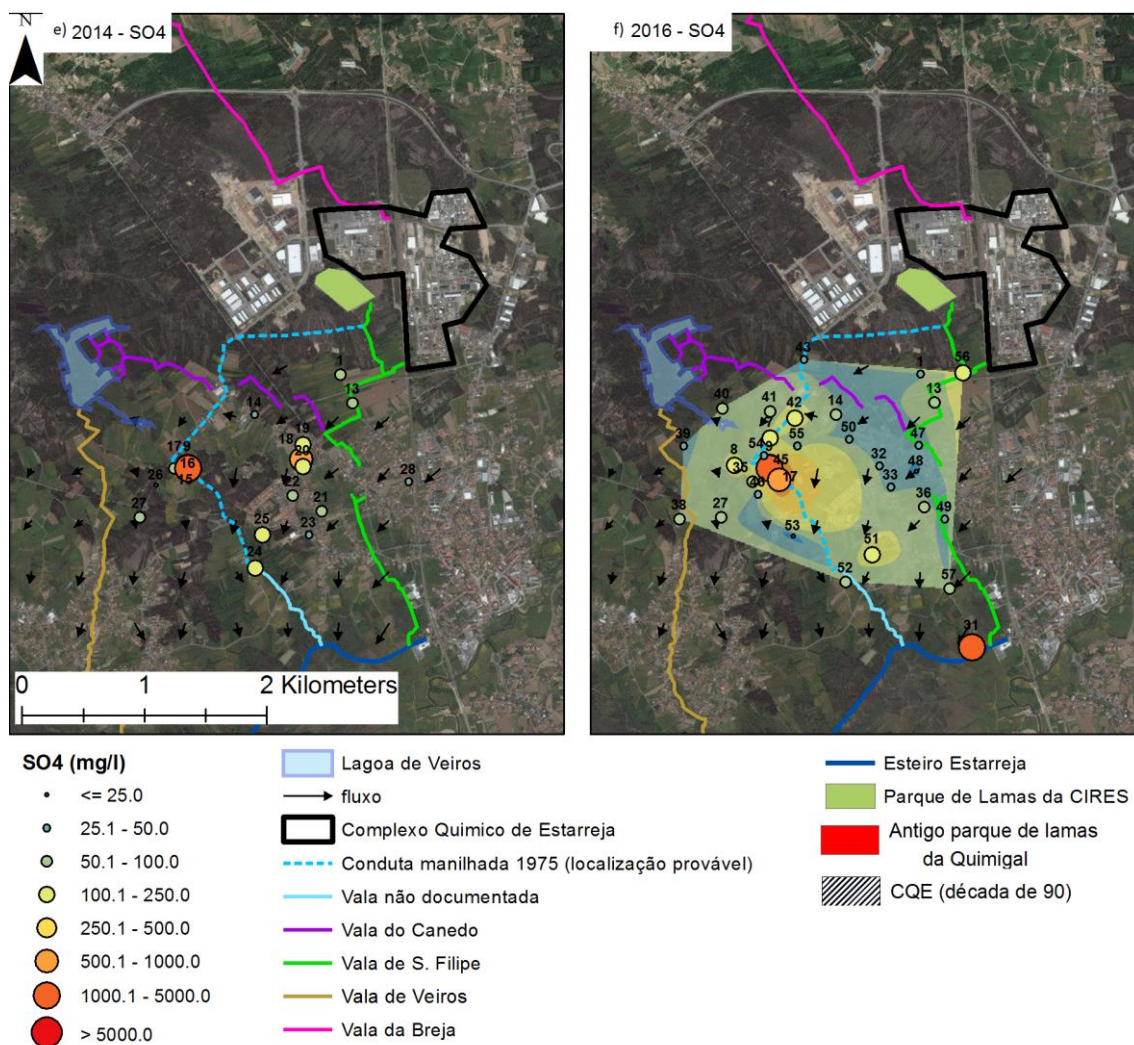


Figura 5.11 - Variação espaço temporal das concentrações de NO₃

5.4.6. Sódio (Na)

Ordens (2007) associa as elevadas concentrações de Na aos efluentes e outros resíduos associados à Uniteca.

O VMR para consumo humano, referente a este elemento, é 25 mg/l e o VMA é 150 mg/l. Já uma proposta da Direção Geral de Alimentação e Veterinários propõe a concentração máxima de Na em águas destinadas ao embeberamento de aves de 250 mg/l e de 500 mg/l para outras espécies animais. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Na para as amostras 22, 26, 27 e 28 referentes à campanha de 2007, que é igual a 21,5 mg/l, valor ligeiramente inferior ao VMR para consumo humano.

Devido ao diminuto número de amostras analisadas nas campanhas de 1993 e 1994, não se procedeu à construção dos diagramas de quartis para essas campanhas (figura 5.12), pelo que a análise da sua evolução temporal apresenta um grande hiato temporal entre 1989 e 2007, intervalo de tempo em que se observa um grande aumento do valor máximo. Tal como acontece para o Cl e SO₄, verifica-se que a campanha de 2007 é a que apresenta o valor máximo mais elevado de todas

as campanhas. Nas campanhas de 2014, 2015 e 2016 observa-se que o valor máximo oscila, no entanto, os valores *outliers* são muito semelhantes.

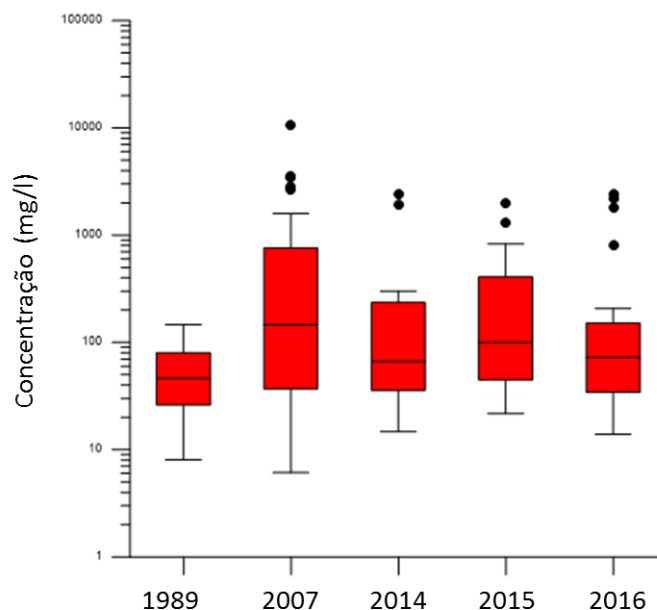


Figura 5.12 - Diagrama de extremos e quartis (Na)

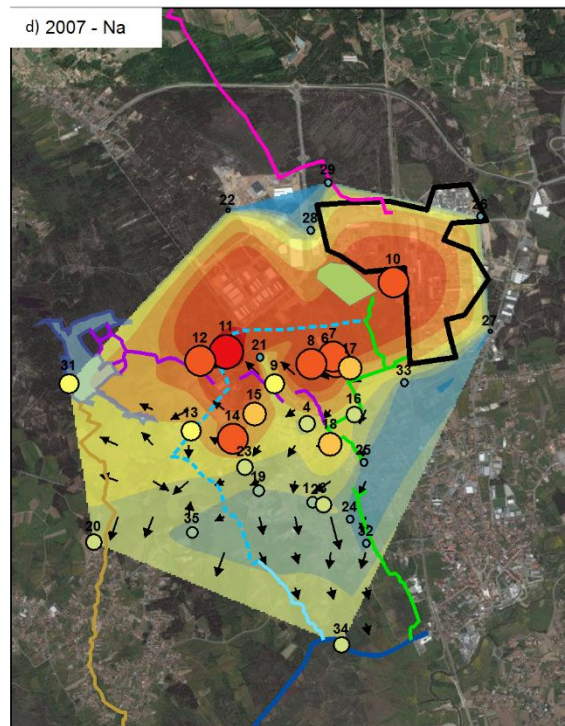
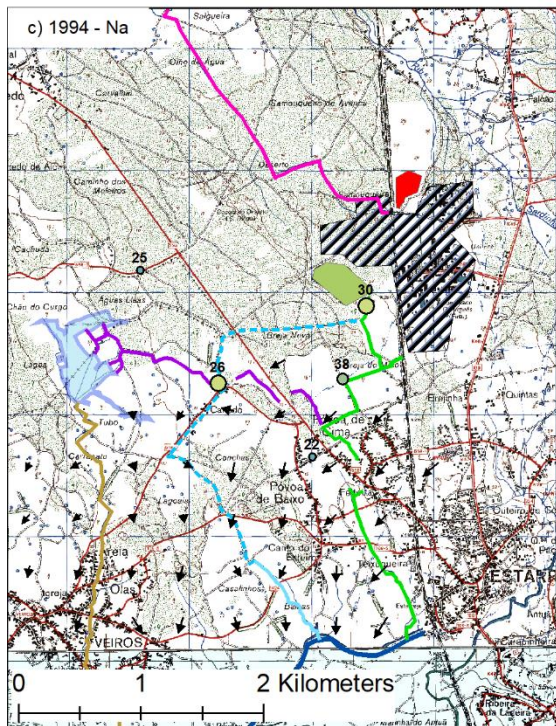
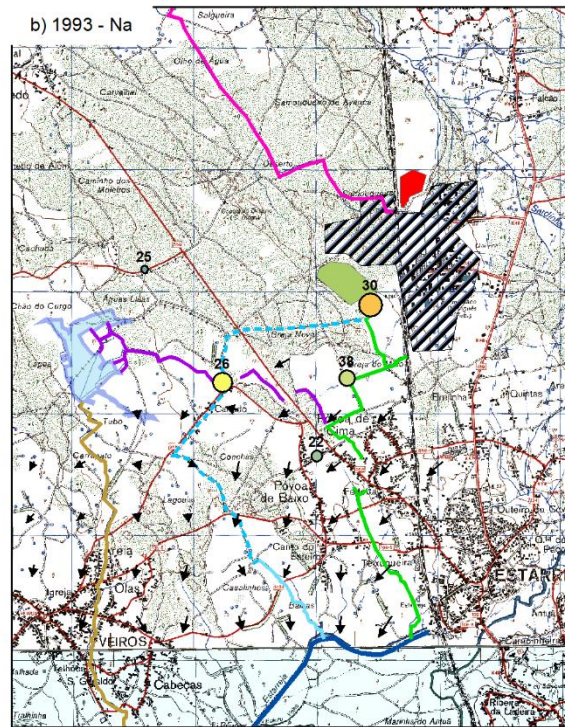
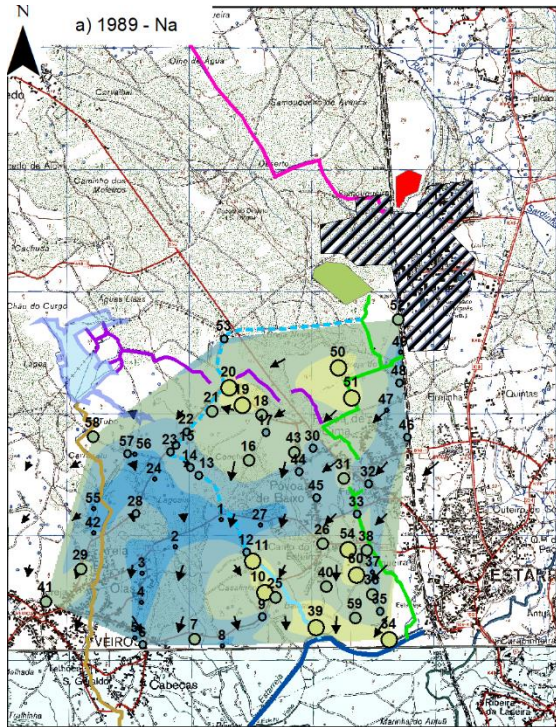
No total das campanhas foram realizadas 173 análises hidroquímicas onde se calculou a concentração de Na. Os valores variam entre 6,1 mg/l e 10600 mg/l e o valor médio é de 336,2 mg/l. Da análise conjunta dos dados, chegou-se à conclusão que a escala apresentada na figura 5.13, se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta: 25 mg/l é o VMR para consumo humano, 250 mg/l é valor máximo para o embeberamento de aves e 500 mg/l é o valor máximo para o embeberamento de outros animais. Valores superiores a 100 mg/l estão muito provavelmente associados a contaminação agrícola, sendo que concentrações superiores a 500 mg/l são consideradas muito elevadas, provavelmente associadas a focos de contaminação industrial.

Através da análise da figura 5.13, verifica-se que a distribuição dos pontos de amostragem com elevadas concentrações de Na é muito semelhante à apresentada pelos cloretos e sulfatos, o que poderá indicar que estes têm origem na mesma fonte de contaminação. As zonas que apresentam elevadas concentrações de Na são:

- Zona do CQE: infelizmente esta zona foi estudada apenas na campanha de 2007, mas os resultados indicam que esta zona é um dos principais focos de contaminação de Na. Porém, a pluma de contaminação não parece alastrar-se através da vala de S. Filipe, sendo muito provável que os efluentes ricos em Na sejam conduzidos através da conduta manilhada;
- Ao longo do traçado da conduta manilhada: foram observados dois pontos onde provavelmente a conduta manilha apresenta deficiências estruturais. Um dos pontos, localizado mais a Norte, é apenas observado na campanha de 2007 pelo ponto de amostragem 11, que apresenta 10600 mg/l, sendo este o valor mais elevado de todo o estudo. Porém, em 2016 voltou-se a analisar um ponto de amostragem localizado muito próximo ao ponto de amostragem anteriormente referido, e a concentração observada é

muito menor: 185,3 mg/l. O outro ponto de rotura, localizado mais a Sul, é observado nas últimas três campanhas realizadas;

- Imediatamente a Norte do esteiro de Estarreja: nas últimas duas campanhas foram registadas concentrações de Na muito elevadas e cuja fonte de contaminação é desconhecida. O drástico aumento observado de 2015 para 2016 poderá estar associado a uma fonte de contaminação ainda desconhecida, visto que a vala de S. Filipe já não é utilizada para descargas de efluentes e não se verificam pontos de amostragem, ao longo desta vala, com concentrações de Na tão elevadas.



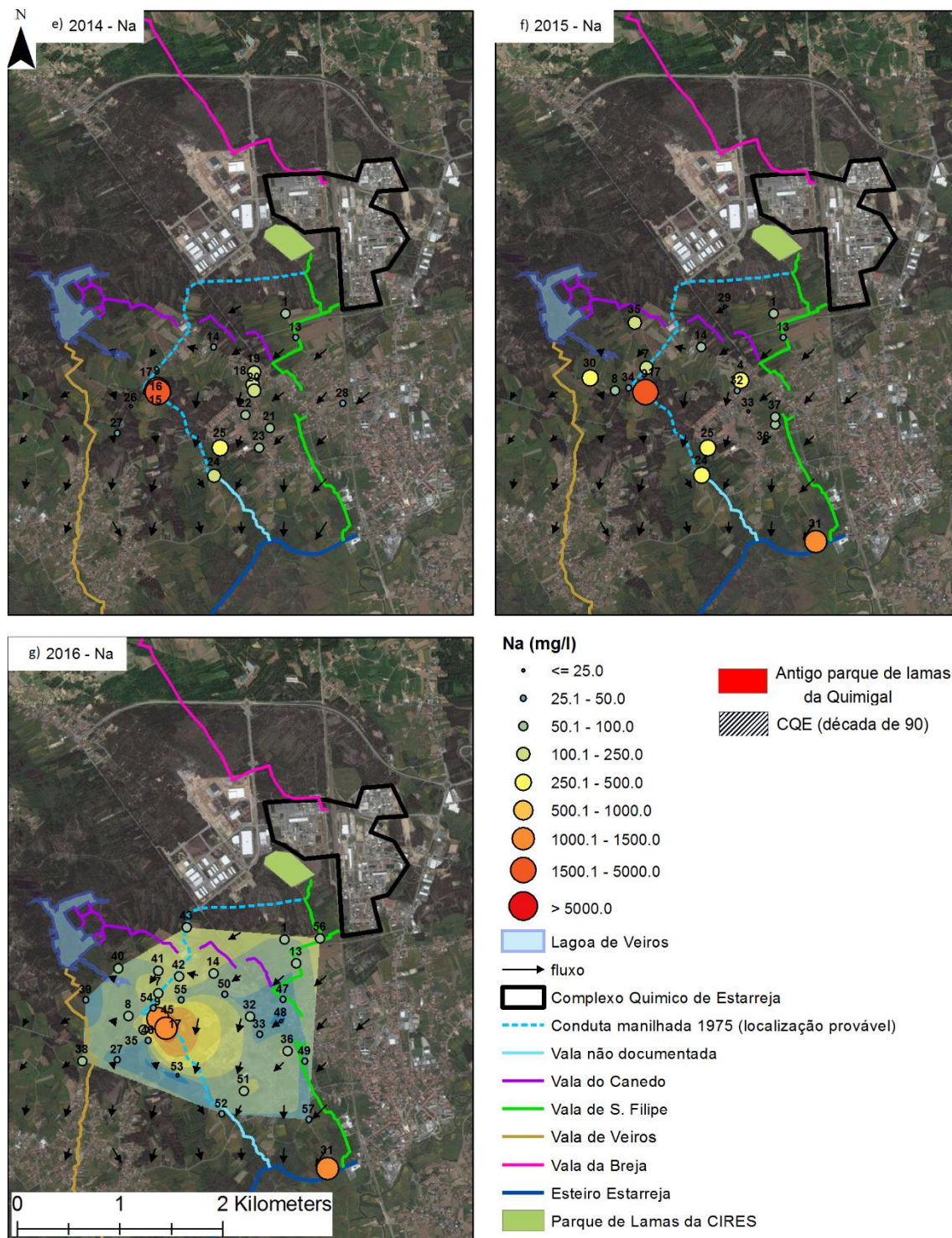


Figura 5.13 - Variação espaço temporal das concentrações de Na

5.4.7. Potássio (K)

As principais fontes de K nas águas subterrâneas devem-se à meteorização do feldspato-K e a aplicação de fertilizantes sintéticos. Um aumento da concentração do potássio nas águas subterrâneas pode ser espectacular devido à infiltração nas zonas agrícolas, como consequência da lixiviação dos nutrientes (Griffioen, 2001). Ordens (2007) associa as elevadas concentrações de K

aos efluentes e outros resíduos resultante das atividades industriais efetuadas pela unidade fabril da Uniteca.

O VMR para rega, referente a este elemento, é de 10 mg/l e o VMA é de 12 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários propõe como valor máximo para o embeberamento de aves de 250 mg/l e e 500 mg/l para outras espécies animais. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de K para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, que é igual a 2,3 mg/l, valor muito inferior ao VMR para rega. Para a identificação de zonas contaminadas, será usado o VMR para rega como referência.

No total das campanhas, foram realizadas 173 análises hidroquímicas onde se calculou a concentração de K. Os valores variam entre 0,29 mg/l e 111 mg/l e a média é de 13,7 mg/l, valor ligeiramente superior ao VMA para rega. Depois da análise conjunta dos dados, chegou-se à conclusão que a escala apresentada na figura 5.15, se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta 10 mg/l é o VMR para rega.

Tal como acontece para o Na, não foi possível a representação dos dados relativos às campanhas de 1993 e 1994 (figura 5.14). No entanto, ao contrário do que se observou para as variáveis anteriormente analisadas, verifica-se que o valor máximo é muito semelhante entre todas as campanhas. Comparando os valores medianos, verifica-se que estes são semelhantes entre as campanhas, com exceção de 2007, em que o valor é ligeiramente superior.

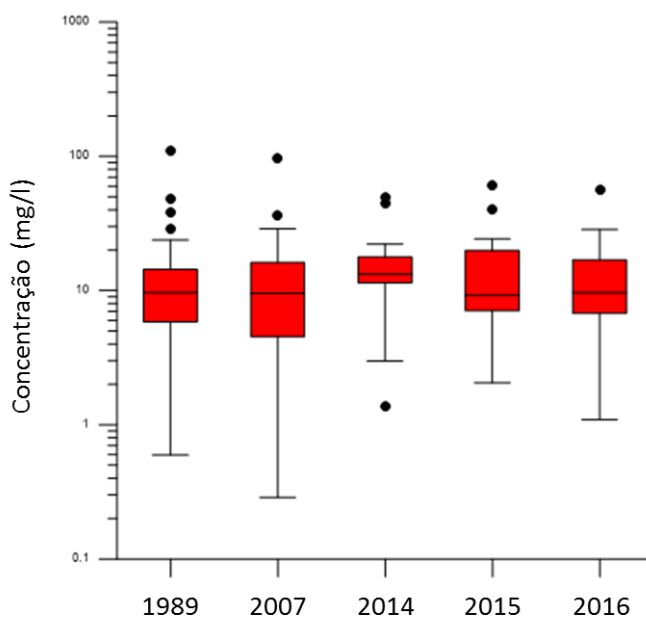
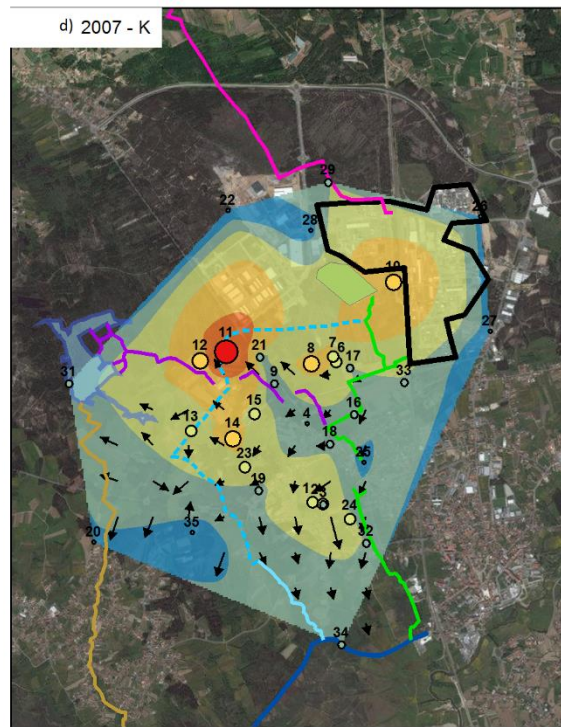
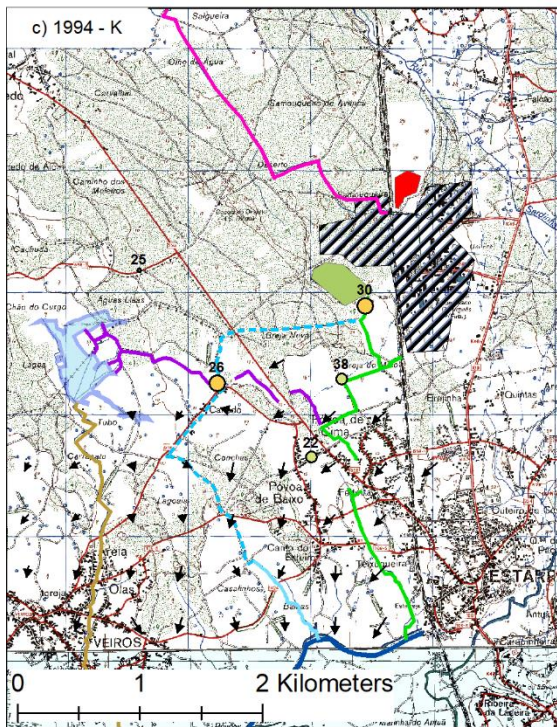
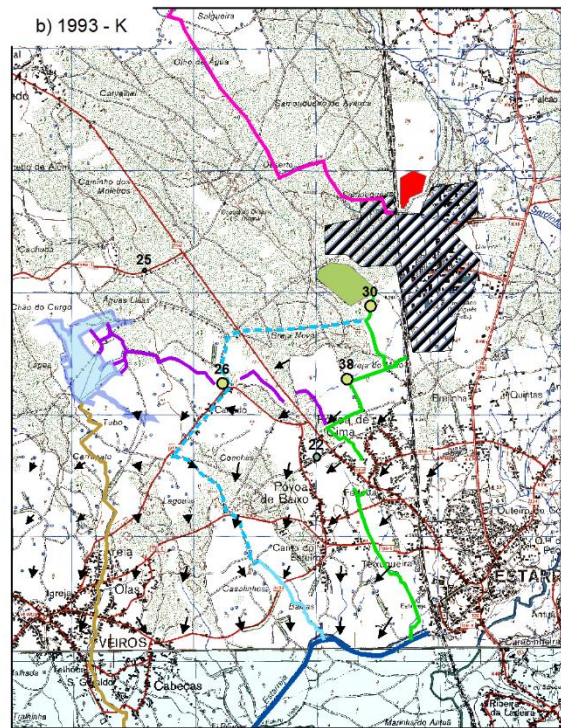
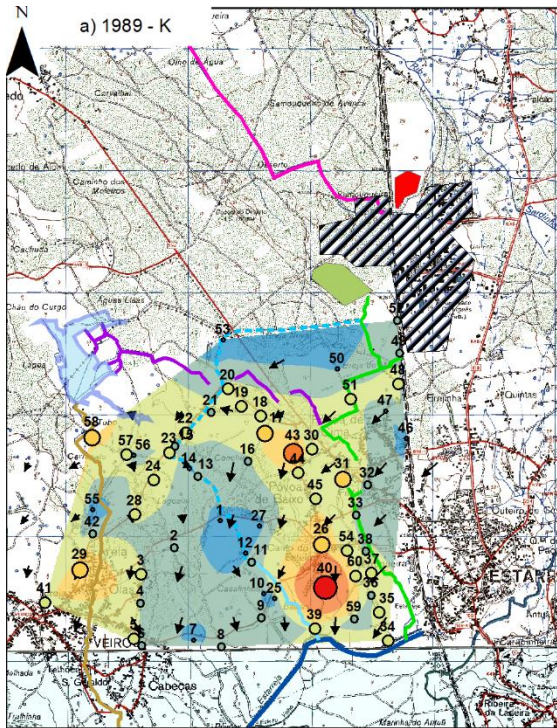


Figura 5.14 - Diagrama de extremos e quartis (K)

Através da análise da figura 5.15, conclui-se que a contaminação/poluição através de K está associada a duas fontes de poluição diferentes: industrial e agrícola. A contaminação/poluição industrial é observada na campanha de 2007, em que elevadas concentrações de K aparecem associadas ao CQE e à conduta manilhada. Infelizmente, as zonas próximas ao CQE não voltam a ser estudadas, já na conduta manilhada volta a ser identificada um outro ponto de rotura na campanha de 2014.



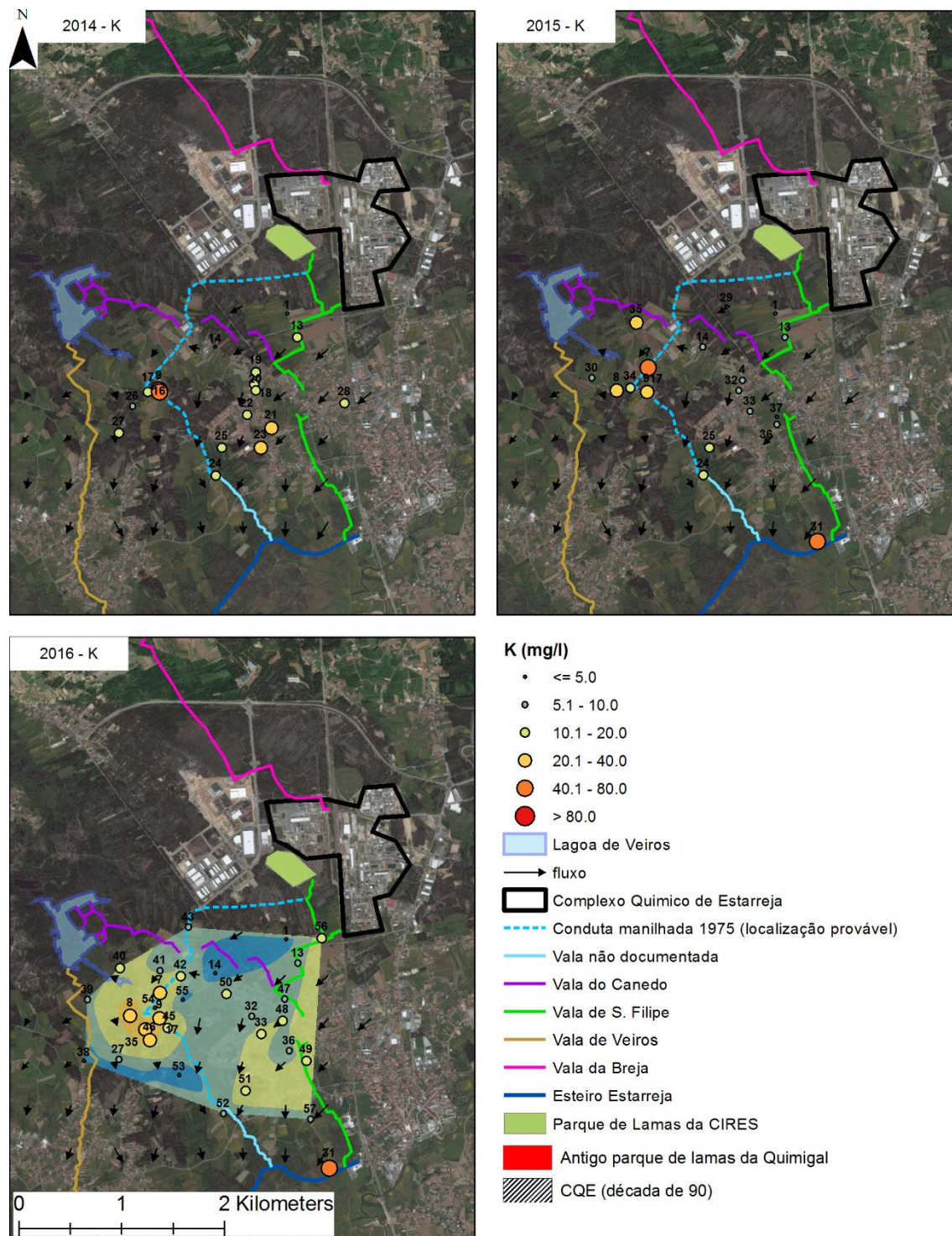


Figura 5.15 - Variação espaço temporal das concentrações de K

5.4.8. Magnésio (Mg)

Ordens (2007) associa as elevadas concentrações de Mg aos efluentes e outros resíduos produzidos pela unidade fabril da Uniteca e também da Cires.

O VMR para rega, referente a este elemento, é 30 mg/l e o VMA é 50 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários propõe como máximo para o embeberamento de animais o valor de

250 mg/l. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Mg para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, que é igual a 2,8 mg/l, valor muito inferior ao VMR para rega. Para a identificação de zonas contaminadas, será usado o VMR para rega como referência.

No das campanhas, foram realizadas 168 análises hidroquímicas onde se calculou a concentração de Mg. Os valores variam entre 0,055 mg/l e 226,8 mg/l e o valor médio é de 10,3 mg/l, valor muito inferior ao VMR para rega. Depois da análise conjunta dos dados, chegou-se à conclusão que a escala apresentada na figura 5.17, se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta, 30 mg/l é o VMR para rega.

A evolução temporal dos diagramas de extremos e quartis correspondentes às campanhas realizadas (figura 5.16), não apresenta grandes variações, muito à semelhança do que acontece com o elemento K. Verifica-se contudo que a campanha de 2007 apresenta uma amplitude de valores superior às restantes campanhas.

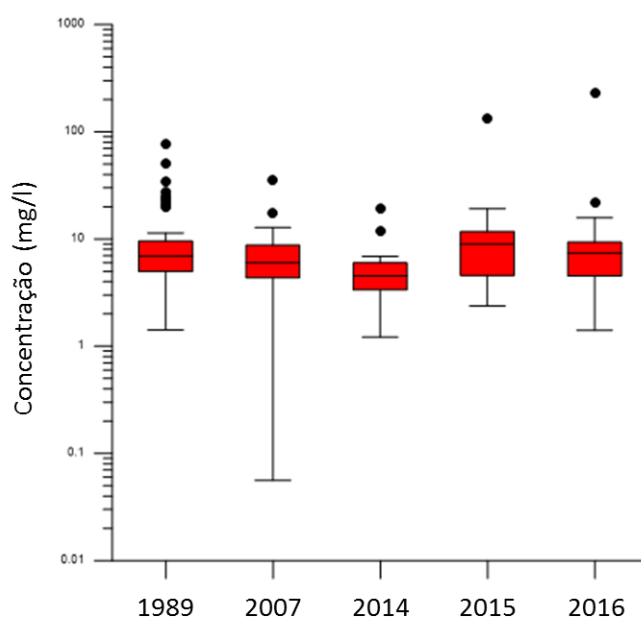
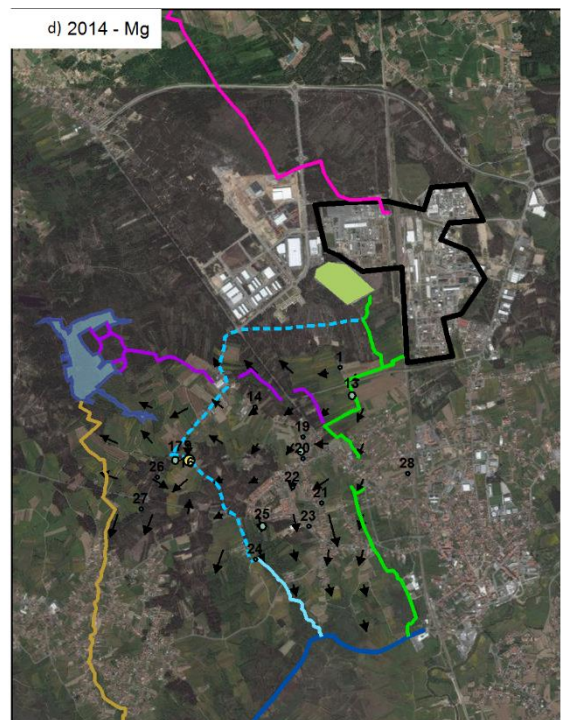
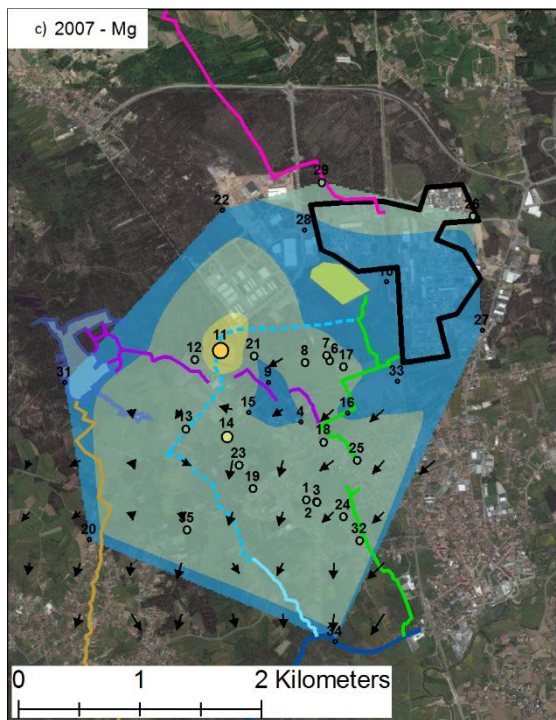
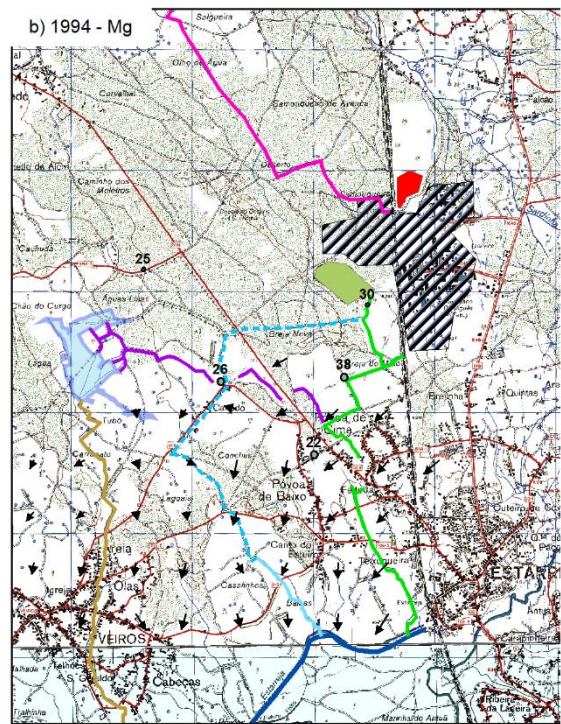
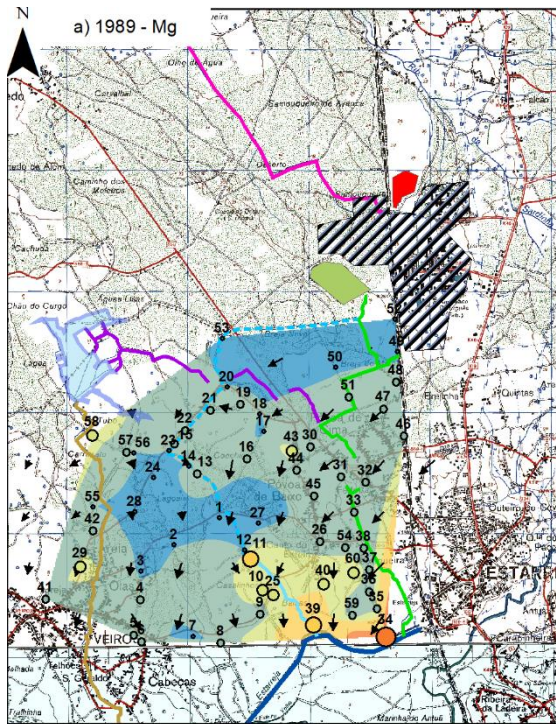


Figura 5.16 - Diagrama de extremos e quartis (Mg)

Através da análise da figura 5.17, observa-se que a distribuição espacial dos pontos de amostragem com concentrações elevadas de Mg é um pouco diferente de todas as variáveis anteriormente analisadas até agora. A conduta manilhada apresenta vários pontos de contaminação já anteriormente identificados. Porém, os valores de concentração de Mg observados nestes pontos não são muito elevados. A zona mais preocupante localiza-se a Norte do Esteiro de Estarreja, local onde se observou novamente a existência de uma fonte de contaminação ainda não identificada.



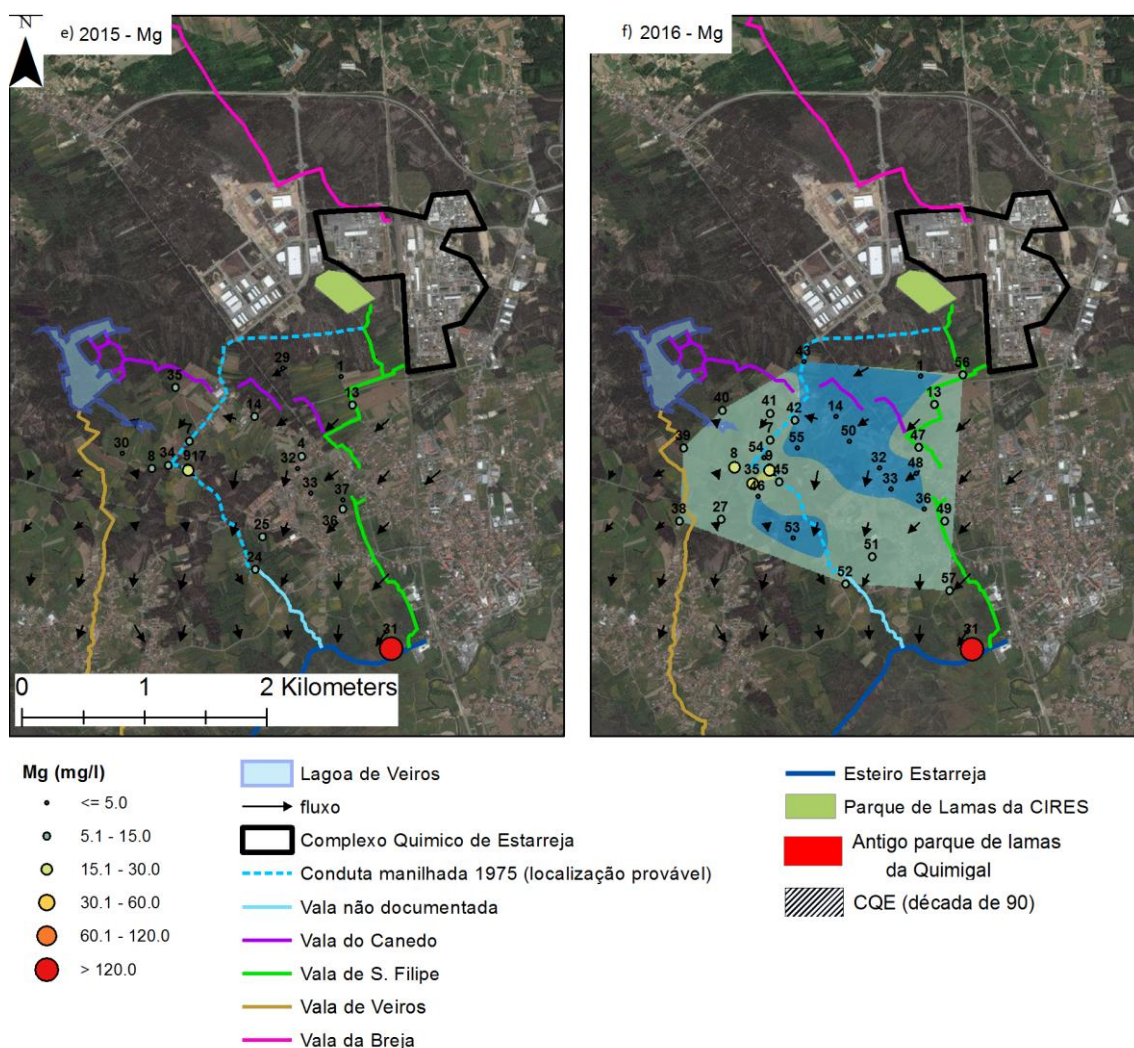


Figura 5.17 - Variação espaço temporal das concentrações de Mg

5.4.9. Cálcio (Ca)

Ordens (2007) associa a contaminação através deste elemento fundamentalmente à atividade das unidades fabris da Uniteca e Cires.

Tanto o VMA de Ca para águas destinada ao consumo humano, assim como o legislado para rega, é 100 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários propõe como valor máximo para o embeberamento de animais, 500 mg/l de Ca. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Ca para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, que é igual a 11,3 mg/l, valor muito inferior ao VMA para consumo humano.

No total das campanhas foram realizadas 168 análises hidroquímicas onde se determinou a concentração de Ca. Os valores variaram entre 0,8 mg/l e 293 mg/l (valor médio é de 53,7 mg/l, valor muito inferior ao VMA para consumo e rega). Após a análise conjunta dos dados, chegou-se à conclusão que a escala apresentada na figura 5.19, se adequa para a ilustração da distribuição

especial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta, 100 mg/l é VMA para consumo humano e para rega.

A evolução temporal dos diagramas de extremos e quartis correspondentes às campanhas realizadas (figura 5.18), é muito semelhante à apresentada pelos elementos K e Mg, com exceção dos valores máximos das campanhas de 1989 e 2014 serem relativamente mais baixos aos apresentados pelas outras campanhas. No entanto, na campanha de 2014 verifica-se que os valores *outliers* são bastante elevados e coincidentes com os apresentados pelas campanhas de 2007, 2015 e 2016. Já na campanha realizada em 1989, tal não acontece, pelo que se pode considerar que ocorreu uma subida considerável das concentrações de Ca entre 1989 e 2007.

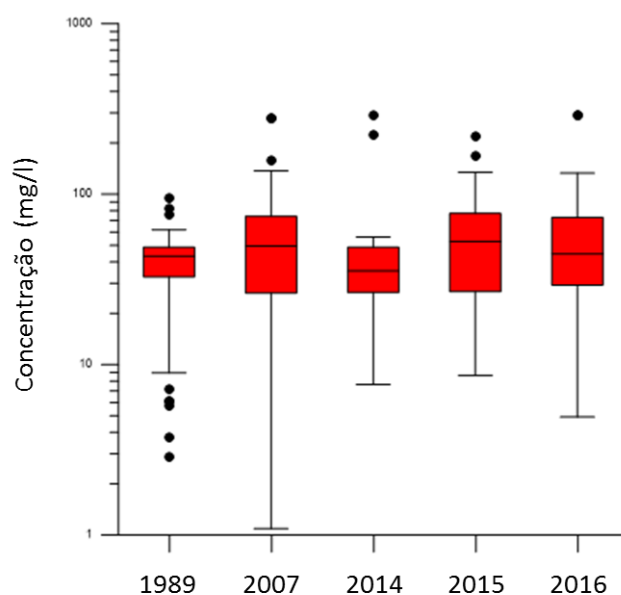
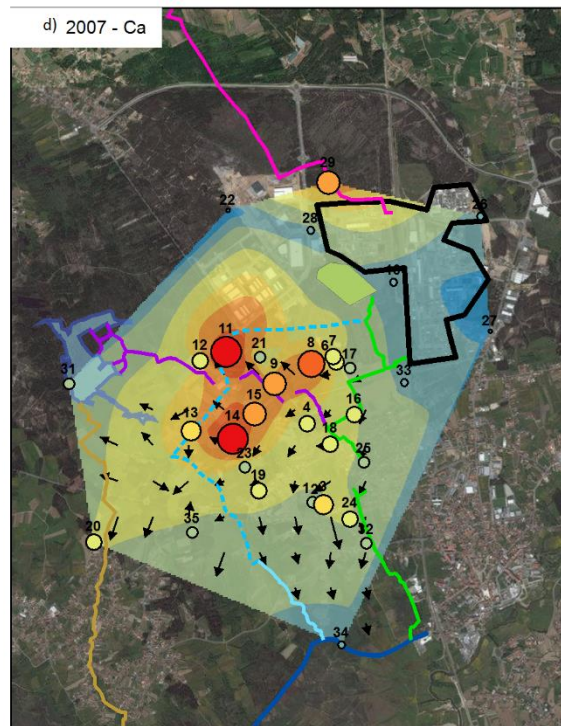
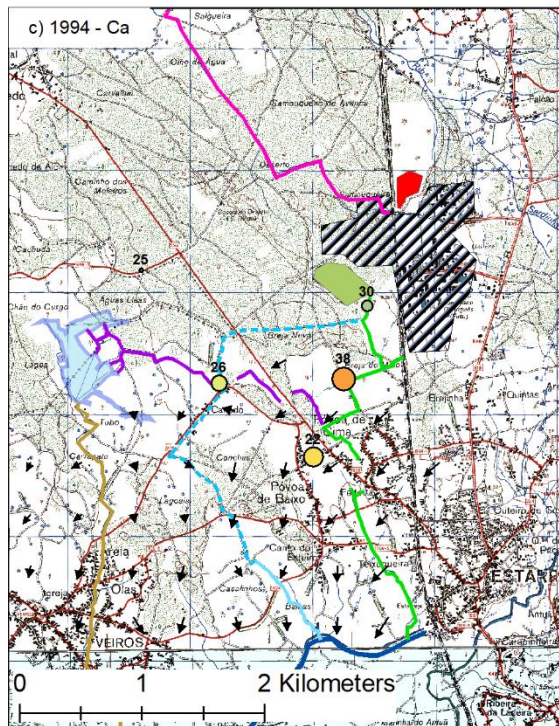
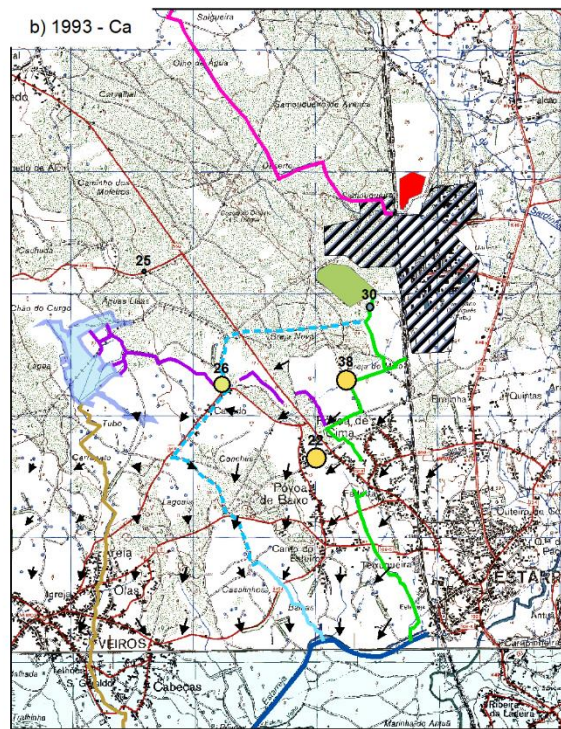
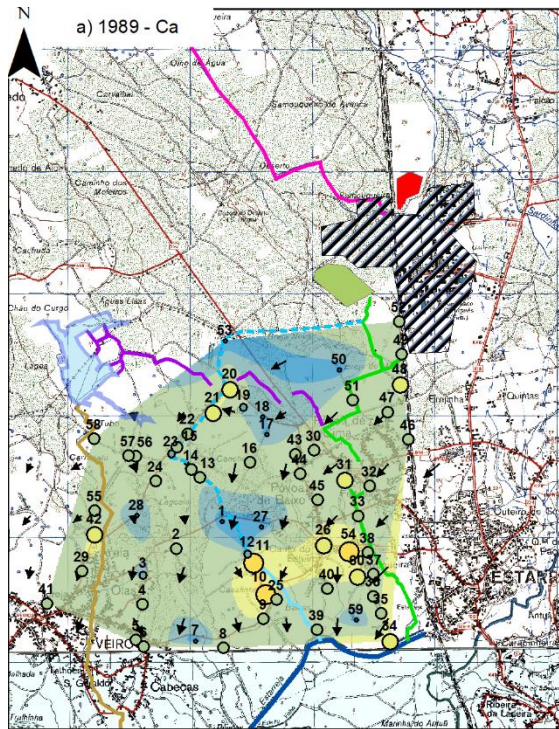


Figura 5.18 - Diagrama de extremos e quartis (Ca)

Da análise da figura 5.19, verifica-se que as elevadas concentrações de Ca têm duas origens distintas: a indústria e as atividades agrícolas. Apesar da clara origem industrial nas elevadas concentrações de Ca, não se observaram elevadas concentrações nos pontos próximo ao CQE, exceto na vala da Breja. A contaminação industrial através deste elemento, observa-se sempre associada à conduta manilhada. Para além disso, como se observou para o magnésio, potássio, sódio, sulfatos e coretos, conclui-se que existe uma fonte de contaminação localizada a Norte do Esteiro de Estarreja que ainda não foi identificada.



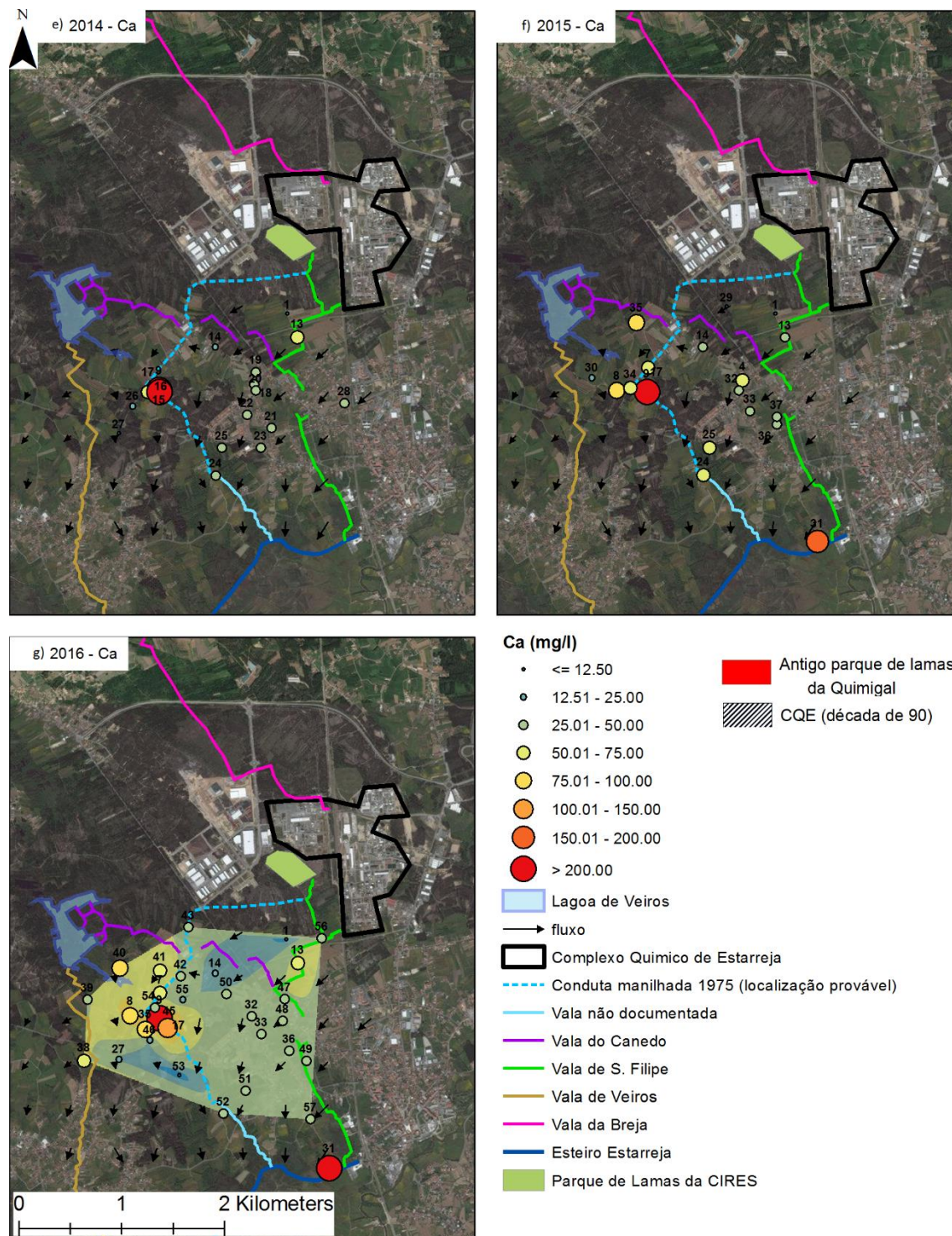


Figura 5.19 - Variação espaço temporal das concentrações de Ca

5.4.10. Ferro (Fe)

Leitão (1997) associou as elevadas concentrações de ferro ao efluente da Cires e ao correspondente parque de lamas, isto apesar de não haver referências bibliográficas de que, tanto o efluente como o parque de lamas, tenham ferro na sua composição. Por outro lado, tanto as lamas da Uniteca como as da Quimigal, apresentam ferro na sua composição.

O VMR de ferro em águas destinadas ao consumo humano é de 0,005 mg/l e o VMA é de 0,2 mg/l. O VMR para águas destinadas à rega é 5 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários propõe que o valor máximo para o embeberamento de animais é de 3 mg/l de Fe. Com o objetivo de se calcular um valor *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Fe para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, que é igual a 1,3 mg/l, valor muito superior ao estabelecido para consumo humano. Procedeu-se de igual forma para a campanha realizada por Leitão em 1993, através das amostras 21, 14, 23, 1 e 9. O resultado foi de 0,02 mg/l, um valor bastante distinto do calculado para 2007.

Os valores Fe, considerando todas as campanhas, variam entre 0,0000255 mg/l e 167 mg/l (média é de 2,7 mg/l). A análise conjunta dos dados permitiu concluir que a escala apresentada na figura 5.21, se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala apresentada, 5 mg/l é o VMR para águas destinadas à rega.

A evolução temporal dos diagramas de extremos e quartis correspondentes às campanhas realizadas (figura 5.20), é semelhante à apresentada pelo SO_4 , verificando-se um aumento gradual do valor máximo entre 1989 e 2007. A partir de 2007 os valores medianos têm vindo a diminuir, com exceção de 2016, que aumentou comparativamente a 2015.

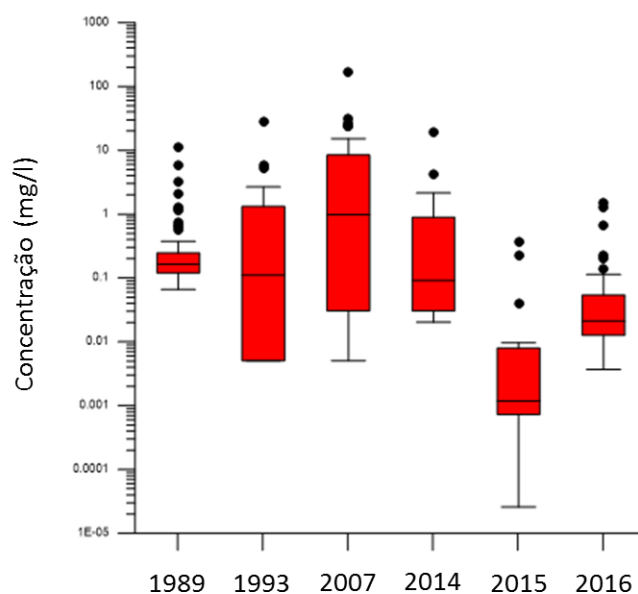
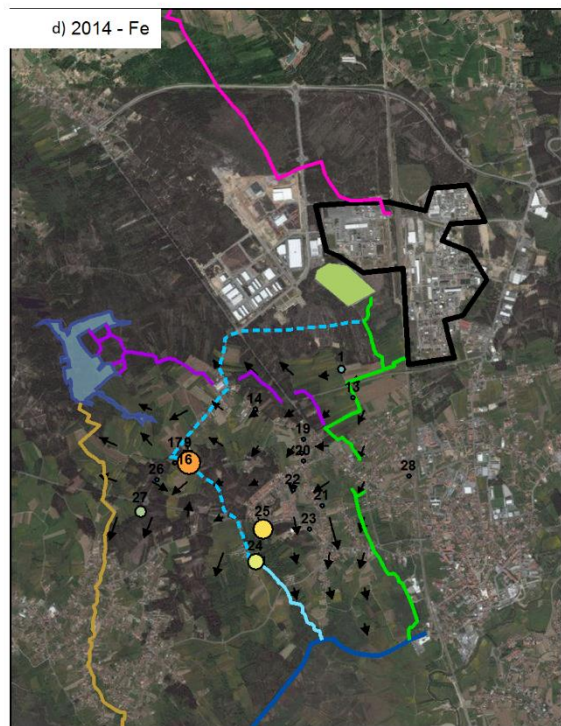
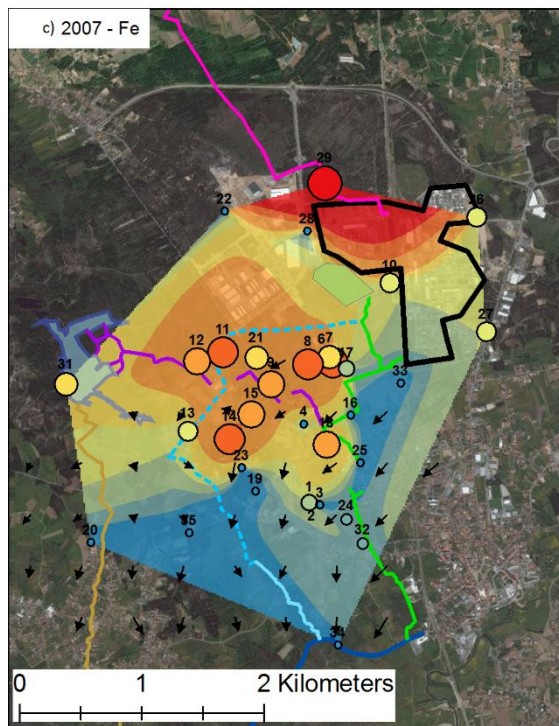
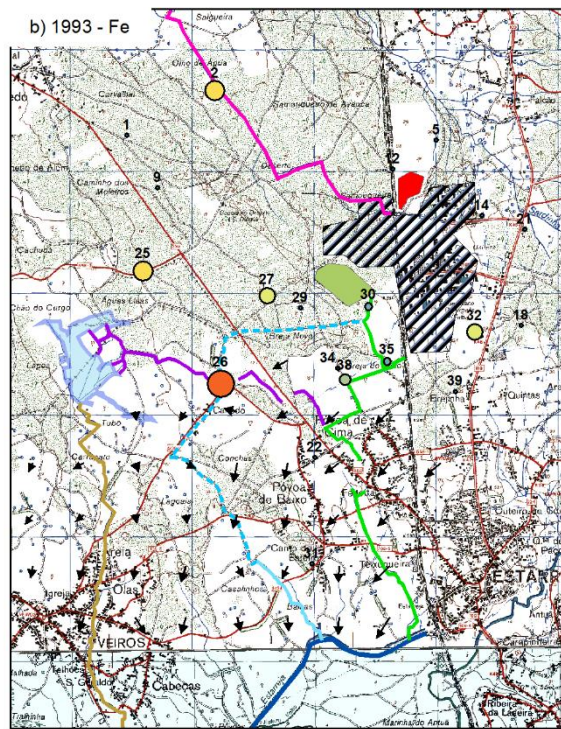
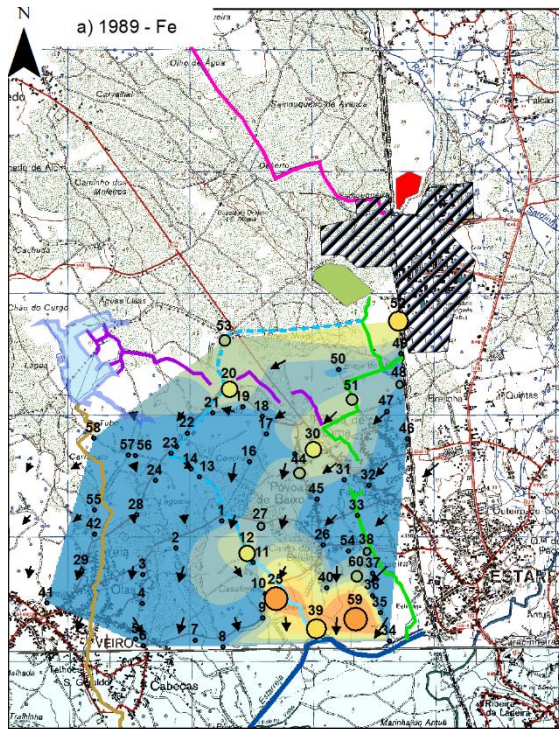


Figura 5.20 - Diagrama de extremos e quartis (Fe)

Através da análise da figura 5.21, foram identificadas duas zonas com elevadas concentrações de Fe. A origem desta contaminação é, muito provavelmente, do tipo industrial. As zonas identificadas são as seguintes:

- Vala da Breja: tanto na campanha de 1993 como na campanha de 2007, foram observadas elevadas concentrações de Fe em pontos de amostragem localizados junto a esta vala. Convém referir que as concentrações parecem ter aumentado entre 1993 e 2007. Infelizmente, nas restantes campanhas não foram considerados pontos de amostragem nesta zona, pelo que não foi possível continuar o estudo da sua evolução temporal;

- Ao longo do traçado da conduta manilhada: à semelhança de outras variáveis analisadas, foram identificadas duas zonas na proximidade do traçado da conduta manilhada que se apresentam contaminadas. Esta contaminação deve-se muito provavelmente a eventuais roturas na conduta manilhada. Também na zona onde a conduta manilhada desagua, foram observados vários pontos de amostragem com elevadas concentrações de Fe, principalmente na campanha de 1989. Nas restantes campanhas os pontos de amostragem nesta zona apresentam concentrações mais baixas.



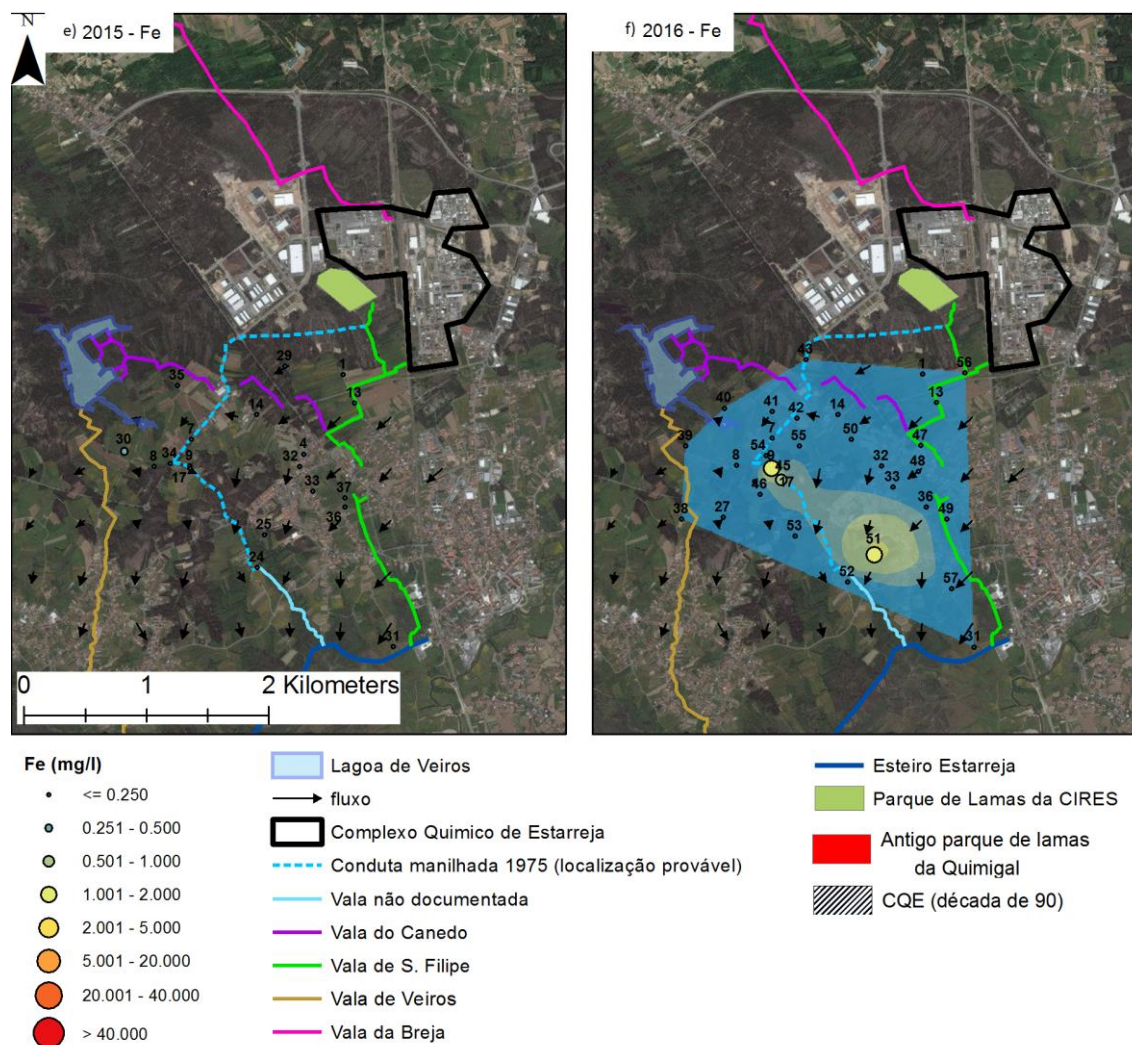


Figura 5.21 - Variação espaço temporal das concentrações de Fe

5.4.11. Zinco (Zn)

Leitão (1997) associou a origem das elevadas concentrações de Zn nas águas subterrâneas ao parque de lamas da Quimigal, afirmando que a composição das lamas, provenientes da ustulação de pirites, têm 1 a 4% de Zn na sua constituição. Apesar de não ser referenciado na bibliografia existente, a mesma autora refere que a vala de S. Filipe foi utilizada para despejar efluentes com elevadas concentrações de Zn.

O VMR de Zn para águas destinadas ao consumo humano é de 0,005 mg/l e o VMA é de 0,2 mg/l. O VMR para águas destinadas à rega é 2 mg/l e o VMA é 10 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários propõe como valor máximo para o embeberamento de animais a concentração de 5 mg/l. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Zn para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, que é igual a 0,5 mg/l. Procedeu-se da mesma forma para a campanha realizada por Leitão em 1993, considerando-se as amostras 21, 14, 1 e 9. O resultado foi de 0,25 mg/l, ou seja, metade do valor calculado para 2007.

Considerando todas as campanhas, os valores de Zn variam entre 0,0000945 mg/l e 194 mg/l (média é de 2,4 mg/l). A análise conjunta dos dados permitiu concluir que a escala apresentada na figura 5.23, se adequa para a ilustração da distribuição espaço temporal dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas. Na escala proposta: os valores de 0,25 mg/l e 0,5 mg/l são, respectivamente, os valores de *background* calculados para 1993 e 2007, 2 mg/l é o VMR para rega, 5 mg/l é a concentração máxima para o embeberamento de animais e 10 mg/l é VMA para rega.

Através da análise dos diagramas de extremos e quartis (figura 5.22), verifica-se que a variação das concentrações de Zn não é muito distinta da apresentada pelo Fe, sendo que a diferença mais assinalável é observada na campanha de 1993 com o valor máximo mais elevado.

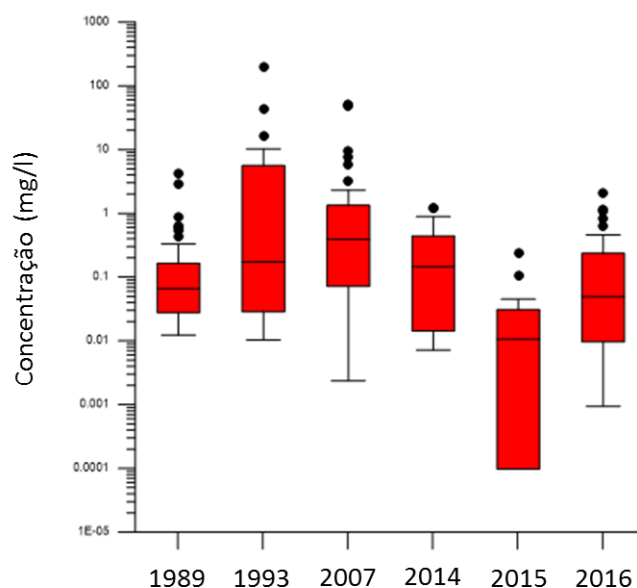
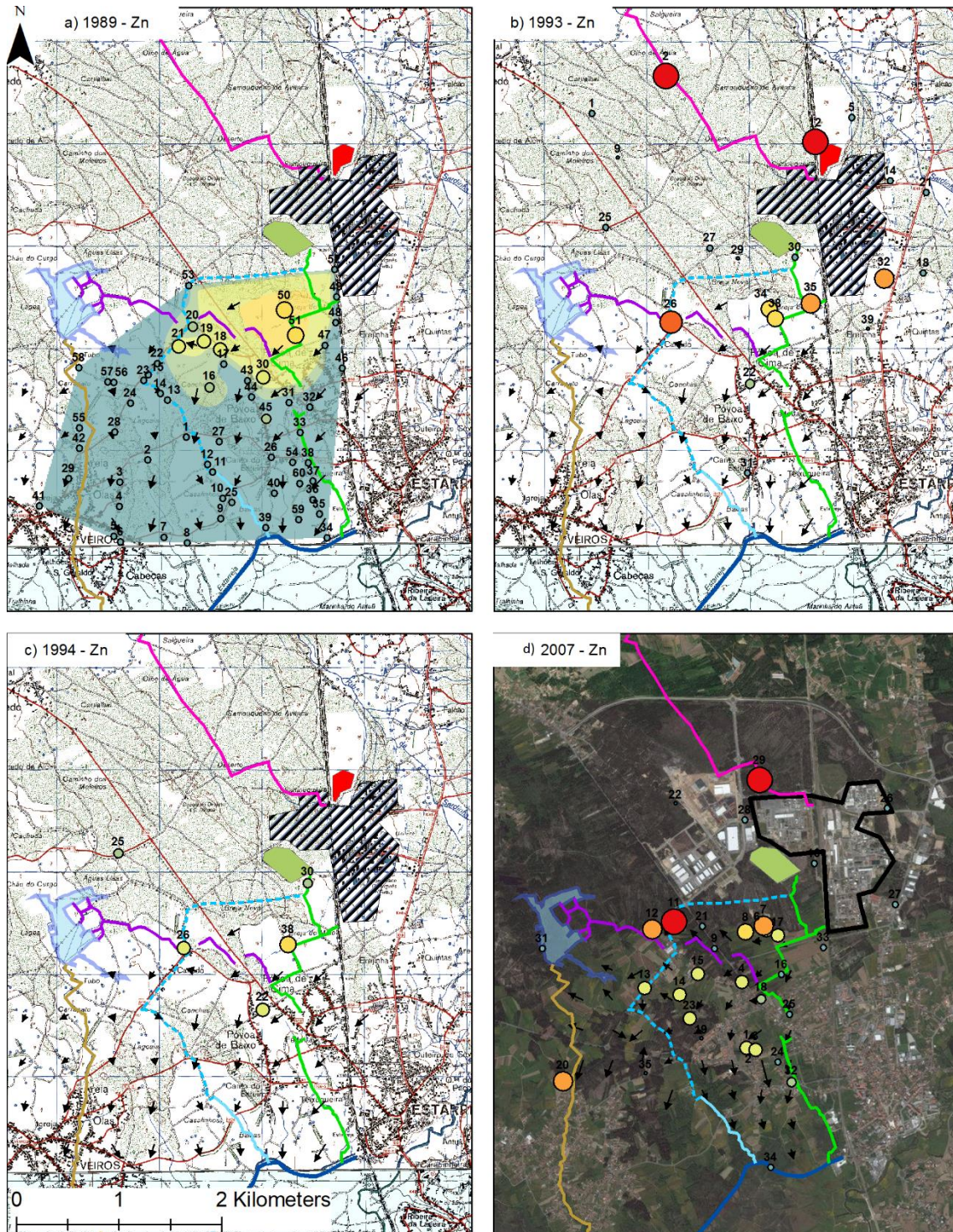


Figura 5.22 - Diagrama de extremos e quartis (Zn)

Da análise realizada através da figura 5.23, é possível concluir que existem três zonas muito contaminadas por elevadas concentrações de Zn na área de estudo:

- Vala da Breja: zona que apresenta as concentrações de Zn mais elevadas deste estudo. Esta zona apenas foi estudada nas campanhas de 1993 e 2007. Entre estas duas campanhas, as concentrações de Zn mantiveram-se, sendo que a fonte provável é o parque de lamas da Quimigal, que, entretanto, foi desmantelado;
- Imediatamente a SW do CQE, entre o traçado da conduta manilhada e o troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE: observa-se a presença de uma pluma de contaminação que tem verificado uma atenuação das concentrações de Zn, impulsionado pelo alastramento das mesmas na direção Sul e Oeste. As prováveis fontes de contaminação nesta zona foram, anteriormente a 1989, o provável uso da vala de S. Filipe para o despejo de efluentes ricos em Zn; já a partir da campanha de 1993, parece que o foco de contaminação é uma eventual rotura na conduta manilhada.
- Ao longo do traçado da conduta manilhada: à semelhança das outras variáveis já analisadas, foi possível observar dois focos de contaminação que estão muito

provavelmente associados a roturas na conduta manilhada. As plumas de contaminação têm-se vindo a atenuar desde 2007, muito provavelmente devido ao seu alastramento, porém ainda é possível observar concentrações elevadas de Zn nas imediações dos focos de contaminação.



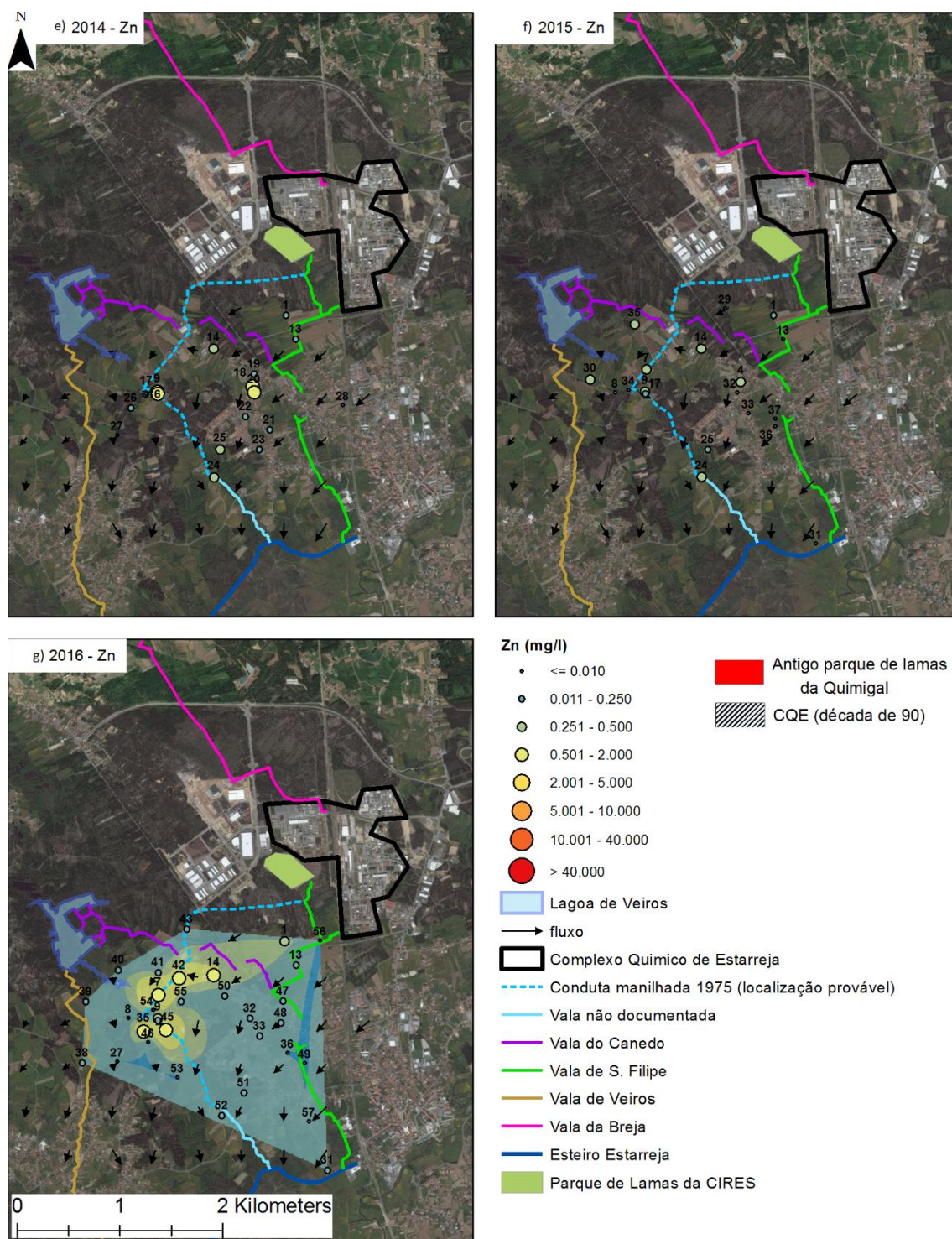


Figura 5.23 - Variação espaço temporal das concentrações de Zn

5.4.12. Manganês (Mn)

Infelizmente não existem fontes bibliográficas que relacionem as elevadas concentrações de Mn com as unidades industriais pertencentes ao CQE. Ordens (2007) associa algumas amostras com elevadas concentrações de Mn aos resíduos produzidos pela Quimigal. Outra fonte provável de contaminação através de Mn são as atividades agrícolas, tal como já foi discutido anteriormente.

O VMR de Mn em águas destinadas ao consumo humano é de 0,02 mg/l. O VMR para águas destinadas à rega é 0,2 mg/l e o VMA é 10 mg/l. A Direção Geral de Alimentação e Veterinários propõe o valor máximo para o embeberamento de animais de 4 mg/l de Mn. Com o objetivo de calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Mn para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, que é igual a 0,12 mg/l.

No total das campanhas, foram realizadas 168 análises hidroquímicas onde se determinou a concentração de Mn. Os valores variam entre 0,00096 mg/l e 1,85 mg/l (valor médio é de 0,18 mg/l, valor ligeiramente inferior ao VMR para rega). A análise dos dados permitiu concluir que a escala mais adequada para a ilustração da distribuição espaço temporal dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas é a que se apresenta na figura 5.25. Na escala proposta: 0,002 é o VMR para consumo humano e 0,2 mg/l é o VMR para rega.

À semelhança do que acontece para as variáveis K, Mg e Ca, a evolução temporal dos diagramas de extremos e quartis (figura 5.24), não apresenta grandes variações. Ainda que os valores medianos variem entre campanhas, sendo o valor mais elevado em 2007 e valor mais baixo em 2016.

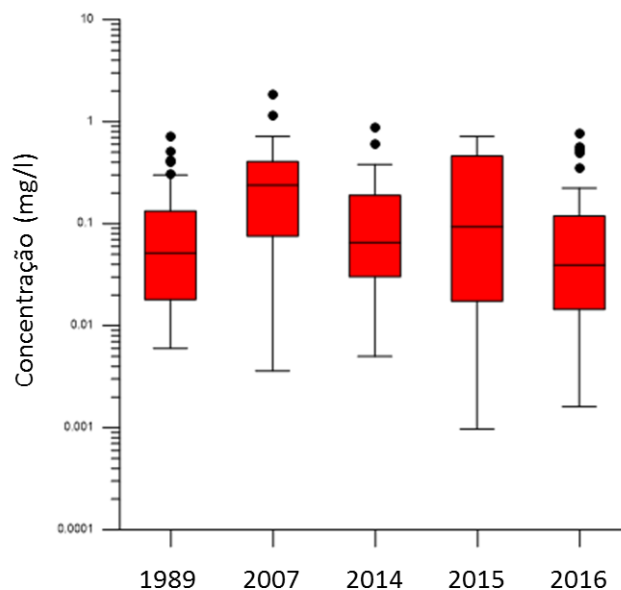
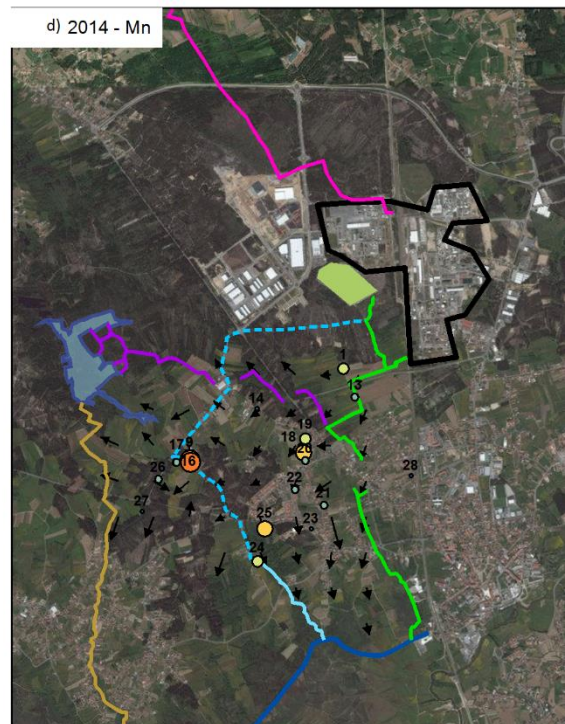
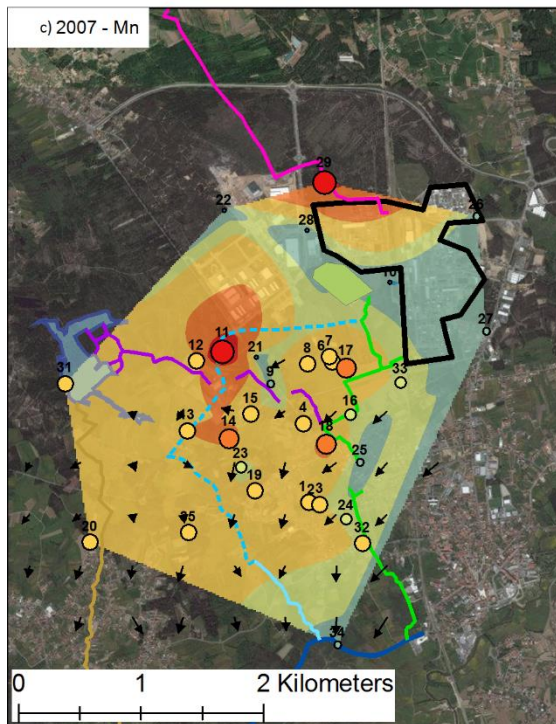
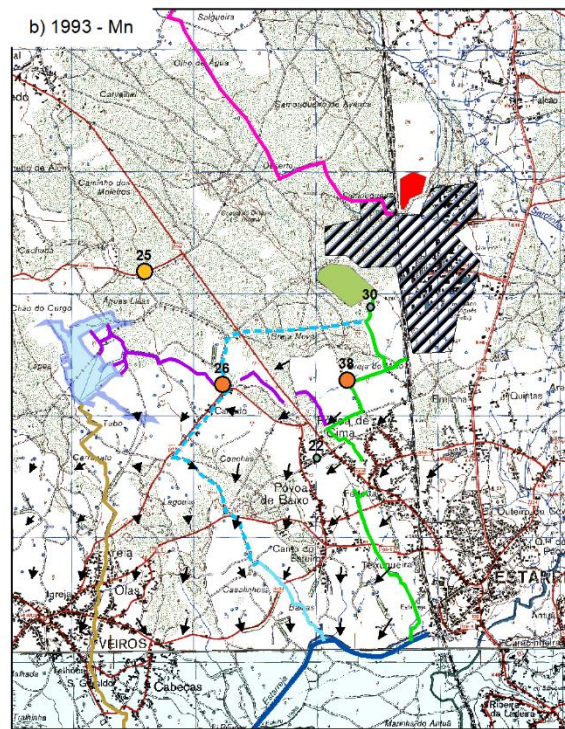
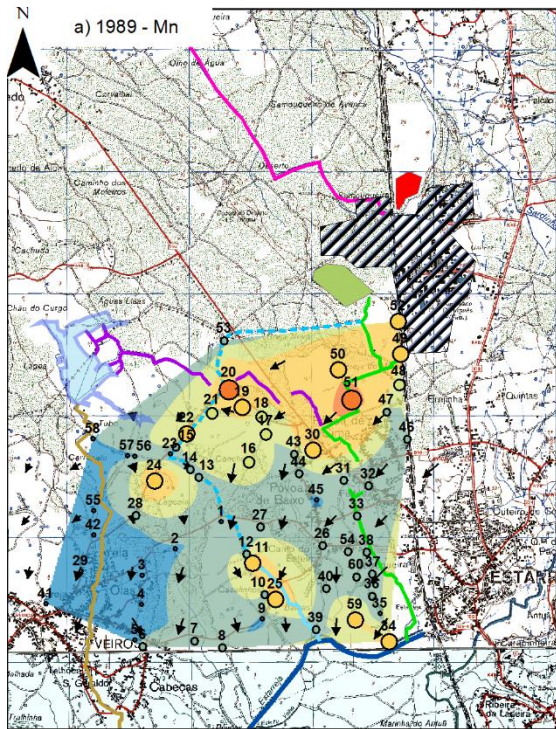


Figura 5.24 - diagrama de extremos e quartis (Mn)

Da análise da distribuição espacial (figura 5.25), foi possível identificar quatro zonas cujas concentrações de Mn apresentadas são muito elevadas em relação a outras zonas da área de estudo:

- Vala da Breja: infelizmente esta zona apenas foi estudada na campanha de 2007, sendo no entanto possível observar concentrações de Mn muito elevadas, tal como já tinha sido verificado para outras variáveis.

- Ao longo do traçado da conduta manilhada: foram novamente observados dois focos de contaminação que estão muito provavelmente associados a eventuais roturas na conduta.
- Troço da vala de S. Filipe: a origem da contaminação nesta zona é difícil de identificar, visto que a vala atravessa um conjunto de campos agrícolas. Muito provavelmente as elevadas concentrações de Mn nesta zona estão associadas tanto a processos agrícolas como ao despejo de efluentes originários do CQE.
- Imediatamente a Norte do esteiro de Estarreja: as elevadas concentrações de Mn presentes nesta zona, devem-se muito provavelmente exclusivamente a atividades agrícolas.



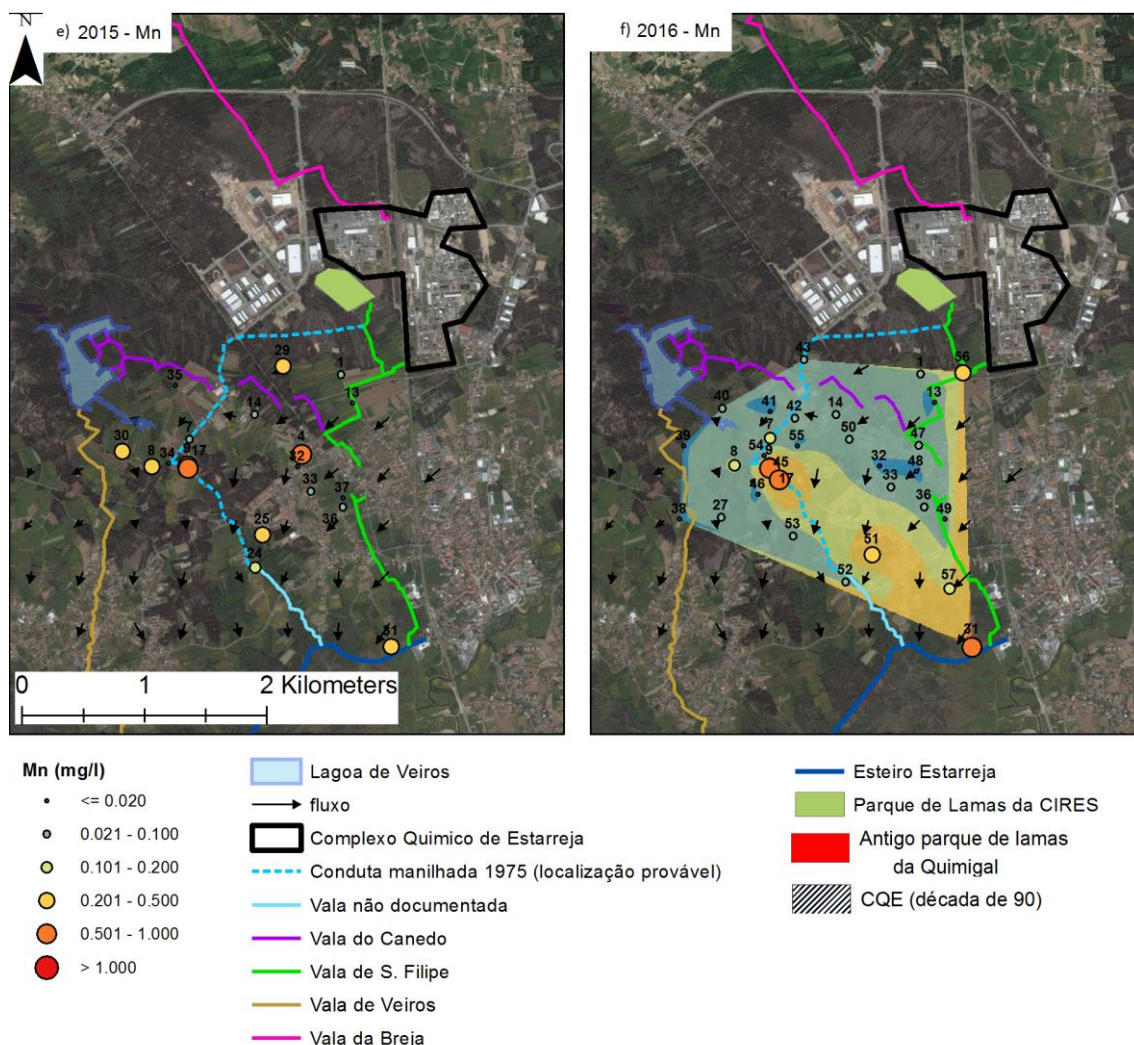


Figura 5.25 - Variação espaço temporal das concentrações de Mn

5.4.13. Cádmio (Cd)

Leitão (1997) associa as elevadas concentrações de Cd presentes em algumas amostras, ao antigo parque de lamas da Quimigal e também ao efluente emitido por esta unidade industrial. Através da pesquisa efetuada no capítulo 4, foi possível concluir que o elemento Cd pode fazer parte da constituição de vários fertilizantes, sendo assim possível que a agricultura tenha um papel importante na contaminação através de elevadas concentrações de Cd.

O VMA de Cd em águas destinadas ao consumo humano é de 0,005 mg/l. O VMR para águas destinadas à rega é 0,01 mg/l e o VMA é 0,05 mg/l. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Cd para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007. O valor calculado (0,00009 mg/l) é muito inferior ao VMA para consumo humano.

No total foram realizadas 168 análises hidroquímicas onde se determinou a concentração de Cd. Os valores variaram entre 0 mg/l e 0,524 mg/l (média é de 0,0062 mg/l, valor ligeiramente superior ao VMA para consumo humano). A análise conjunta dos dados permitiu concluir que a escala mais

adequada para a ilustração da distribuição espaço temporal dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas é a que se encontra na figura 5.27. Na escala proposta: 0,005 mg/l é o VMA para consumo humano, 0,01 e 0,05 mg/l é, respetivamente, o VMR e VMA para rega.

À semelhança do que acontece para as variáveis K, Mg, Ca e Mn, não se verifica grandes variações no que diz respeito aos valores máximos. No entanto, verifica-se que os valores *outliers* apresentados pela campanha de 2007 são muito elevados quando comparados aos apresentados pelas restantes campanhas. Da análise conjunta dos dados verifica-se que há uma clara diminuição dos teores medianos ao longo do tempo.

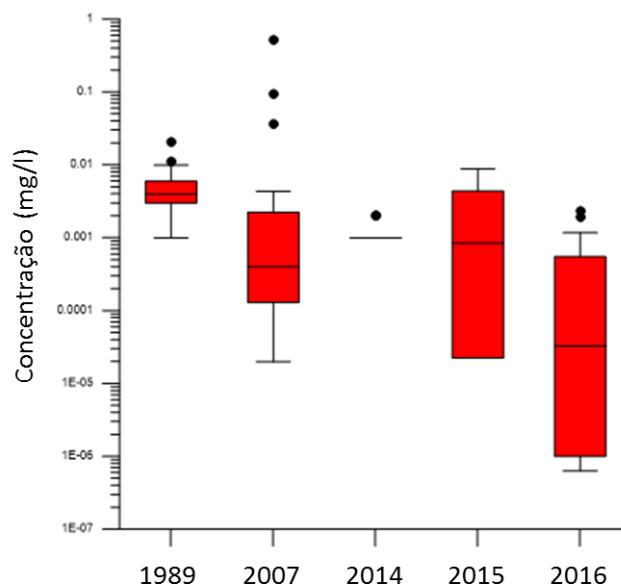
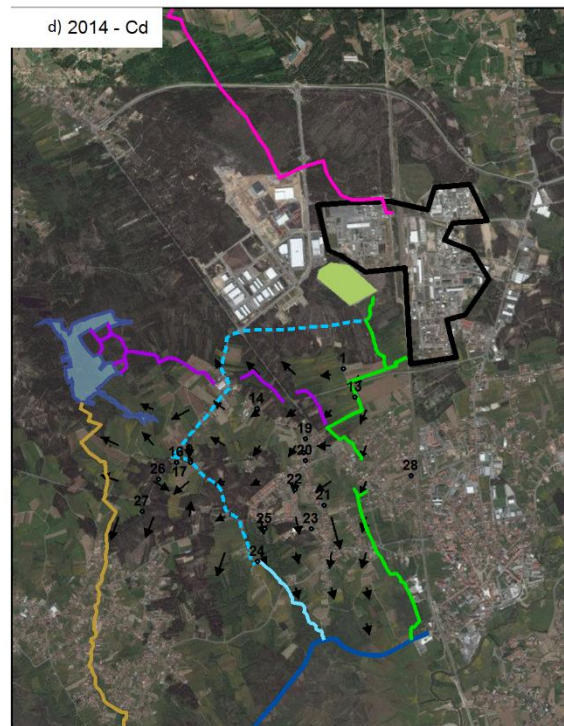
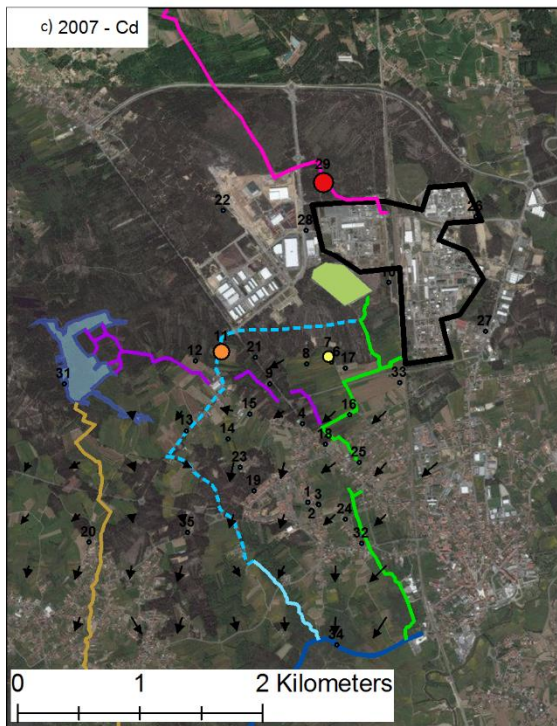
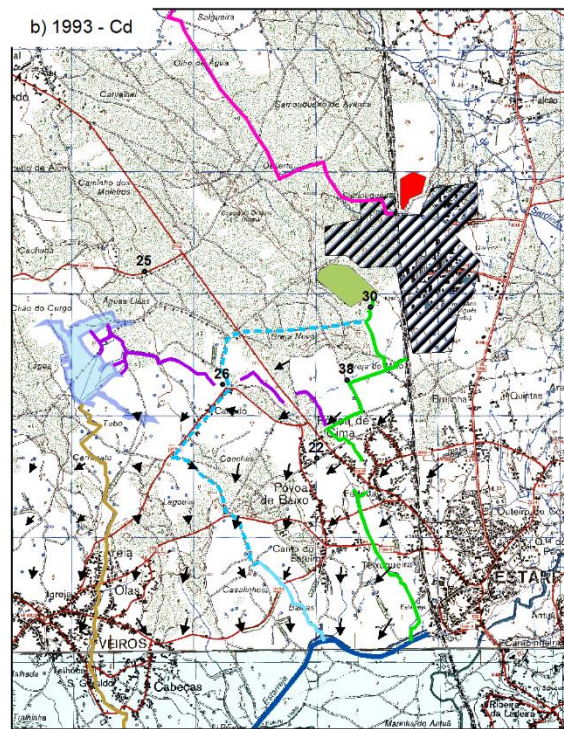
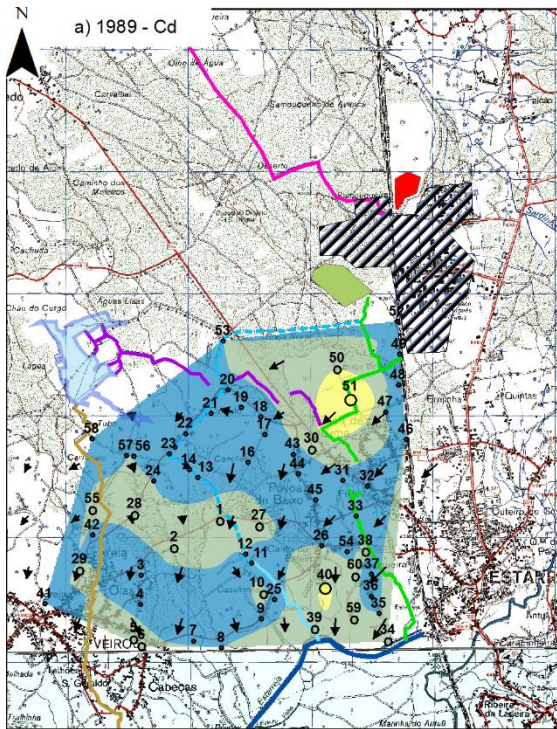


Figura 5.26 - Diagrama de extremos e quartis (Cd)

Da figura 5.27, verifica-se que a maioria das amostras colhidas apresentam concentrações de Cd inferiores ao VMA para consumo humano. Apenas nas campanhas de 1989 e de 2007, foram observadas concentrações de Cd preocupantes. Sendo que as amostras com concentrações de Cd elevadas referentes à campanha de 1989, estão muito provavelmente associadas a atividades agrícolas. Já as amostras, identificadas na campanha de 2007, que apresentam concentrações de Cd muito elevadas, parecem estar associadas a contaminação industrial, nomeadamente junto à vala da Breja e ao longo da conduta manilhada. Porém, nas campanhas seguintes, nas quais foram anteriormente identificados possíveis locais onde a conduta poderá estar danificada, não foram observadas concentrações de Cd elevadas.



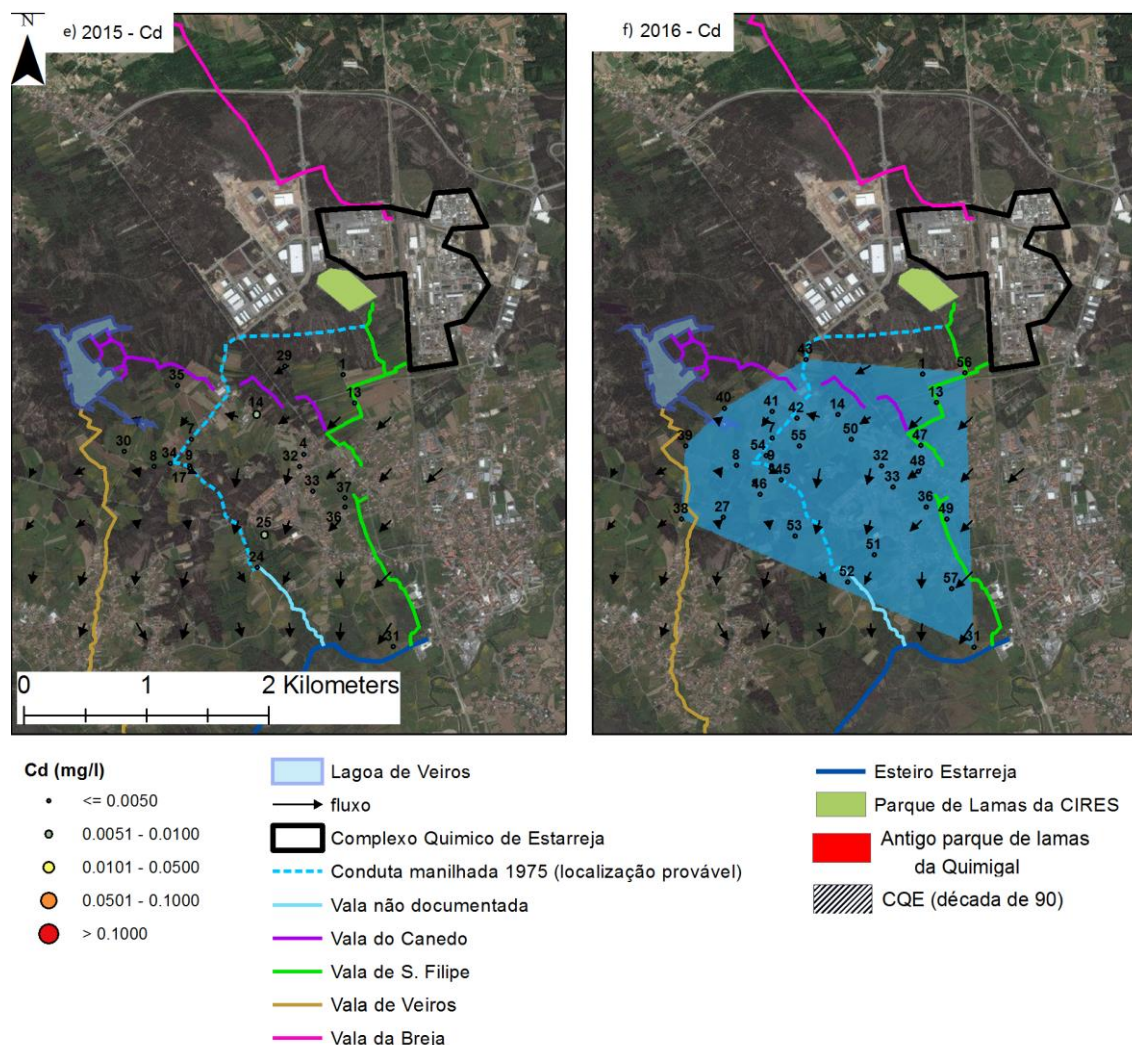


Figura 5.27 - Variação espaço temporal das concentrações de Cd

5.4.14. Cobalto (Co)

Ordens (2007) associa a ocorrência de algumas amostras com elevadas concentrações de Co, ao efluente originado pela Quimigal. Porém, como já foi discutido anteriormente, os fertilizantes usados podem muitas vezes conter metais pesados na sua constituição.

O VMR de Co para águas destinadas à rega é 0,05 mg/l e o VMA é 10 mg/l. Com o objetivo de se calcular o valor de *background*, procedeu-se ao cálculo da média da concentração de Co para as amostras 22, 26, 27 e 28, referentes à campanha de 2007, que é igual a 0,00034 mg/l, valor muito inferior ao VMR para rega.

No total foram realizadas 163 análises hidroquímicas onde se determinou a concentração de Co nas águas do aquífero de Estreja. Os valores de Co variam entre 0 mg/l e 0,364 mg/l e o valor médio é de 0,0275 mg/l. Da análise conjunta dos dados, conclui-se que a escala que mais se adequa para a ilustração da distribuição espacial dos pontos de amostragem e para a comparação entre campanhas é a que se apresenta na figura 5.29. Na escala proposta, 0,05 mg/l é o VMR para rega.

Da análise dos diagramas de extremos e quartis do Co (figura 5.28), verifica-se que estes são muito semelhantes aos da variável Cd, sendo que os valores máximos não apresentam grandes variações entre campanhas. A campanha de 2007 apresenta valores *outliers* consideravelmente superiores aos das outras campanhas, registando-se, à semelhança da variável Cd, um decréscimo dos valores de Co ao longo dos anos analisados neste estudo.

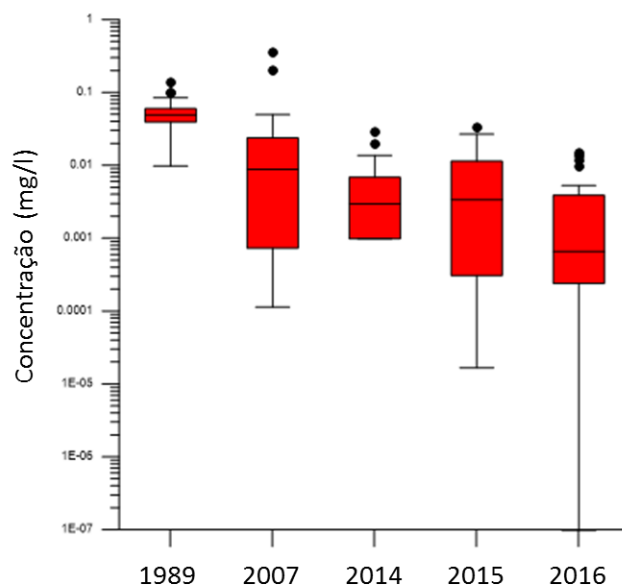
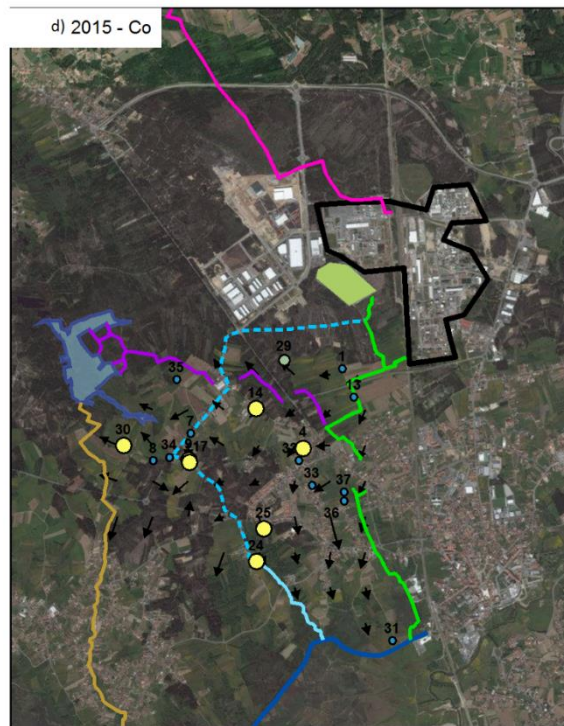
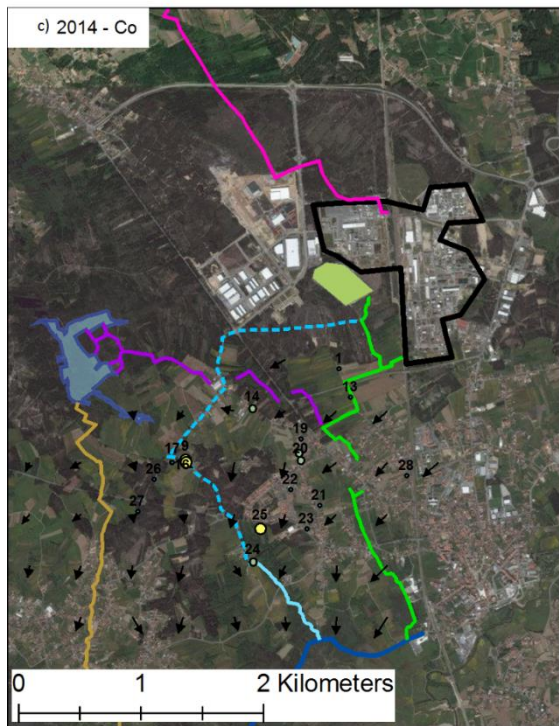
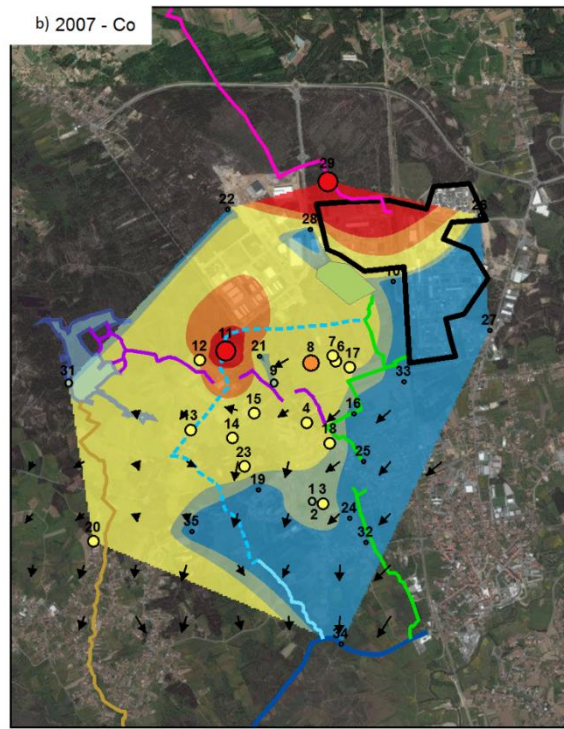
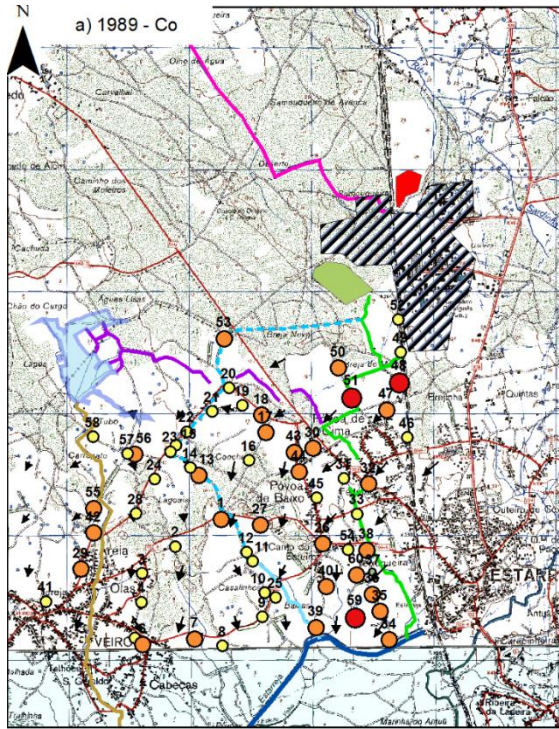


Figura 5.28 - Diagrama de extremos e quartis (Co)

Da análise da figura 5.29, verifica-se que a agricultura tem um papel muito importante na origem das elevadas concentrações de Co presentes na maior parte das amostras, principalmente na campanha de 1989 (ver análise detalhada em anexo). Porém, também foi possível identificar vários focos de contaminação associados a processos industriais. Estes localizam-se na vala da Breja e ao longo da conduta manilhada, em locais já anteriormente identificados.



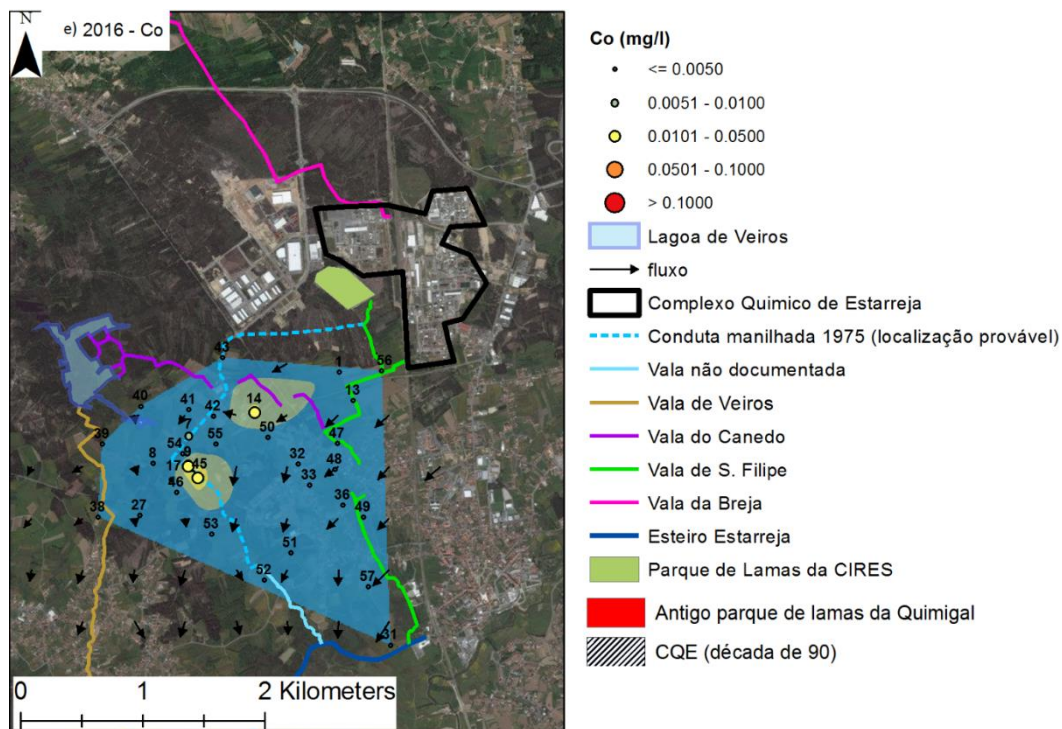


Figura 5.29 - Variação espaço-temporal das concentrações de Co

5.4.15. Síntese conclusiva

Da análise efetuada podemos concluir que os elementos/compostos estudados têm origem quer devido a fontes agrícolas, quer a fontes industriais.

Foram identificados vários focos de contaminação de origem industrial. As principais unidades industriais que mais contribuem para a contaminação das águas subterrâneas são a Quimigal e a Uniteca (Ordens, 2007). Verifica-se que os efluentes provenientes da Quimigal têm valores de pH baixos e concentrações de Ca, SO₄, Mg, Fe, Zn, Mn e Co, muito elevadas; enquanto que os efluentes da Uniteca apresentam valores de pH mais elevados e concentrações de Na, K, Cl, SO₄, e de Fe muito elevadas.

A figura 5.32 mostras as principais zonas de contaminação identificadas.

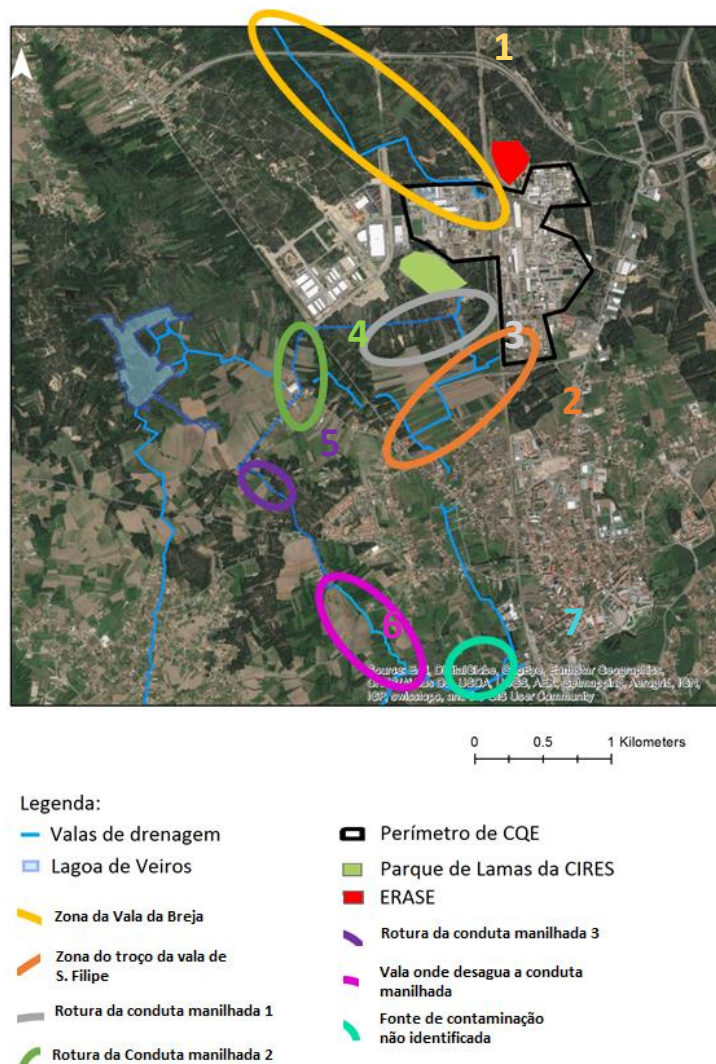


Figura 5.30 - Principais zonas contaminadas identificadas neste estudo com base nos resultados obtidos

Zona 1: Vala da Breja

Esta zona foi estudada apenas nas campanhas de 1993, 1994 e 2007. Porém foram observadas concentrações muito elevadas de Cl, SO₄, Ca, Fe, Zn, Mn, Cd e Co e assim como valores de pH, e que estão presentes na assinatura hidroquímica do efluente emitido pela Quimigal, com exceção do Cl, que poderá indicar também uma eventual contaminação por parte da Uniteca, e ainda o Cd que, apesar de não estar referido na bibliografia, é muito provável que este esteja presente no efluente emitido pela Quimigal.

Zona 2 - Troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE

Esta zona apresenta-se bastante contaminada, principalmente nas campanhas de 1989, 1993, 1994 e 2007. As variáveis com valores mais elevados nesta zona, são os seguintes: Cl, NO₃, SO₄, Na, Ca, Zn e Mn, apresentando também valores de pH muito baixos. Esta zona, para além ser afetada por contaminação industrial devido ao despejo de efluentes na vala de S. Filipe, apresenta também contaminação de origem agrícola. As concentrações de Cl, NO₃, SO₄, Na, Zn e Mn baixam consideravelmente nas campanhas de 2014, 2015 e 2016, e, conseqüentemente, o valor de pH sobe para valores de acordo com o *background* calculado. Apenas as concentrações de Ca se mantêm

elevadas durante todas as campanhas, o que poderá estar associado à atividade agrícola praticada nesta zona ou à lixiviação proveniente do parque de lamas da Cires. Mas se consideramos que estas lamas são constituídas essencialmente por hidróxido de Ca, provavelmente o pH das amostras seria mais elevado, ainda que nas últimas campanhas de amostragem houve um aumento de pH. Verifica-se ainda a ausência de concentrações elevadas de K, Mg, Fe e Cd.

Nesta zona é muito complicado diferenciar a origem da contaminação observada, sendo muito provável que esta vala tenha servido para despejar tanto efluentes provenientes da Quimigal, o que explicaria os valores baixos de pH verificados nesta zona, e da Uniteca, devido à presença de concentrações elevadas de Na e Cl. Mas também a influência da agricultura que poderá contribuir para as concentrações elevadas de Ca.

A diminuição da concentração de vários elementos observada nas campanhas de 2014, 2015 e 2016, demonstra que esta vala foi deixada de ser utilizada para o despejo de efluentes industriais.

Zona 3 - Rotura na conduta manilhada 1

Nesta zona é muito provável que se localize uma eventual rotura na conduta manilhada.

As amostras localizadas nesta zona apresentam valores muito elevados das seguintes variáveis: Cl, SO₄, Na, K, Ca, Fe, Zn, Mn e Co. Para além disso os valores de pH são baixos, apesar da extrema proximidade do parque de lamas da Cires, caracterizado por apresentar valores de pH muito elevados. Tal como acontece com a zona referida anteriormente, as concentrações de Na, K, Fe, Zn, Mn e Co diminuem nas últimas campanhas.

A contaminação verificada nesta zona deve-se muito provavelmente aos efluentes emitidos pela Quimigal, visto que os valores de pH são baixos e as concentrações dos elementos metálicos são elevadas, e também pela Uniteca, devido principalmente às elevadas concentrações de Cl e Na. Para além disso, nesta zona as concentrações de Ca decrescem nas últimas campanhas, ao contrário do que acontece na zona 2, o que confirma que esta zona não é afetada pelo parque de lamas da Cires nem pela agricultura.

Zona 4 - Rotura da conduta manilhada 2

Esta zona apresenta amostras com elevadas concentrações de Cl, SO₄, Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn, Cd e Co. Para além disso também apresenta valores de pH muito baixos. Tal como se observa nas zonas referenciadas anteriormente, vários elementos apresentam um decréscimo da sua concentração nas últimas campanhas. Os elementos cujas concentrações têm vindo a diminuir são: Cl, Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn, Cd e Co; também o valor de pH aumentou na última campanha. Apenas o SO₄ apresenta concentrações elevadas para todas as campanhas. Verifica-se também a ausência de concentrações elevadas de NO₃, o que indica que as atividades agrícolas têm pouca influência nesta zona. Tal como acontece com a zona anterior, verifica-se que esta foi afetada pelos efluentes emitidos pela Quimigal, pois os valores de pH são baixos e as concentrações em vários elementos metálicos são elevadas, e pela Uniteca, devido principalmente às elevadas concentrações de Cl e Na.

Zona 5 - Rotura da conduta manilhada 3

Esta zona foi estudada apenas nas campanhas realizadas em 1989, 2014, 2015 e 2016. Verifica-se que as amostras colhidas nas campanhas de 2014, 2015 e 2016 apresentam elevadas concentrações

da maioria dos elementos estudados. Assim sendo, é possível concluir que a rotura na conduta terá acontecido depois de 1989.

As variáveis que apresentam valores mais elevados são: Cl, SO₄, Na, K, Ca, Fe, Zn, Mn e Co e os valores de pH são baixos. Tal como se verificou nas outras zonas, as concentrações dos elementos estudados têm vindo a diminuir. Por outro lado, os valores de pH não sofreram grandes variações, tendo descido ligeiramente nas últimas campanhas realizadas.

Zona 6 - Vala onde desagua a conduta manilhada

Esta zona apenas foi estudada apenas nas campanhas de 1989, 2014 e 2015, e a contaminação presente nesta zona tem maior expressão na campanha de 1989, sendo muito provável que, entretanto, a conduta manilhada tenha deixado de ter sido utilizada para o despejo de efluentes industriais, ou que, devido às eventuais roturas existentes na conduta, esta tenha deixado de despejar efluentes nesta vala. A ausência de pontos de amostragem nesta zona nas campanhas de 1993, 1994 e 2007, não permite estabelecer o momento em que a conduta cessou o despejo de efluentes industriais nesta vala.

As variáveis que apresentam valores mais elevados nesta zona são: Cl, SO₄, Na, Mg, Ca, Fe e Mn; associado a valores de pH baixos. Tal como acontece com as zonas referenciadas anteriormente, vários elementos apresentam uma diminuição na sua concentração, é o caso de Cl, Mg e Fe.

Zona 7 - Fonte de contaminação não identificada

Apesar desta zona ter sido estudada apenas em 1989, 2015 e 2016, apenas se verifica a ocorrência de valores elevados em algumas variáveis no ponto 31 referente às campanhas de 2015 e 2016, o que indica que esta fonte de contaminação se terá instalado depois de 1989.

As variáveis que apresentam valores elevados nesta zona são: Cl, SO₄, Na, K, Mg, Ca e Mn. Os valores de pH são idênticos aos valores de *background*, e não apresentam variações consideráveis. Esta fonte de contaminação apresenta um comportamento completamente distinto das referenciadas anteriormente, visto que as concentrações de Na, K, Mg, Ca e Mn aumentaram consideravelmente entre as campanhas de 2015 e 2016, indicando que esta fonte de contaminação está em atividade. Para além disso, verifica-se a ausência de concentrações elevadas de vários elementos metálicos, tais como Fe, Zn, Cd e Co.

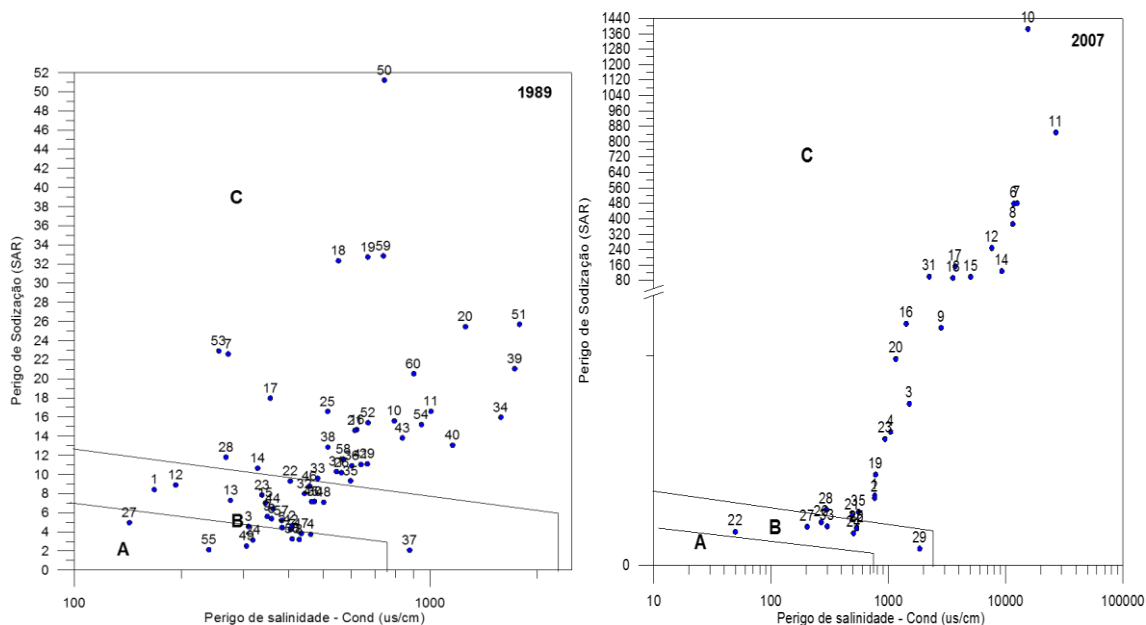
5.5. Avaliação da água para irrigação

Para avaliar a qualidade da água subterrânea para irrigação, determinou-se a taxa de absorção de sódio (TAS). A quantidade excessiva de sais dissolvidos, tais como Na, Mg, Cl e bicarbonato, presentes nas águas usadas para irrigação, podem alterar a pressão osmótica na zona radicular, afetando o solo agrícola, o que pode levar a que as plantas tenham dificuldade em crescer. Assim a água usada para irrigação age com controlador dos soluto e alcalis nos solos (Selvakumar et al., 2017).

Este parâmetro foi determinado tendo em consideração a seguinte fórmula:

$$SAR = Na / \sqrt{\frac{(Ca + Mg)}{2}}$$

A dureza da água é um fator importante na determinação da qualidade da água quer para uso doméstico, irrigação, bem como na produção de água engarrafada. Segundo Sawyer et al. (2003), a água é classificada como macia, dura, moderadamente dura e muito dura. A concentração total de sais solúveis em águas para irrigação pode ser expressa como: baixa ($CE < 250 \mu S/cm$), média ($250 < CE < 750 \mu S/cm$), alta ($750 < CE < 2250 \mu S/cm$) e muito alta ($CE > 2250 \mu S/cm$) e definida como C-1, C-2, C-3 e C-4 que correspondem a zonas de salinização que dependem do valor de TAS (USSL 1954). Uma elevada concentração de sal na água leva à formação de um solo salino e uma elevada concentração de sódio pode causar o desenvolvimento de um solo alcalino. O risco de sódio ou álcalis na irrigação é expressa em termos de taxa de adsorção de sódio (SAR) e classificado em quatro categorias como S-1 ($SAR < 10$), S-2 (10-18), S-3 (18-26) e S-4 (> 26). Existe uma significativa relação entre valores SAR da água para irrigação e a quantidade de sódio adsorvido pelos solos. Se a água usada para irrigação apresentar uma concentração elevada em sódio e baixa em cálcio, a troca de catiões complexa pode ficar saturada com sódio. Este processo pode destruir a estrutura do solo devido à dispersão das partículas de argila (Tiwari, 2014). No diagrama adotado para a projeção dos valores de SAR (figura 5.31), a CE é tomada como risco de salinidade e o TAS como perigo de alcalinidade.



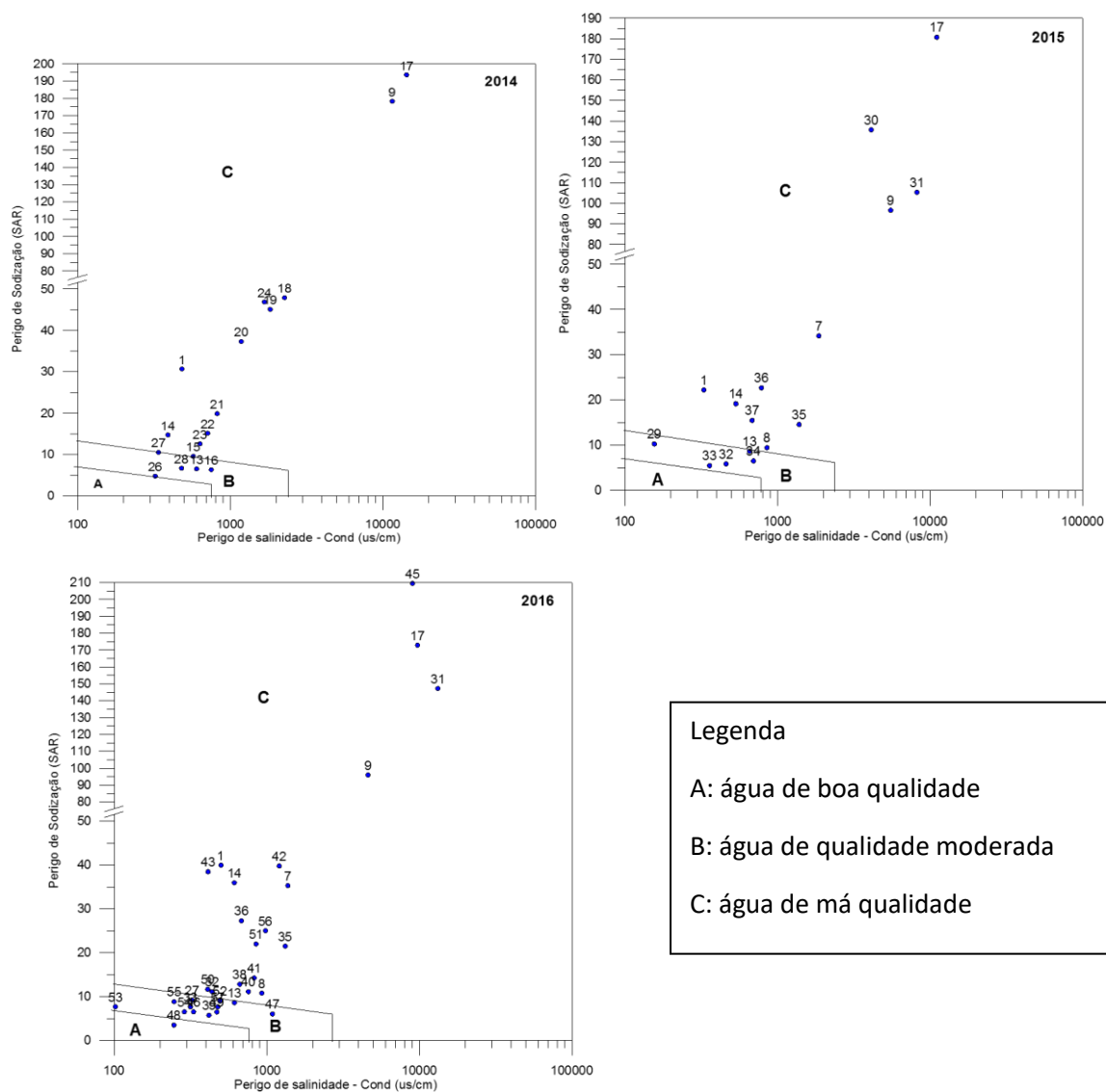
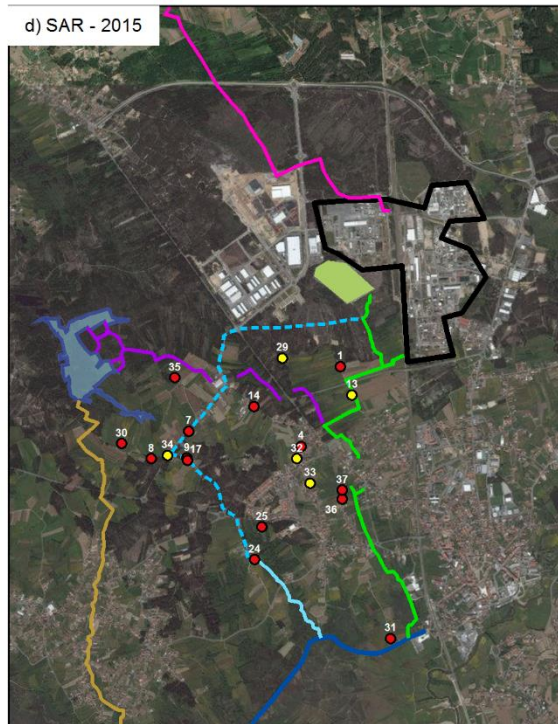
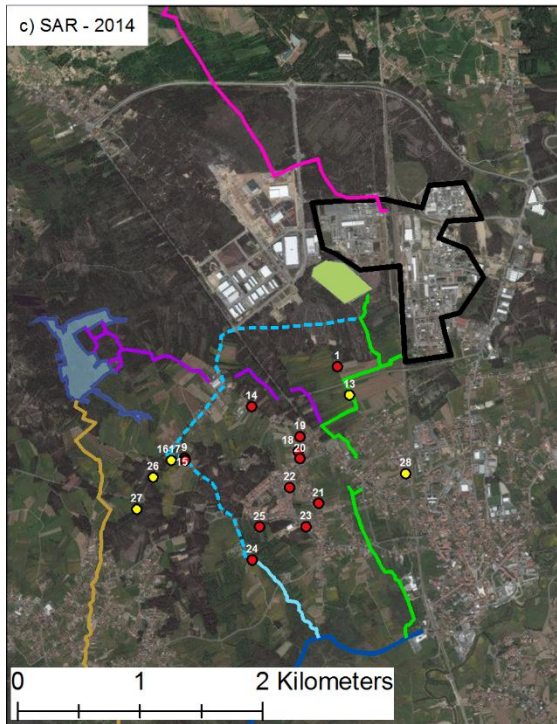
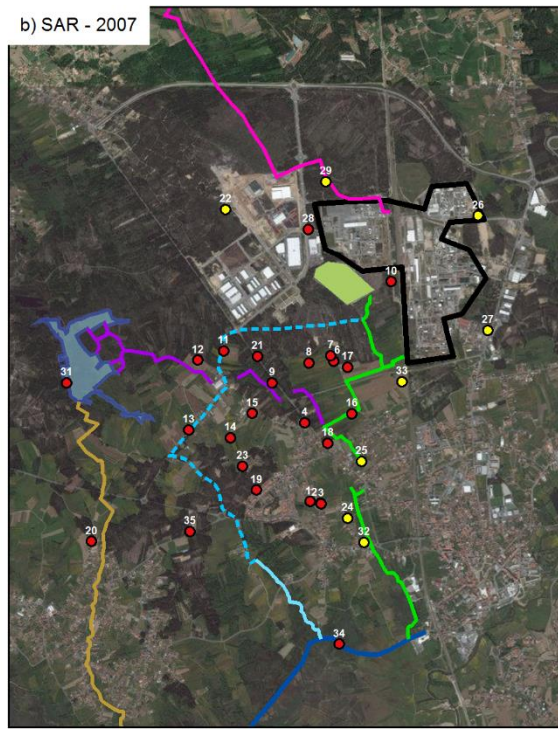
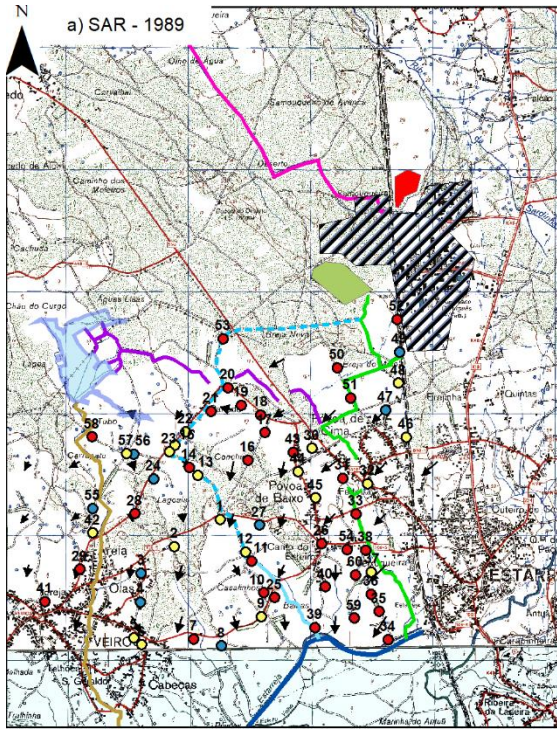


Figura 5.31 – Projeção dos valores de TAS em função da condutividade elétrica

Da análise da figura 5.31, observa-se que a campanha de 1989 apresenta vários pontos de amostragem localizados no campo correspondente a “água de boa qualidade”. Enquanto que na campanha de 2007, tal não se verifica, observando-se um aumento brutal dos valores de SAR, aumentando assim o risco de sodização. Verifica-se ainda, um grande aumento dos valores de condutividade, o que aumenta também o risco de salinidade, e que nenhuma amostra se localiza no campo correspondente a “água de boa qualidade”. Nas campanhas seguintes, verifica-se que os valores de SAR diminuem consideravelmente em comparação com os apresentados em 2007, mas que o mesmo não acontece com os valores de condutividade. É de realçar que na campanha de 2016 verifica-se uma amostra localizada no campo correspondente a “água de boa qualidade”.

Visto que as campanhas apresentam diferenças consideráveis na distribuição espacial dos pontos de amostragem, procedeu-se à projeção espacial das amostras classificadas segundo o campo de qualidade atribuído na figura 5.32.



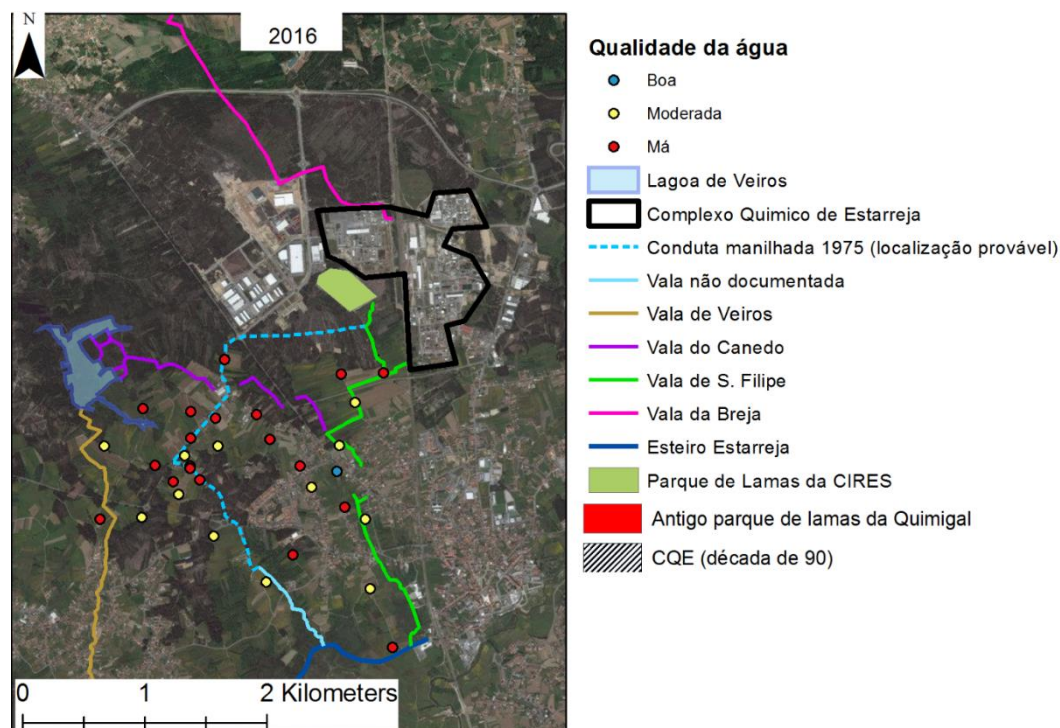


Figura 5.32 – Variação espaço temporal da qualidade das águas para rega

Da análise da figura 5.32, verifica-se que na campanha de 1989 as amostras consideradas de “boa qualidade”, localizam-se maioritariamente em zonas distais do CQE, com exceção das amostras 49 e 47, que se localizam numa zona bastante próxima do CQE e junto à vala de S. Filipe. As amostras consideradas de “má qualidade” localizam-se um pouco por toda a área de estudo, preferencialmente junto às valas de escoamento e ao longo do traçado da conduta manilhada. Na campanha realizada em 2007, as amostras consideradas de “má qualidade” distribuem-se novamente um pouco por toda a área de estudo. No entanto, verifica-se que as amostras localizadas ao longo da vala de S. Filipe (amostras 25, 24 e 32) são consideradas de qualidade moderada. É de realçar que as amostras localizadas nesta zona na campanha realizada em 1989, estavam classificadas como de “má qualidade”, pelo que é possível concluir que houve uma diminuição da degradação da qualidade das águas subterrâneas nesta zona, o que, muito provavelmente, reflete o total abandono da vala de S. Filipe para o despejo de efluentes industriais. Esta evolução também é perceptível na campanha de 2014, 2015 e 2016, onde se verifica que amostras recolhidas ao longo da vala de S. Filipe, em zonas proximais ao CQE, são classificadas como de “qualidade moderada”. São exemplo disso as amostras: 13 e 47.

5.6. Análise Estatística

No tratamento estatístico dos resultados utilizou-se métodos não-paramétricos. As principais vantagens destes métodos é que a sua aplicação não pressupõe a assunção de um modelo prévio da distribuição das variáveis e são métodos robustos quando surgem valores extremos (*outliers*) (Bárdossy, 1997; Reimann et al., 1999).

Com o objetivo de avaliar as diferenças entre os resultados obtidos em campanhas de amostragem realizadas em anos distintos, foi aplicado o teste (não-paramétrico) de *Kolmogorov-Smirnov* tendo,

para efeitos de interpretação dos resultados, sido considerados de forma sistemática o nível de significância de $p < 0.05$.

Com o objetivo de se identificar grupos de amostras de água com comportamentos semelhantes, foi aplicada a Análise de Cluster Hierárquica (ACH) aos dados hidroquímicos obtidos. O objetivo deste método é classificar observações nos grupos hidroquímicos de acordo com as suas similaridades e diferenças. Este método junta sucessivamente as observações mais semelhantes do centro de gravidade (Davis, 1986; Zhang et al., 2012). As variáveis utilizadas foram: Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Mn, Cd, Co, Fe, pH e condutividade.

5.6.1. Análise comparativa

Da análise da tabela 5.1 verifica-se que todas as variáveis da campanha de 1989, com exceção do K e Mg são estatisticamente diferentes dos da campanha de 2007. De um modo geral os teores médios da campanha de 1989 são muito mais baixos do que os de 2007, com exceção do NO₃. Estes resultados mostram claramente que houve alterações no uso da água e/ou solo, nas fontes de poluição ou ainda nos processos relacionados como ERASE.

Na tabela 5.1, está presente a comparação das concentrações/valores das variáveis das campanhas de amostragem de 1989 e 2007 com a aplicação do teste *Kolmorov-Smirnov*. A **bold** dos resultados estatisticamente significativos para $p < 0.05$

Tabela 5.1 - Teste *Kolmorov-Smirnov* para as variáveis consideradas nas campanhas de 1989 e 2007

	Kolmogorov-Smirnov Test 1989-2007 Marked tests are significant at $p < .05000$								
	Max Neg	Max Pos	p-value	Mean 1989	Mean 2007	Std.Dev. 1989	Std.Dev. 2007	Valid N 1989	Valid N 2007
Cl	-0.484848	0.040909	p < .001	89.6500	1301.384	59.8835	2770.546	60	33
NO₃	0.000000	0.786364	p < .001	63.2250	5.722	37.5954	8.849	60	33
SO₄	-0.546970	0.013636	p < .001	82.5333	373.970	56.1956	511.570	60	33
Na	-0.528788	0.030303	p < .001	56.0000	944.345	38.3989	2010.600	60	33
K	-0.089394	0.101515	p > .10	12.9900	14.157	15.3663	17.212	60	33
Mg	0.000000	0.169697	p > .10	10.6000	7.172	12.0659	6.100	60	33
Ca	-0.365152	0.030303	p < .01	39.7483	68.800	19.0374	65.473	60	33
Cu	-0.084848	0.398485	p < .005	0.0381	0.718	0.1080	3.657	60	33
Zn	-0.500000	0.151515	p < .001	0.2345	4.028	0.6286	11.683	60	33
Mn	-0.460606	0.060606	p < .001	0.1082	0.320	0.1413	0.369	60	33
Cd	-0.090909	0.715152	p < .001	0.0048	0.021	0.0031	0.092	60	33
Co	-0.060606	0.751515	p < .001	0.0526	0.029	0.0217	0.071	60	33
Fe	-0.422727	0.286364	p < .001	0.5926	9.970	1.6099	29.497	60	33
pH	-0.040909	0.584848	p < .001	5.9917	5.448	0.6914	1.052	60	33
cond	-0.513636	0.030303	p < .001	574.0500	3940.682	349.9107	5876.991	60	33

Comparando os dados das campanhas 1989 e 2007 (tabela 5.1), verifica-se que as duas campanhas são muito distintas e que apenas o K e Mg são estaticamente semelhantes entre as duas campanhas.

Na tabela 5.2, está presente a comparação dos valores das variáveis das campanhas de amostragem de 2007 e 2014 com a aplicação do teste *Kolmorov-Smirnov*. A **bold** dos resultados estatisticamente significativos para $p < 0.05$

Tabela 5.2 - Teste *Kolmorov-Smirnov* para as variáveis consideradas nas campanhas de 2007 e 2014

Kolmogorov-Smirnov Test 2007-2014									
Marked tests are significant at p <.05000									
	Max Neg	Max Pos	p-value	Mean 2007	Mean 2014	Std.Dev. 2007	Std.Dev. 2014	Valid N 2007	Valid N 2014
Cl	-0.040404	0.247475	p > .10	1301.384	562.078	2770.546	1046.943	33	18
NO₃	-0.767677	0.000000	p < .001	5.722	49.206	8.849	45.469	33	18
SO ₄	-0.065657	0.368687	p < .10	373.970	241.328	511.570	389.221	33	18
Na	-0.095960	0.282828	p > .10	944.345	333.044	2010.600	680.747	33	18
K	-0.469697	0.050505	p < .025	14.157	16.833	17.212	12.276	33	18
Mg	-0.060606	0.333333	p > .10	7.172	5.433	6.100	4.085	33	18
Ca	-0.055556	0.338384	p > .10	68.800	58.022	65.473	75.010	33	18
Cu	-0.141414	0.267677	p > .10	0.718	0.016	3.657	0.038	33	18
Zn	-0.060606	0.308081	p > .10	4.028	0.307	11.683	0.396	33	18
Mn	-0.060606	0.368687	p < .10	0.320	0.169	0.369	0.237	33	18
Cd	-0.636364	0.303030	p < .001	0.021	0.001	0.092	0.000	33	18
Co	-0.333333	0.323232	p > .10	0.029	0.006	0.071	0.008	33	18
Fe	-0.212121	0.328283	p > .10	9.970	1.538	29.497	4.332	33	18
pH	-0.282828	0.166667	p > .10	5.448	5.059	1.052	1.214	33	18
cond	-0.151515	0.252525	p > .10	3940.682	2276.000	5876.991	3947.234	33	18

Comparando os dados das campanhas 2007 e 2014 (tabela 5.2), verifica-se que o NO₃, K e Cd são estatisticamente diferentes nas duas campanhas, e com exceção do Cd, as concentrações médias aumentam em 2014. Já os restantes elementos são estatisticamente semelhantes, verificando-se uma diminuição geral das concentrações em 2014.

Na tabela 5.3, está presente a comparação dos valores das variáveis das campanhas de amostragem de 2014 e 2016 com a aplicação do teste *Kolmorov-Smirnov*. A **bold** dos resultados estatisticamente significativos para p<0.05.

Tabela 5.3 - Teste *Kolmorov-Smirnov* para as variáveis consideradas nas campanhas de 2014 e 2016

Kolmogorov-Smirnov Test 2014-2016									
Marked tests are significant at p <.05000									
	Max Neg	Max Pos	p-value	Mean 2014	Mean 2016	Std.Dev. 2014	Std.Dev. 2016	Valid N 2014	Valid N 2016
Cl	-0.038194	0.201389	p > .10	562.078	475.823	1046.943	1197.071	18	32
NO ₃	-0.093750	0.333333	p > .10	49.206	45.551	45.469	60.349	18	32
SO ₄	-0.031250	0.208333	p > .10	241.328	232.882	389.221	567.259	18	32
Na	-0.086806	0.208333	p > .10	333.044	288.510	680.747	615.257	18	32
K	-0.076389	0.395833	p < .10	16.833	12.747	12.276	11.074	18	32
Mg	-0.420139	0.045139	p < .05	5.433	14.071	4.085	39.076	18	32
Ca	-0.236111	0.062500	p > .10	58.022	63.436	75.010	66.748	18	32
Cu	0.000000	0.604167	p < .001	0.016	0.002	0.038	0.003	18	32
Zn	-0.031250	0.267361	p > .10	0.307	0.241	0.396	0.443	18	32
Mn	-0.013889	0.236111	p > .10	0.169	0.124	0.237	0.197	18	32
Cd	-0.031250	0.875000	p < .001	0.001	0.000	0.000	0.001	18	32
Co	0.000000	0.531250	p < .005	0.006	0.003	0.008	0.004	18	32
Fe	0.000000	0.447917	p < .025	1.538	0.144	4.332	0.343	18	32
pH	-0.718750	0.000000	p < .001	5.059	5.983	1.214	0.972	18	32
cond	-0.013889	0.239583	p > .10	2276.000	1686.875	3947.234	3086.755	18	32

Comparando os dados de 2014 e 2016 verifica-se que a maioria dos elementos metálicos (Cu, Cd, Co, Fe), o Mg e o pH são estatisticamente diferentes. Os valores médios em 2016 são claramente mais baixos do que 2014, com exceção do Ca e Mg, e também o valor do pH aumenta ligeiramente em 2016.

5.6.2. Análise de Cluster Hierárquica

Na elaboração da análise de Análise de Cluster Hierárquica utilizou-se como regra de agrupamento o método de Ward e a medida de distância o coeficiente de correlação “1-r Pearson”. O tratamento dos dados foi efetuado individualmente para as campanhas de 1989, 2007, 2014 e 2016, tendo em consideração os resultados obtidos para o método de *Kolmorov-Smirnov*.

5.6.2.1 Campanha de amostragem 1989

A figura 5.33 mostra os resultados do tratamento estatístico com o objetivo de caracterizar similaridades entre as diferentes variáveis consideradas (Modo R).

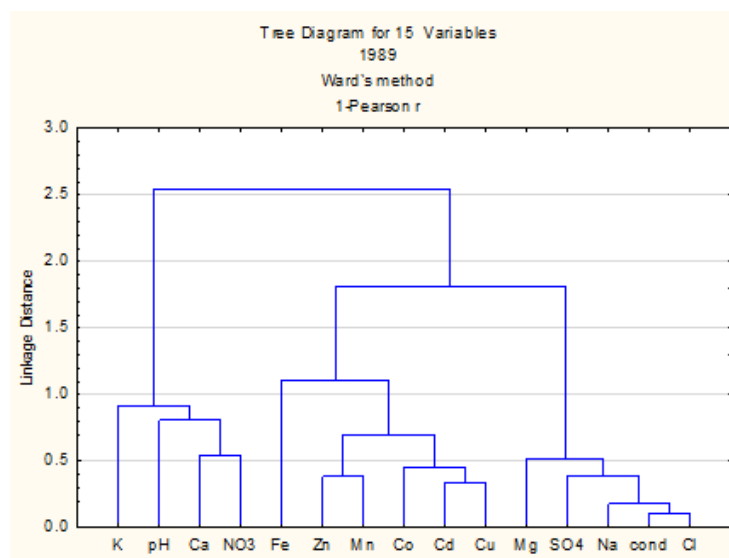


Figura 5.33 - Dendrograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (1989)

Da análise do dendrograma verifica-se que as variáveis estão divididas em dois grandes grupos

- K, pH, Ca e NO₃: grupo de variáveis que está muito provavelmente associada a contaminação de origem agrícola;
- Mg, SO₄, Na, condutividade elétrica, Cl, Fe, Zn, Mn, Co, Cd e Cu: grupo de variáveis que está muito provavelmente associada a contaminação de origem industrial. No entanto este grupo pode-se dividir em dois sub-grupos: Fe, Zn, Mn, Co, Cd e Cu; e Mg, SO₄, Na, cond e Cl.

Foi também construído um dendrograma em modo Q (figura 5.34).

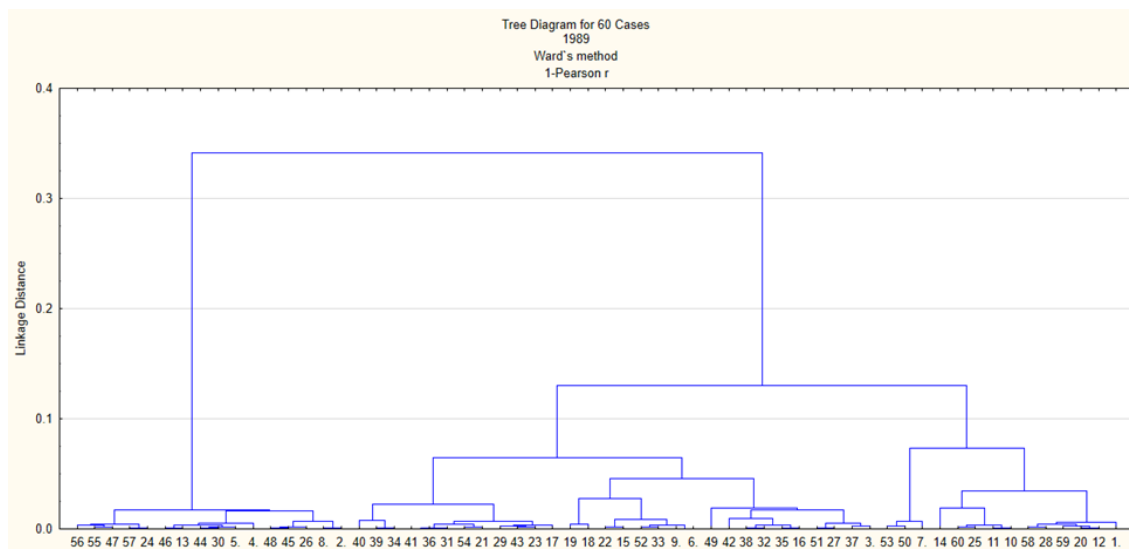


Figura 5.34 - Dendrograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (1989)

Relativamente aos resultados em Modo Q (figura 5.34) é possível separar claramente dois grandes grupos de amostras:

- Grupo 1: da amostra 56 à amostra 2;
- Grupo 2: da amostra 40 à amostra 1;

De modo a facilitar interpretação dos resultados da AC realizou-se uma projeção ordenada das amostras pelos respetivos grupos, em função de algumas variáveis analisadas consideradas serem capazes de caracterizar os grupos de amostras determinados (figura 5.35, 5.36, 5.37 e 5.38).

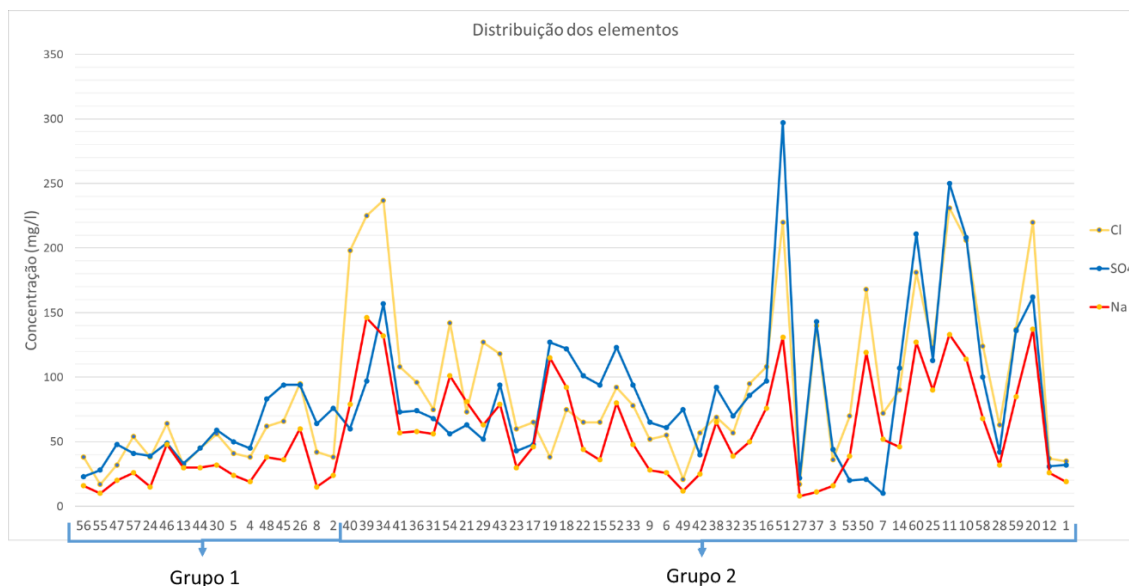


Figura 5.35 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl, SO₄ e Na

Através da projeção das concentrações de Cl, SO₄ e Na, variáveis todas pertencentes ao mesmo grupo, verifica-se que são capazes de diferenciar os dois grupos definidos:

- o grupo 1 é constituído por amostras que apresentam de um modo geral concentrações mais baixas de Cl, SO₄ e Na, enquanto que o grupo 2 apresenta teores destes elementos mais elevados:
 - Cl: no grupo 1 - varia entre 17 e 95 mg/l, apresentando uma média de 47,4 mg/l; no grupo 2 - varia entre 17 e 237 mg/l, com uma média de 105 mg/l.;
 - SO₄: no grupo 1- varia entre 23 e 94 mg/l, apresentando uma média de 54,4 mg/l; no grupo 2 - varia entre 22 e 297 mg/l, com uma média de 92,8 mg/l.;
 - Na: no grupo 1 – varia entre 10 e 60 mg/l, apresentando uma média de 27,7 mg/l; no grupo 2 - varia entre 8 e 146 mg/l, com uma média de 66,3 mg/l.

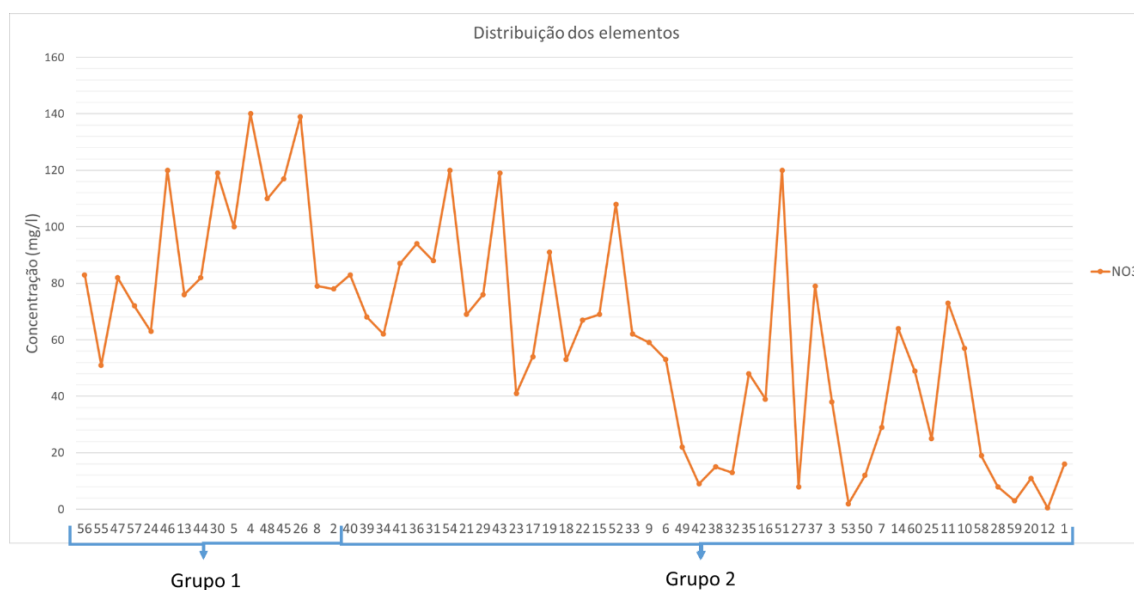


Figura 5.36 - Projeção ordenada das amostras dos dois grupos definidos pela AC em função dos valores de NO₃

Através da projeção das concentrações de NO₃, verifica-se que o grupo 1 é constituído por amostras que apresentam concentrações elevadas deste composto, sendo que variam entre 51 e 140 mg/l, apresentando uma média de 94,4 mg/l. Enquanto que no grupo 2 as concentrações de NO₃ variam entre 8 e 120 mg/l, com uma média de 51,9 mg/l.



Figura 5.37 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de pH

Da análise da figura 5.37, verifica-se que

- Grupo 1: apresenta os valores médios de pH mais elevados (6,2), com uma amplitude entre 5,2 e 6,9;
- Grupo 2: apresenta os valores médios de pH mais baixos (5,9), no entanto apresenta uma amplitude de valores superior, variando entre 3,8 e 7.



Figura 5.38 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de condutividade elétrica

Através da projeção das amostras agrupadas em função dos valores de condutividade elétrica, verifica-se que o grupo 1 distingue-se visto que as amostras deste grupo apresentam valores de condutividade elétrica muito baixos, estes variam entre 239 e 564 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com uma média de 410,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O grupo 2, variam entre 143 e 1785, com uma média de 633,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Podemos concluir da AC que as amostras da campanha de 1989 podem ser divididas em 2 grupos:

- Grupo 1: apresenta elevadas concentrações de NO_3 , o que poderá indicar que as amostras deste grupo estão muito provavelmente associadas a contaminação de origem agrícola. As baixas concentrações de SO_4 , Na e Cl, refletem a baixa influência de contaminação industrial. Também os valores de pH elevados podem refletir a influência das atividades agrícolas, visto que muitas vezes são utilizados adubos corretivos de pH, para impedir que os solos acidifiquem. Este grupo também apresenta os valores de condutividade elétrica mais baixos;
- Grupo 2: apresenta concentrações muito elevadas de SO_4 , Cl e Na, valores elevados de condutividade e os valores de pH são mais baixos refletindo uma forte influência de contaminação de origem industrial.

De seguida os grupos de amostra foram projetados espacialmente através do Arcgis (figura 5.39).

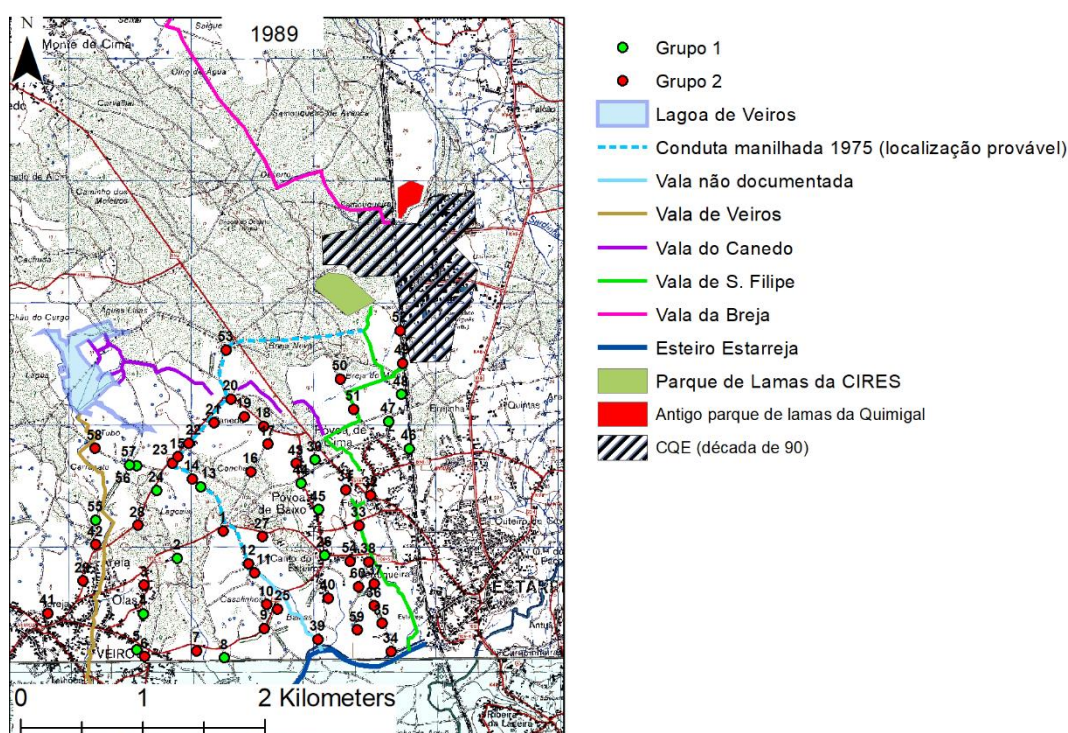


Figura 5.39 – Cartografia pontual dos grupos de amostras identificados pela AC (1989)

Da análise da projeção espacial dos pontos, verifica-se que as amostras do grupo 1 não parecem estar associadas a qualquer tipo de vala ou estrutura usada para conduzir/armazenar efluentes provenientes do CQE, o que está de acordo com o que foi anteriormente concluído, que este grupo de amostras apresenta influência de contaminação de origem unicamente agrícola. Já as amostras do grupo 2 distribuem-se por toda a área estudada, preferencialmente em zonas muito contaminadas, principalmente ao longo do traçado da conduta manilhada e da vala de S. Filipe.

5.6.2.2 Campanha de amostragem de 2007

Também foi construído um dendograma (Modo R) para a campanha realizada em 2007 (figura 5.40).

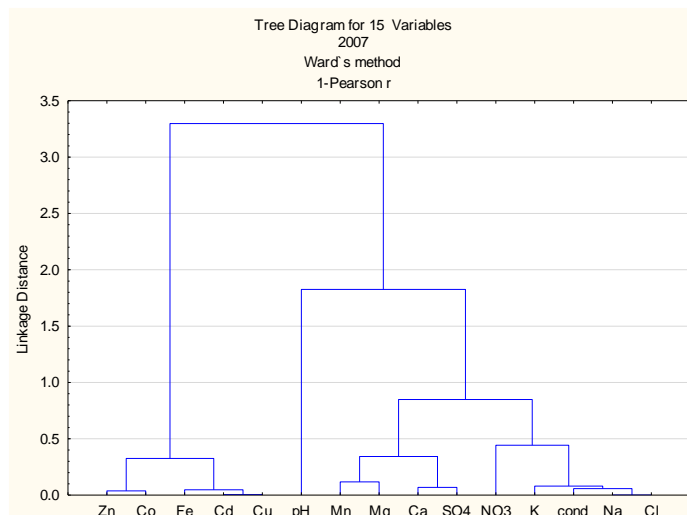


Figura 5.40 - Dendrograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (2007)

Da análise do dendrograma calculado verifica-se que existem dois grandes grupos de variáveis:

- Zn, Co, Fe, Cd e Cu: grupo constituído apenas por metais que estão muito provavelmente associados a contaminação de origem industrial;
- pH, Mn, Mg, Ca, SO₄, NO₃, K, condutividade elétrica, Na e Cl: grupo constituído por variáveis que estão associadas à contaminação industrial e agrícola.

Foi também construído um dendrograma em modo Q (figura 5.41).

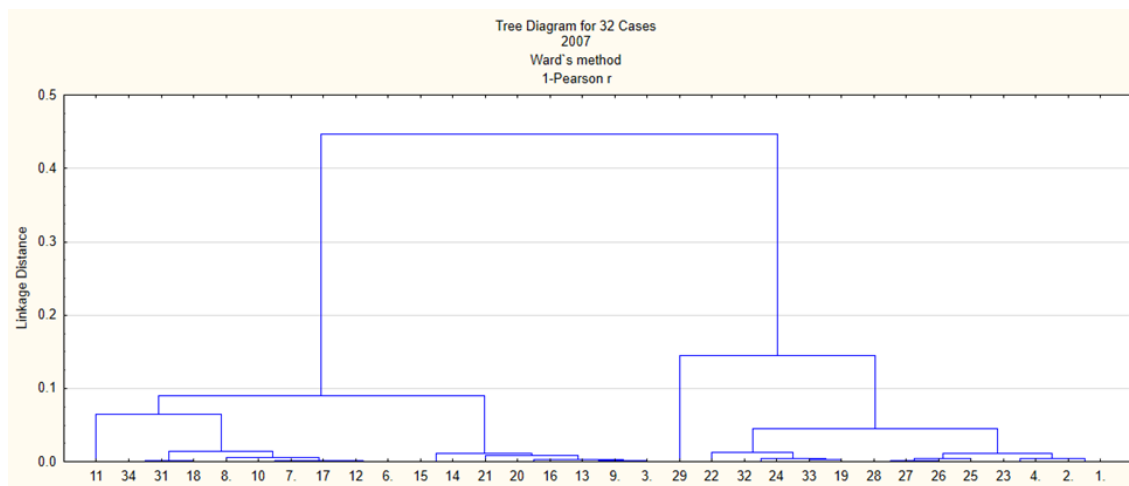


Figura 5.41 - Dendrograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (2007)

Através da análise do dendrograma construído, verifica-se que existem dois grandes grupos de amostras:

- Grupo 1: da amostra 11 até à amostra 3;
- Grupo 2: da amostra 29 até à amostra 1.

De modo a facilitar interpretação dos resultados da AC realizou-se uma projeção ordenada das amostras pelos respetivos grupos, em função de algumas variáveis analisadas consideradas serem capazes de caracterizar os grupos de amostras determinados (figura 5.42 e 5.43).

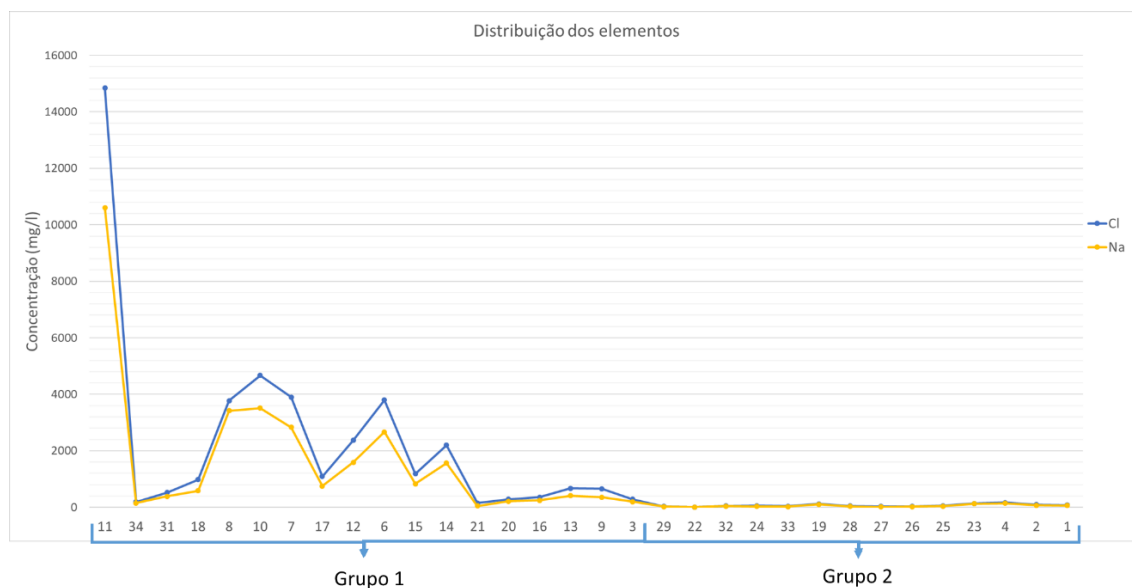


Figura 5.42 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl e Na

Da projeção ordenada das concentrações de Cl e Na, verifica-se que os dois grupos se distinguem, sendo que o grupo 1 apresenta concentrações muito elevadas de Cl e Na. As concentrações de Cl e Na, neste grupo, variam, respetivamente, entre 147 e 14840 mg/l e entre 44,7 e 10600 mg/l, e cujas médias são respetivamente 2328,9 mg/l e 1687,2 mg/l. No grupo 2, as concentrações de Cl e Na variam, respetivamente, entre 8,47 e 167 mg/l e entre 6,1 e 139 mg/l, e cujas médias são respetivamente 66,9 mg/l e 53 mg/l.

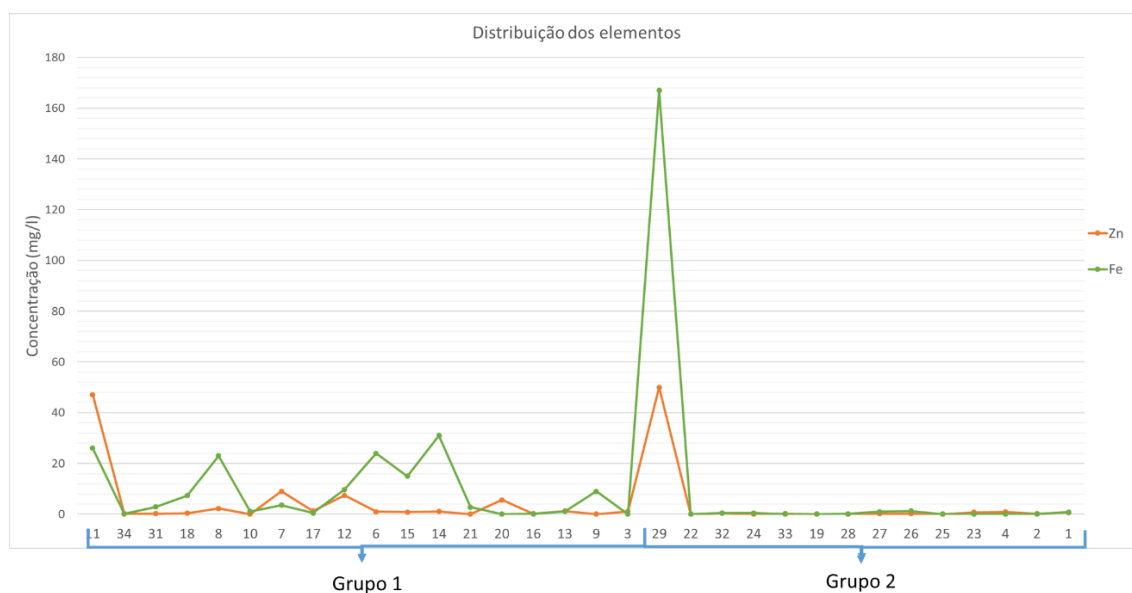


Figura 5.43 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Zn e Fe

Verifica-se que as amostras do grupo 1 apresentam concentrações de Fe e Zn muito elevadas quando comparadas com as presentes nas amostras do grupo 2. As amostras do grupo 1 apresentam concentrações de Zn e Fe que variam, respetivamente, entre 0,01 e 47,1 mg/l e entre 0,005 e 31 mg/l, e cujas médias são respetivamente 4,4 mg/l e 8,8 mg/l. Já as amostras do grupo 2, apresentam concentrações de Zn e Fe que variam, respetivamente, entre 0,002 e 50 mg/l e entre 0,005 e 167 mg/l, e cujas médias são respetivamente 3,8 mg/l e 12,2 mg/l.

Da análise da figura 5.43, verifica-se que as amostras do grupo 1 são caracterizadas pelas variáveis do grupo 2 (Zn, Co, Fe, Cd e Cu). No entanto, a amostra 29, que pertence ao grupo 2, apresenta concentrações elevadas neste grupo de metais, mas o que provavelmente caracteriza este grupo 2 é os teores baixos dos elementos que caracterizam o grupo 1.

Através do dendograma foram definidos dois grupos e da análise detalhada dos dados, estes caracterizam-se da seguinte forma:

- Grupo 1: amostras bastante contaminadas devido a atividades industriais;
- Grupo 2: amostras pouco contaminadas, com exceção da amostra 29, que apresenta concentrações de Co, Cd, Mn, Fe, Zn, Cu e SO₄ muito elevadas.

De seguida os grupos de amostra foram projetados espacialmente através do Arcgis (figura 5.44).

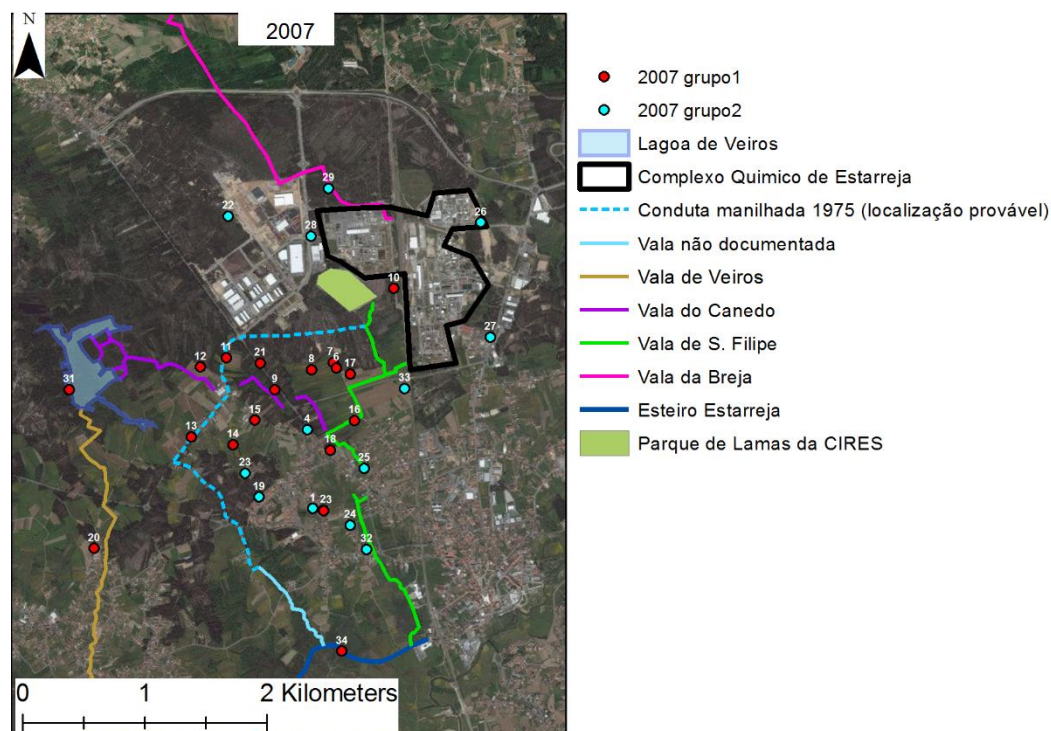


Figura 5.44 - Cartografia pontual dos diferentes grupos de amostras definidos pela AC (2007)

Através da projeção das amostras, verifica-se que a zona mais preocupante é a SW do CQE. Especial atenção para a inclusão das amostras 31 e 20, localizadas, respetivamente, na lagoa e vala de Veiros e na vala de Veiros, o que sugere que também estes locais receberam efluentes provenientes do CQE. A amostra 29 do grupo 2, localiza-se na vala da Breja. Como foi observado no subcapítulo

anterior, esta vala encontra-se completamente contaminada, sendo muito provável que a Quimigal seja a responsável, visto que a amostra em questão apresenta baixas concentrações de Cl e Na.

5.6.2.3 Campanha de amostragem de 2014

Também foi construído um dendograma (Modo R) para a campanha realizada em 2014 (figura 5.45).

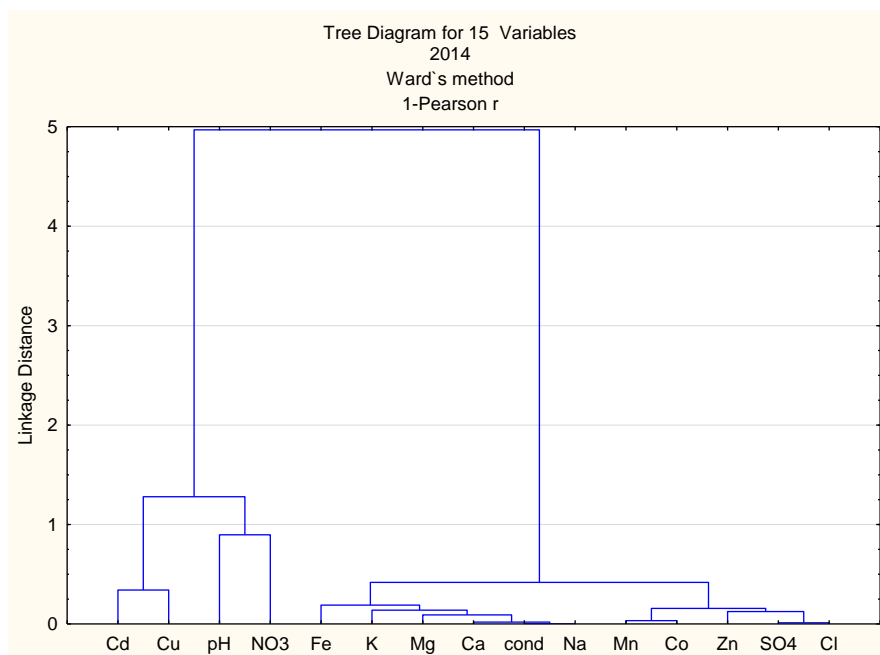


Figura 5.45 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (2014)

Através do dendograma calculado, verifica-se que existem dois grupos de variáveis:

- Cd, Cu, pH e NO₃: apesar da presença dos elementos Cd e Cu, cujas concentrações nesta campanha são muito baixas, este grupo de variáveis está muito provavelmente relacionado com a agricultura;
- Fe, K, Mg, Ca, condutividade elétrica, Na, Mn, Co, Zn, SO₄ e Cl: este grupo está muito provavelmente associado tanto a contaminação industrial como agrícola.

Foi também construído um dendograma em modo Q (figura 5.46).

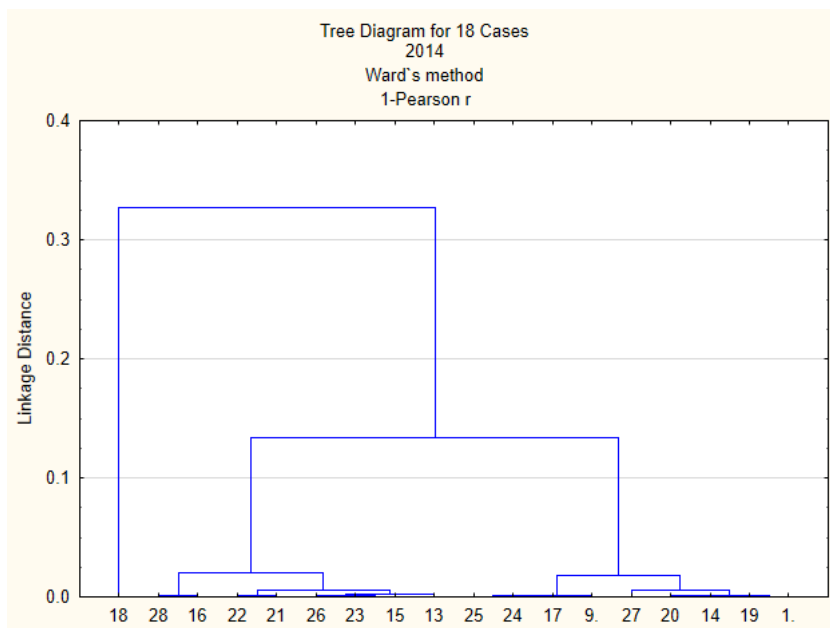


Figura 5.46 - Dendrograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (2014)

Através do dendrograma das amostras, verifica-se que a amostra 18 apresenta características completamente distintas das restantes amostras. As restantes amostras dividem-se em dois grupos:

- Grupo 1: da amostra 28 até à amostra 13;
- Grupo 2: da amostra 25 até à amostra 1.

De modo a facilitar interpretação dos resultados da AC realizou-se uma projeção ordenada das amostras pelos respetivos grupos, em função de algumas variáveis analisadas consideradas serem capazes de caracterizar os grupos de amostras determinados (figura 5.47, 5.48 e 5.49).

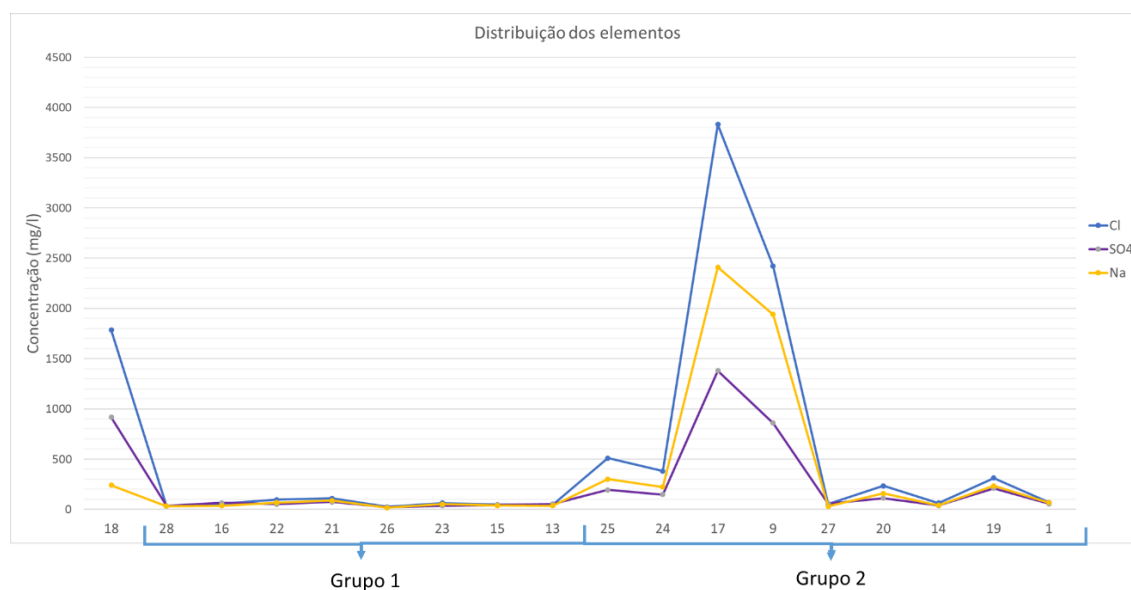


Figura 5.47 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl, SO₄ e Na

Através da projeção das concentrações de Cl, SO₄ e Na, verifica-se que os dois grupos se distinguem, sendo que o grupo 2 apresenta concentrações mais elevadas. As concentrações de Cl, SO₄ e Na, das amostras do grupo 1, variam, respetivamente, entre 23,5 e 109,5 mg/l, entre 20,9 e 73,1 mg/l e entre 14,7 e 66,8 mg/l, e as respetivas médias são 58 mg/l, 47,2 mg/l e 44,6 mg/l. Já as amostras do grupo 2, apresentam concentrações de Cl, SO₄ e Na que variam, respetivamente, entre 51,1 e 3830,6 mg/l, entre 38,8 e 1379,8 mg/l e entre 29 e 2410 mg/l, e as respetivas médias são 874,3 mg/l, 338,9 mg/l e 599,7 mg/l. Verifica-se também que a amostra 18, tal como acontece para as amostras do grupo 2, apresenta concentrações muito elevadas dos elementos considerados: 1784,3 mg/l de Cl, 915,8 mg/l de NO₃ e 240 mg/l de Na.

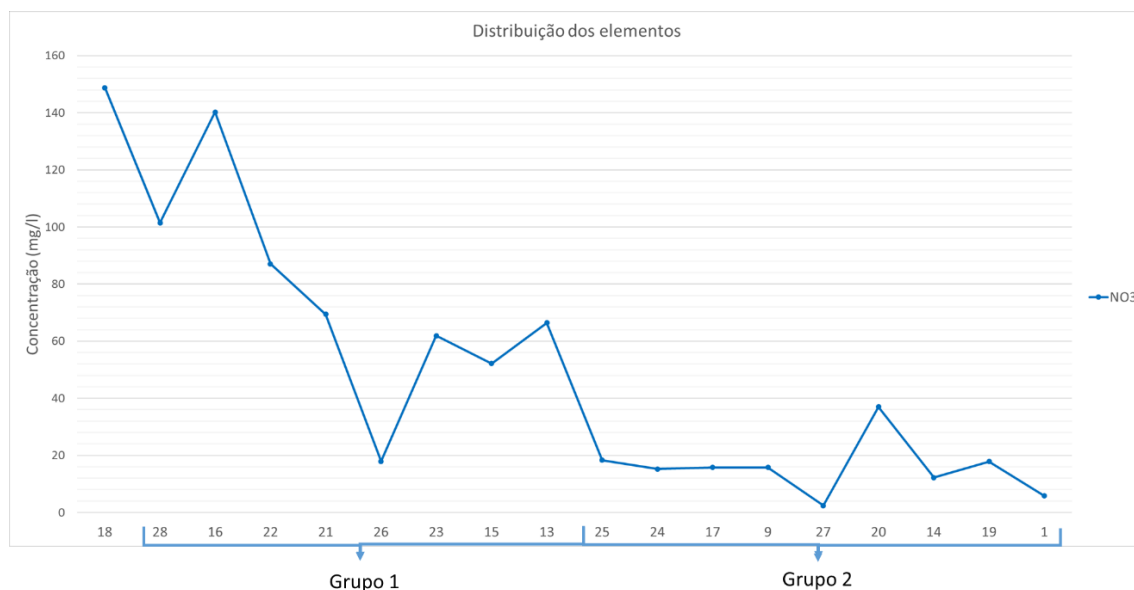


Figura 5.48 - Projeção ordenada das amostras dos dois grupos definidos pela AC em função dos valores de NO₃

Através da projeção das concentrações de NO₃ verifica-se que as amostras do grupo 1 apresentam concentrações deste composto muito elevadas. A concentrações de NO₃ das amostras do grupo 1, variam, respetivamente, entre 17,9 e 140,2 mg/l e apresenta uma média de 74,6 mg/l. Já as amostras do grupo 2, apresentam concentrações de NO₃ que variam entre 2,4 e 18,3 mg/l, com uma média de 15,6 mg/l. Verifica-se também que a amostra 18 apresenta uma concentração de NO₃ muito elevada (148,8 mg/l), tal como acontece com as amostras do grupo 1.

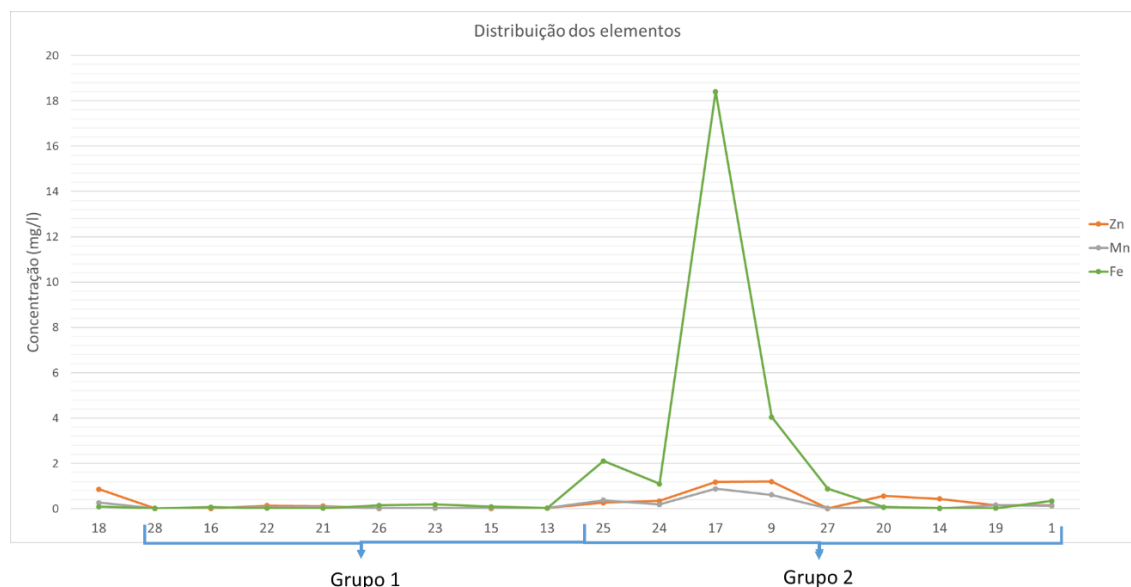


Figura 5.49 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Zn, Mn e Fe

Da projeção ordenada das concentrações de Zn, Mn e Fe, verifica-se que os dois grupos se distinguem, sendo que o grupo 2 apresenta concentrações mais elevadas destes elementos. A concentrações de Zn, Mn e Fe, presentes nas amostras do grupo 1, variam, respetivamente, entre 0,007 e 0,14 mg/l, entre 0,005 e 0,07 mg/l e entre 0,02 e 0,19 mg/l, e as respetivas médias são 0,046 mg/l, 0,039 mg/l e 0,074 mg/l. No grupo 2, as concentrações de Zn, Mn e Fe variam, respetivamente, entre 0,007 e 1,2 mg/l, entre 0,01 e 0,88 mg/l e entre 0,02 e 18,4 mg/l, e as respetivas médias são 0,477 mg/l, 0,272 mg/l e 3 mg/l. Verifica-se também que a amostras 18, tal como acontece para as amostras do grupo 2, apresenta concentrações muito elevadas de Zn (0,863 mg/l) e de Mn (0,27 mg/l).

Através do dendograma foram definidos dois grupos e da análise detalhada dos dados, conclui-se que estes se caracterizam da seguinte forma:

- Grupo 1: concentrações elevadas de NO_3 , o que sugere que este grupo de amostras está muito provavelmente associado a contaminação de origem agrícola;
- Grupo 2: valores de condutividade elétrica elevada e concentrações elevadas de Co, Fe, Zn, Mn, Na, Cl e SO_4 , o que sugere que estas amostras estão muito provavelmente associadas a contaminação industrial.

Para além disso também se diferenciou a amostra 18, que apresenta elevada condutividade elétrica e concentrações elevadas de Co, Zn, NO_3 , Na, Cl e SO_4 . É muito provável que esta amostra esteja relacionada com os dois tipos de contaminação estudados.

De seguida os grupos de amostra foram projetados espacialmente através do Arcgis (figura 5.50).

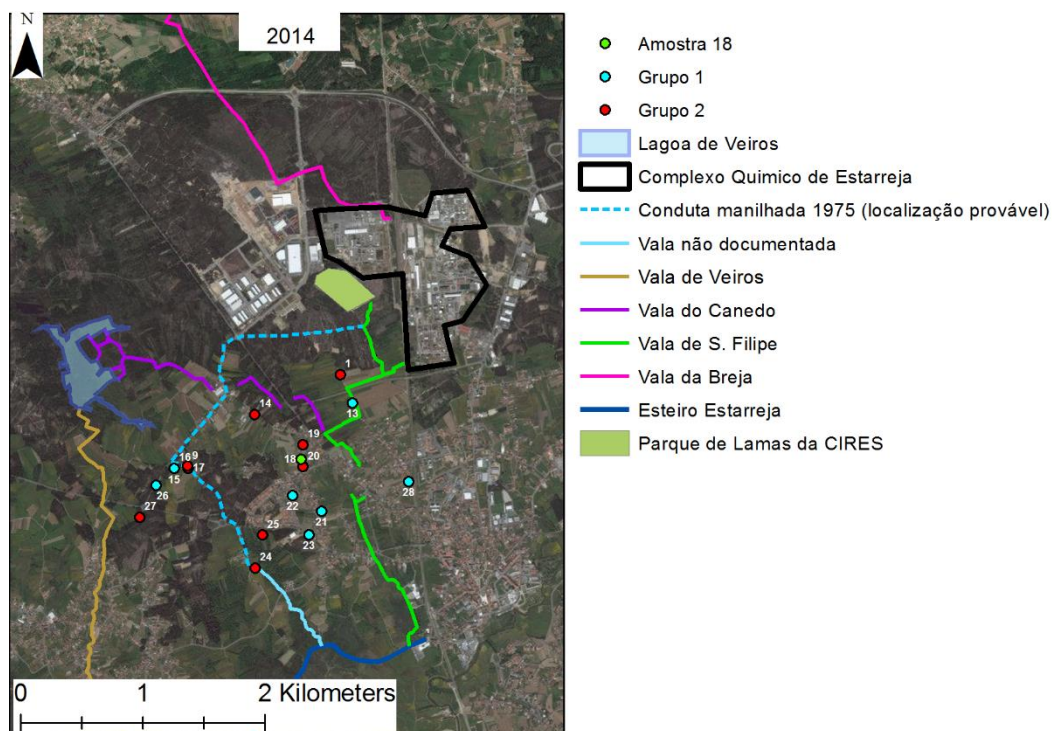


Figura 5.50 - Cartografia pontual dos diferentes grupos de amostras definidos pela AC (2014)

As amostras do grupo 2 distribuem-se em zonas anteriormente identificadas como muito contaminadas, com exceção da amostra 27. Esta amostra não apresenta sinais de contaminação e a sua inclusão no grupo 2 deve-se muito provavelmente às concentrações muito baixas de NO_3 . A amostra 18 localiza-se entre duas amostras do grupo 2 e localiza-se num campo agrícola, sendo que é muito provavelmente afetada pelos dois tipos de contaminação estudados.

5.6.2.4 Campanha de amostragem de 2016

Também foi construído um dendograma (Modo R) para a campanha realizada em 2016 (figura 5.51).

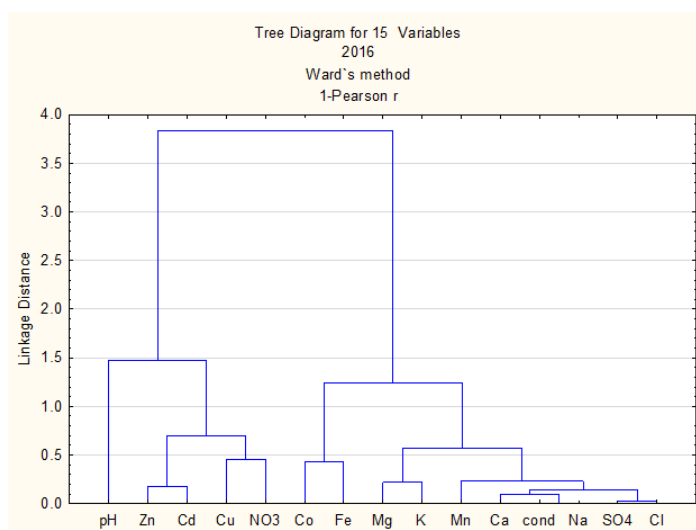


Figura 5.51 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo R (2016)

Através do dendograma calculado, verifica-se que existem dois grupos de variáveis:

- Cd, Cu, pH, Zn e NO₃: apesar da presença dos elementos Cd e Cu, cujas concentrações nesta campanha são muito baixas, este grupo de variáveis está muito provavelmente relacionado com a agricultura;
- Fe, K, Mg, Ca, condutividade elétrica, Na, Mn, Co, SO₄ e Cl: este grupo está muito provavelmente associado à contaminação industrial.

Foi também construído um dendograma em modo Q (figura 5.52).

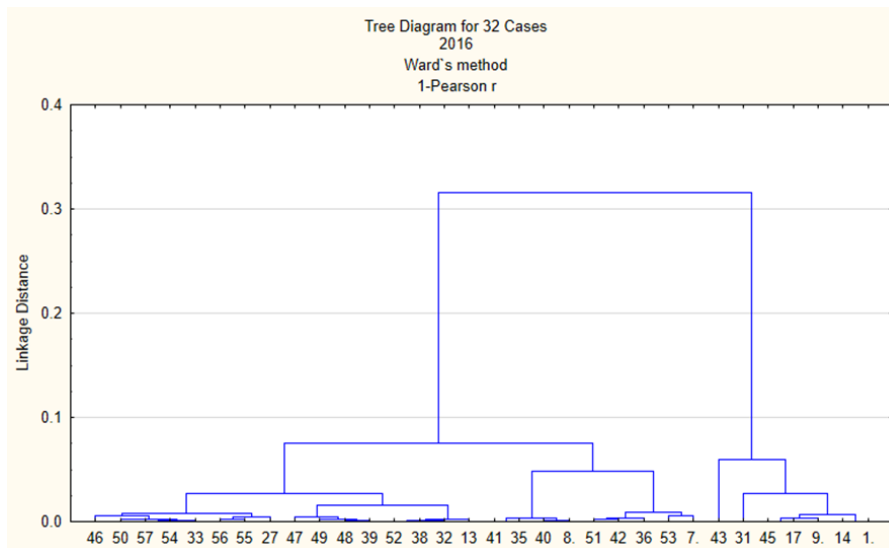


Figura 5.52 - Dendograma resultante da aplicação da Análise de Cluster Hierárquica em Modo Q (2016)

Através da análise do dendograma construído, verifica-se que existem dois grandes grupos de amostras:

- Grupo 1: da amostra 46 à amostra 7;
- Grupo 2: da amostra 43 à amostra 1.

De modo a facilitar interpretação dos resultados da AC realizou-se uma projeção ordenada das amostras pelos respetivos grupos, em função de algumas variáveis analisadas consideradas serem capazes de caracterizar os grupos de amostras determinados (figura 5.53, 5.54, 5.55 e 5.56).

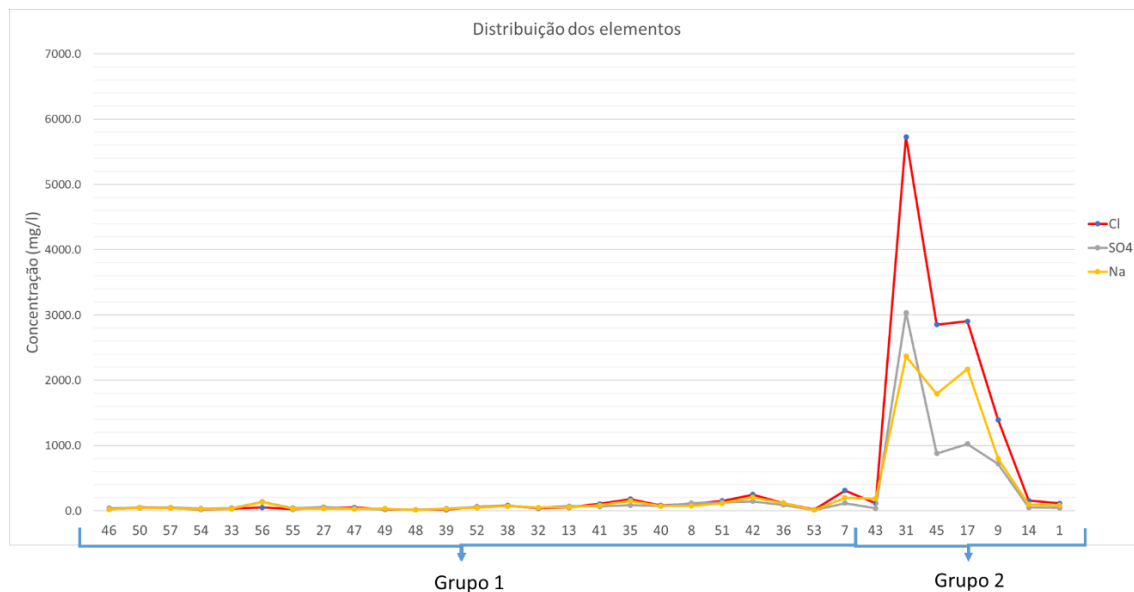


Figura 5.53 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos em função da concentração do Cl, SO₄ e Na

Através da projeção das concentrações de Cl, Na e SO₄, verifica-se que as variáveis são capazes de diferenciar os dois grupos, visto que o grupo 2 apresenta várias amostras com concentrações muito elevadas. As concentrações de Cl, SO₄ e Na do grupo 2 variam, respetivamente, entre 113,1 e 5728,2 mg/l, entre 38,7 e 3037 mg/l e entre 84,7 e 2336,8 mg/l, apresentando as respetivas médias 1895,2 mg/l, 827,8 mg/l e 1070,5 mg/l. Nas amostras do grupo 1 as concentrações de Cl, SO₄ e Na, variam, respetivamente, entre 16,5 e 313 mg/l, entre 13,2 e 144,4 mg/l e entre 13,9 e 206,3 mg/l, apresentando as respetivas médias 78,4 mg/l, 66,3 mg/l e 69,5 mg/l.

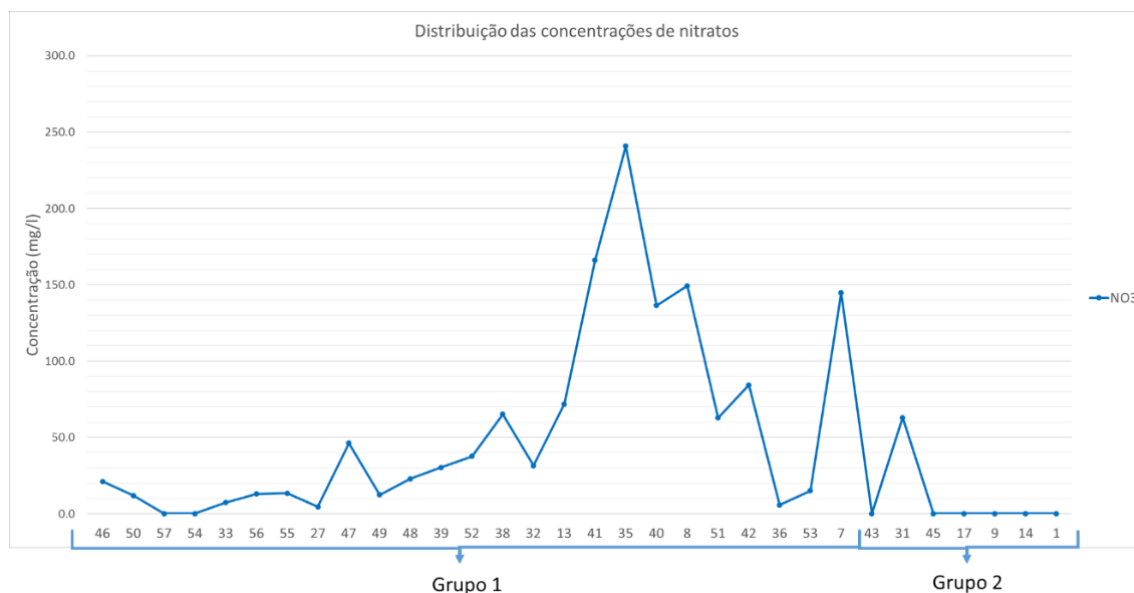


Figura 5.54 - Projeção ordenada das amostras dos dois grupos definidos pela AC em função dos valores de NO₃

Através da projeção das concentrações de NO₃ verifica-se que este composto caracteriza o grupo 1. As amostras do grupo 1 apresentam concentrações de NO₃ que variam entre 0 e 240,9 mg/l, com

uma média de 55,8 mg/l. As amostras do grupo 2 apresentam concentrações de NO₃ que variam entre 0 e 63 mg/l, apresentando uma média de 9 mg/l.



Figura 5.55 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de condutividade elétrica

Quanto à projeção dos valores de condutividade elétrica, verifica-se apenas que o grupo 2 apresenta valores muito mais elevados.

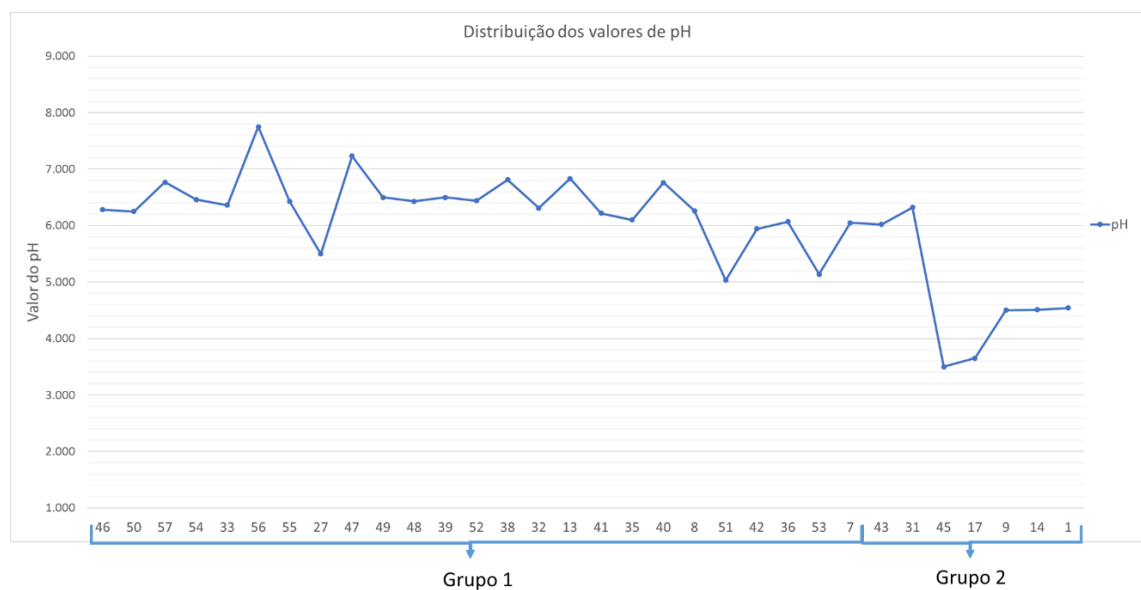


Figura 5.56 - Projeção ordenada das amostras dos 2 grupos definidos pela AC em função dos valores de pH

Quanto à projeção ordenada dos valores do pH, verifica-se apenas que o grupo 2 apresenta cinco amostras com pH muito baixo.

Através do dendograma foram definidos 3 grupos e da análise detalhada dos dados, conclui-se que estes se caracterizam da seguinte forma:

- Grupo 1: apresenta concentrações de NO₃ consideráveis, valores de condutividade baixos e valores de pH mais ou menos neutros. É muito provável que as amostras deste grupo estejam associadas a contaminação de origem agrícola;
- Grupo 2: caracterizado por apresentar amostras com elevadas concentrações de metais, Cl, SO₄ e Na e ainda valores de condutividade muito elevados e valores de pH muito baixos. É muito provável que as amostras deste grupo estejam associadas a contaminação de origem industrial;

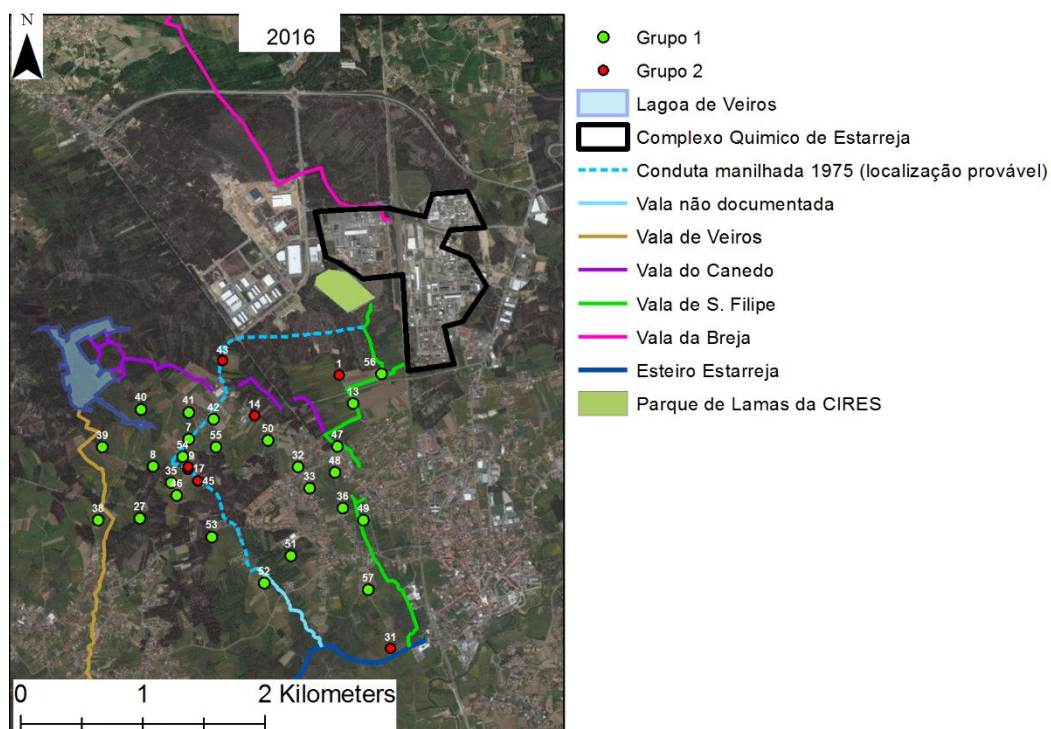


Figura 5.57 - Cartografia pontual dos diferentes grupos de amostras definidos pela AC (2016)

Verifica-se que as amostras do grupo 3 localizam-se a NW do CQE e ao longo da conduta manilhada, com exceção da amostra 31, que se localiza junto ao esteiro de Estarreja. Através da análise efetuada no subcapítulo 5.4, concluiu-se que esta amostra está muito provavelmente associada a uma fonte de contaminação ainda não identificada. Através de uma análise mais detalhada, verifica-se que a amostra 31 e 48 se distinguem um pouco das restantes amostras do grupo 3. A amostra 31 distingue-se das restantes amostras do grupo 3, por apresentar concentrações de Mg e K muito elevadas e pH quase neutro.

5.6.2.5 Conclusões

Em todas as campanhas analisadas foi identificado pelo menos um grupo de amostras associado a contaminação industrial e um grupo de amostras associado a contaminação agrícola. Verificou-se que as amostras associadas a contaminação industrial localizam-se essencialmente imediatamente a SW do CQE e ao longo do traçado da conduta manilhada. Apesar das diferentes zonas de amostragem entre as amostras, observou-se que a campanha de 2007 é a que apresenta um maior número de amostras associadas a contaminação industrial e que este decresceu entre 2014 e 2016.

O grupo de amostras associado à contaminação agrícola caracterizam-se por apresentar elevadas concentrações de NO_3 , valores de pH mais ou menos neutros e valores de condutividade elétrica mais baixos. Já as amostras associadas a contaminação industrial são caracterizadas por apresentarem elevadas concentrações de Na, Cl, SO_4 , valores de condutividade elétrica muito elevados e valores de pH muito baixos. Para além disso, na campanha de 2014, o grupo de amostras associado a contaminação industrial, também apresenta concentrações elevadas de Fe, Mn e Zn. Na campanha de 2007 acontece algo similar, mas apenas para o Fe e Zn. No entanto, como foi concluído no subcapítulo 5.4, vários elementos metálicos parecem estar associados à agricultura, são exemplo disso o Co, Cd apenas na campanha de 1989 e Mn essencialmente na campanha de 2007. No entanto o tratamento estatístico não reflete essas conclusões, exceto para o elemento Mn na campanha de 2007, que, como se pode verificar na figura 5.40, que este elemento está inserido no grupo de variáveis associado tanto a contaminação agrícola como industrial.

5.7. Síntese conclusiva

Quer as atividades agrícolas como as atividades industriais têm uma grande influência na qualidade das águas subterrâneas, contribuindo ambas para a sua degradação. No entanto, verificou-se que a contaminação de origem industrial apresenta um papel mais relevante neste processo. Quanto à evolução temporal da qualidade das águas subterrâneas, verificou-se que a sua degradação atingiu o apogeu em 2007, após este período as concentrações dos elementos/compostos associados a contaminação têm vindo a diminuir na maior parte da área estudada. Verificou-se uma nova fonte de contaminação, localizada imediatamente a Norte do Esteiro de Estarreja, que apresenta uma assinatura hidroquímica própria e através do aumento das concentrações de Cl, SO_4 , Na, K, Mg, Ca e Mn, entre 2014 e 2016. As últimas campanhas também permitiram identificar novos focos de contaminação, que permitem confirmar o traçado da conduta manilhada. As concentrações elevadas de vários elementos/compostos presentes em determinados pontos careciam de explicação, visto que, tendo em conta a direção e orientação da rede de fluxo, os pontos de amostragem vizinhos a estas zonas, apresentam concentrações relativamente mais baixas, o que permitiu identificar as eventuais roturas na conduta manilhada.

Para além destas zonas de contaminação, também se verifica que a área envolvente da vala da Breja apresenta-se bastante contaminada. Esta zona apenas foi estudada nas campanhas de 1993/94 e 2007 e é caracterizada por apresentar concentrações elevadas de Cl, SO_4 , Ca, Fe, Zn, Mn, Cd e Co e ainda valores de pH muito baixos. Verificou-se também que as concentrações não apresentaram grandes variações entre as duas campanhas.

Também a zona ao longo da vala de S. Filipe se apresenta bastante contaminada, principalmente nas campanhas de 1989, 1993, 1994 e 2007. Os elementos/compostos que apresentam concentrações elevadas nesta zona, são os seguintes: Cl, NO_3 , SO_4 , Na, Ca, Zn e Mn, apresentando também valores de pH muito baixos. Esta zona, para além de ser afetada por contaminação industrial devido ao despejo de efluentes na vala de S. Filipe, apresenta também contaminação de origem agrícola. As concentrações de Cl, NO_3 , SO_4 , Na, Zn e Mn baixam consideravelmente nas campanhas de 2014, 2015 e 2016, e, conseqüentemente, o valor de pH sobe para valores de acordo com o *background* calculado, o que reflete o abandono da utilização da vala de S. Filipe como local final do despejo de efluentes industriais. Apenas as concentrações de Ca se mantêm elevadas durante todas as campanhas, o que poderá estar associado à atividade agrícola praticada nesta zona.

A análise estatística permitiu identificar as principais zonas contaminadas referidas anteriormente. No entanto, a definição dos grupos de amostras não atribui elevadas concentrações de metais à agricultura.

6. Prospecção Geofísica

6.1. Introdução

Os métodos de prospecção geofísica são, na sua generalidade, métodos de observação indireta que consiste na identificação e mapeamento de contrastes de propriedades físicas. Alguns métodos de prospecção geofísica podem ser aplicados ao estudo de plumas de contaminação, sendo possível identificar e delimitar zonas anómalas possivelmente associadas a plumas de contaminação, sendo assim possível definir a sua geometria e intensidade de uma forma rápida e económica (Ordens, 2007).

Os métodos geofísicos mais utilizados no estudo de plumas de contaminação são, entre outros, o radar, os métodos eletromagnéticos e os métodos elétricos (Senos Matias, 2001). Os métodos eletromagnéticos têm vindo a ser utilizados com sucesso no estudo de plumas de contaminação, quando os contaminantes (meio contaminado) têm condutividade elétrica distinta do meio não contaminado (Senos Matias *et al.*, 1994; Senos Matias, 2001; Taunt, 2001; Figueiredo, 2006). Para o estudo da pluma de contaminação na envolvente ao CQE optou-se por utilizar o método eletromagnético, no domínio frequência, com o equipamento Geonics EM34-3, visto que este equipamento já foi utilizado anteriormente em campanhas efetuadas na zona de estudo (Senos Matias *et al.*, 1994; Taunt, 2001; Ordens, 2007), sendo assim possível estudar a evolução temporal e espacial da pluma de contaminação e dos vários focos associados.

O equipamento Geonics EM34-3 é frequentemente utilizado para o mapeamento de zonas associadas a plumas de contaminação, uma vez que permite identificar variações laterais e em profundidade da condutividade elétrica aparente. Este aparelho apresenta como desvantagens o facto de ser suscetível a ruído eletromagnético 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 elétrica lidos no equipamento são considerados aparentes, pois não têm em conta um processo de inversão.

Os objetivos da campanha de prospecção eletromagnética foram:

- delimitar a extensão, profundidade e intensidade de uma zona potencialmente anómala, associada a uma pluma de contaminação já anteriormente estudada;
- comparação com trabalhos realizados no passado com o intuito de avaliar a evolução espaço-temporal da pluma de contaminação;

6.2. Metodologia

O equipamento utilizado durante as campanhas de indução eletromagnética foi o Geonics EM34-3, cuja profundidade de investigação varia com a frequência e orientação do dipolo (vertical ou horizontal). Efetuaram-se medidas com duas geometrias diferentes:

- medidas de vinte em vinte metros, bobines verticais com separação de vinte metros;
- medidas de vinte em vinte metros, bobines horizontais com separação de vinte metros;

O processo de aquisição de dados, em cada perfil, o operador com a bobine emissora colocava-se no início do perfil, enquanto que o operador com a bobine recetora 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, ambos os operadores deslocavam-se 20 m na direção do final do perfil. Este procedimento de aquisição de dados foi repetido até ao final do perfil. Durante todo o trabalho, foram tomadas notas de campo em relação a possíveis fontes de ruído.

No início e final de cada perfil, e ainda em outras situações onde se considerava fundamental, foram retiradas coordenadas GPS. Sendo que a georreferenciação dos restantes pontos de medição foi realizada no *software* Arcgis 10.4.1.

A campanha de campo iniciou-se pela repetição, quando possível, dos perfis realizados em trabalhos anteriores (Senos Matias et al., 1994; Taunt, 2001; Ordens 2007) para que se pudessem comparar os dados. Ao longo da campanha, com a obtenção e análise preliminar dos resultados provenientes desta campanha e da campanha de hidroquímica realizada em simultâneo, surgiram dúvidas sobre zonas não amostradas, pelo que se procedeu ao alargamento do número de pontos de medição.

O tratamento informático dos dados recolhidos em campo foi feito através dos *softwares* ArcGis 10.4.1.

6.3. Fundamento teóricos do método eletromagnético

A prospecção geofísica utilizando o método eletromagnético de indução consiste em gerar um campo eletromagnético (primário) artificial na superfície do terreno, através da circulação de corrente alterna em cabos, o que produz a indução de correntes elétricas em qualquer condutor que se encontre na sua vizinhança e conseqüentemente é provocado um campo eletromagnético (secundário), oposto ao primário, e cuja magnitude e intensidade dependem das propriedades do terreno (Ferreira, 1992).

Uma técnica bastante utilizada na prospecção geofísica utilizando o método eletromagnético, é a utilização de bobines (enrolamentos de cabos condutores). O equipamento consiste em duas bobines: a bobine transmissora e a recetora. A bobine transmissora é percorrida por uma corrente elétrica provocando o campo eletromagnético primário. A bobine recetora é atravessada pelos campos eletromagnéticos primário e secundário. A relação entre estes dois campos ao atravessarem a bobine recetora permite obter valores de condutividade aparente para os terrenos estudados (Castilho, 2008).

Os conceitos físicos teóricos implicados no funcionamento desta técnica podem ser apreciados no documento “Electromagnetic Terrain Conductivity Measurement at Low Induction Numbers”, escrito por JD McNeill em 1980, presente no site da marca Geonics (www.geonics.com).

6.4. Princípios Gerais de Funcionamento EM34-3

O conjunto das bobines pode ser usado na vertical ou horizontal, designando-se, respetivamente por configurações dipolo horizontal e dipolo vertical (Figura 6.1).

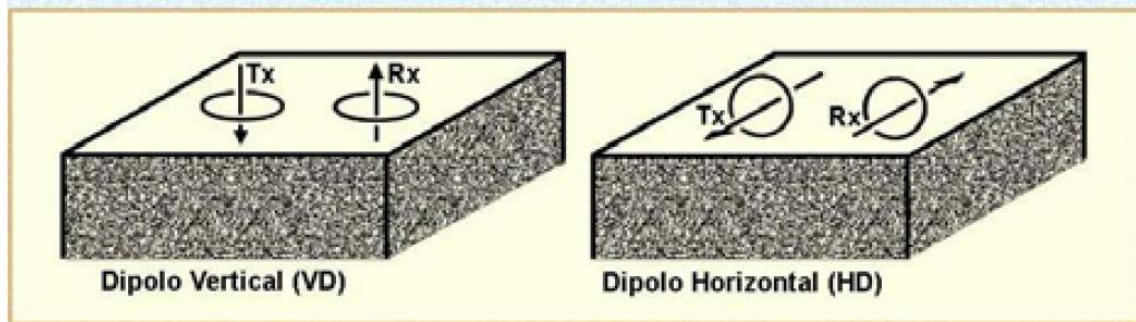


Figura 6.1 - Representação das configurações dipolo vertical e horizontal (adaptado de McNeill, 1980)

A bobine transmissora T_x é excitada com uma corrente alterna de frequência f , criando um campo magnético primário H_p que, por sua vez, induz correntes elétricas no subsolo. Desta forma, é provocado um campo magnético secundário H_s , correspondente a um semi-espaco homogéneo de condutividade σ . A bobine recetora mede o quociente entre o campo magnético secundário H_s e o campo magnético primário H_p . O campo magnético secundário registado pela bobine recetora, tem uma intensidade que depende da magnitude e frequência do campo magnético primário, do espaçamento entre as bobines e da condutividade do terreno (figura 6.2).

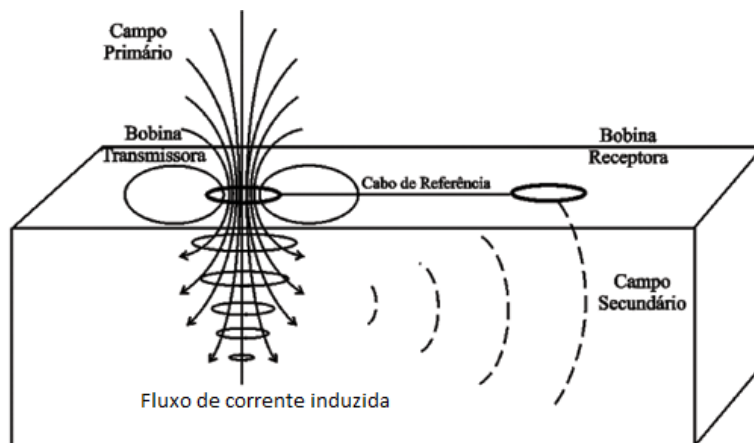


Figura 6.2 - Princípio do Método Eletromagnético Indutivo (Ferreira,1992)

A condutividade aparente é calculada através da seguinte equação:

$$\sigma_a = \frac{4}{\omega \mu_0 s^2} \left(\frac{H_s}{H_p} \right)$$

Onde ω é a frequência angular, μ_0 é a permeabilidade elétrica no vazio e s é o espaçamento entre as bobines.

A profundidade de investigação teórica foi estimada por Ogilvy et al. (1991) (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Profundidade de investigação (adaptado de Ordens (2007), original 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
Legenda:		HD – dipolo horizontal (bobines verticais) VD – dipolo vertical (bobines horizontais)	

A profundidade de investigação teórica depende da orientação dos dipolos, do espaçamento entre bobines e da frequência utilizada. Geralmente, as profundidades de investigação efetivas tendem a ser inferiores às teóricas (NGA, 2000).

Este método de prospecção tem as seguintes aplicações (Ferreira, 1992):

- Delineamento da interface água doce-água salgada;
- Reconhecimento e acompanhamento de plumas de contaminação;
- Detecção de cavidades naturais e artificiais;
- Cartografia geológica geral (tipo de solos, falhas e zonas de fracturação, topografia do *bedrock*);
- Estudos hidrogeológicos;
- Localização de condutores metálicos enterrados;
- Localização e avaliação da extensão de depósitos de areia e argila;
- Estudos arqueológicos.

Este método de prospecção geofísica apresenta várias vantagens em relação a outros (Ferreira, 1992):

- Não necessita de contacto físico com o terreno, facilitando o reconhecimento geofísico em locais onde a cravação de eléctrodos ou a injeção de corrente é difícil (caso de areias seca, solo duro ou rochoso, gelo, água);
- Necessita apenas de dois utilizadores e como a profundidade de penetração é igual ou superior ao espaçamento entre as duas bobines, não necessita de muito espaço físico;
- Excelente resolução da condutividade;
- Medições são efetuadas rapidamente;
- A leitura da condutividade é feita diretamente, permitindo avaliar os dados de campo no próprio local e, por conseguinte orientar o trabalho de uma maneira bastante mais eficaz;

Desvantagens:

- Dificuldade em induzir correntes em terrenos com condutividades baixas;
- Para valores altos de condutividade a componente quadratura do campo magnético já não é linearmente proporcional à condutividade do terreno;
- Capacidade limitada de efetuar sondagens verticais devido ao decaimento do campo magnético desde o transmissor até ao recetor por parte das técnicas de indução eletromagnética;
- As medições estão sujeitas a interferência e perturbações dos seus campos magnéticos.

6.5. Estudo da evolução espaço temporal da pluma de contaminação

O objetivo principal deste trabalho é estudar a evolução da pluma de contaminação existente na área de estudo. Para tal, foram reunidos os dados de várias campanhas realizadas ao longo das últimas décadas: Tales Roxo et al. (1993), Taunt (2001), Ordens (2007) e o presente trabalho inclui os dados das campanhas realizadas durante a execução desta tese, isto é, em fevereiro e setembro de 2016. As campanhas realizadas em 2016, além de permitirem estudar a evolução a longo prazo da evolução da pluma de contaminação, também tiveram como objetivo avaliar a eventual variação anual e sazonal da referida pluma. Através do *software* Arcgis 10.4.1 foram feitos mapas de condutividade para as diferentes campanhas e diferentes geometrias usadas, o método de interpolação usado foi o vizinho natural. De seguida os mapas foram comparados de forma a ser possível estudar a evolução da pluma de contaminação e localizar eventuais focos de contaminação.

Para que a comparação entre as diferentes campanhas seja possível, os dados têm que ser representados todos com a mesma escala. Depois de analisadas todas as campanhas, chegou-se à conclusão que a presente na figura 6.3 é a escala mais adequada.

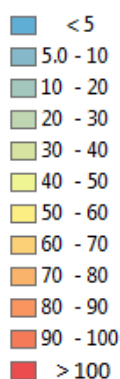


Figura 6.3 - Escala proposta (unidades: ms/m)

Taunt (2001) definiu o valor de *background* para a condutividade elétrica 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. Neste capítulo, sempre que haja uma referência a condutividade medida ou condutividade elétrica medida, refere-se a condutividade elétrica aparente.

6.5.1. Campanha 1993

Infelizmente esta campanha é a que possui uma densidade de medições mais baixa, pelo que o método de interpolação entre os perfis apresenta um grau de confiança baixo (figura 6.4).

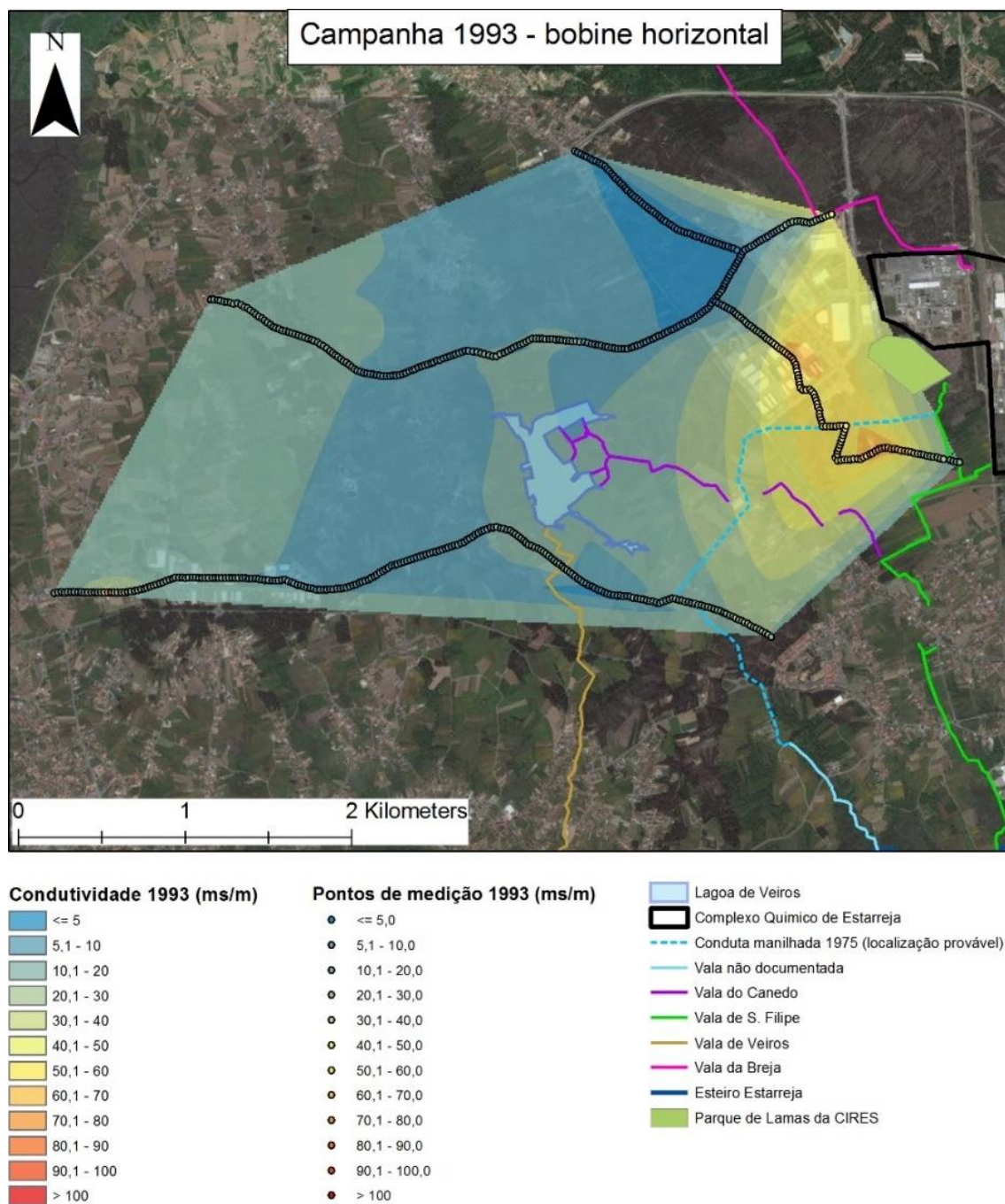


Figura 6.4 - Mapa de condutividade elétrica aparente 1993 (bobine horizontal)

Desde já é possível observar uma extensa pluma de contaminação localizada imediatamente a Oeste do CQE. No entanto é muito provável que esta pluma de contaminação seja provocada por

três focos distintos, localizados através de pontos de medição anómalos, como pode ser verificado na figura 6.4.

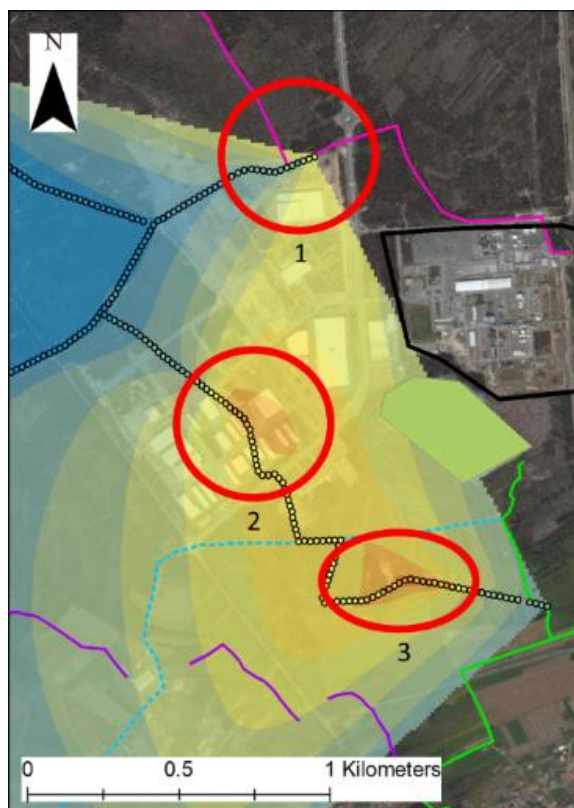


Figura 6.5 - Focos de contaminação junto ao CQE (1993 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 1: é definida por três pontos de medições cujo os valores de condutividade são superiores a 30 ms/m. Estes três pontos de medição localizam-se junto à vala da Breja, sendo muito provável que esta seja a fonte de contaminação, visto que a vala da Breja foi utilizada para despejar efluentes provenientes do CQE. É possível verificar que, com o aumento da distância da vala, as condutividades medidas diminuem gradualmente para valores inferiores a 20 ms/m;
- Zona contaminada 2: esta zona é caracterizada por vários pontos de medição cujas condutividades medidas são superiores a 60 ms/m. A fonte de contaminação, associada a estes valores de condutividade é, muito provavelmente, o parque de lamas da Cires;
- Zona contaminada 3: esta zona é caracterizada por apresentar vários pontos de medição cujas condutividades medidas são superiores a 70 ms/m. É muito provável que a fonte de contaminação associada a esta anomalia seja uma eventual rotura na conduta manilhada, tal como já foi verificado na análise dos dados da hidroquímica.

Para além dos pontos referenciados anteriormente, é possível verificar que as zonas 2 e 3 estão conectadas por pontos de medição cujas condutividades medidas são superiores a 50 ms/m, indicando que estamos perante uma pluma de contaminação regional, cujo foco é muito provavelmente o parque de lamas. Esta pluma de contaminação estende-se de forma gradual essencialmente na direção SW. No entanto, as zonas 2 e 3 destacam-se claramente por

apresentarem valores de condutividade relativamente superiores, tal como foi referido anteriormente.

Também é possível verificar que os pontos de medição localizados a Este da zona 3 apresentam condutividades cada vez menores apesar da aproximação a uma ramificação da vala de S. Filipe. As condutividades medidas nesta zona são inferiores a 20 ms/m, o que indica que esta ramificação da vala de S. Filipe parece não ser utilizada para o despejo de efluentes provenientes do CQE, sendo assim possível excluir esta vala como provável fonte de contaminação causadora das elevadas condutividades identificadas na zona 3.

Para além dos valores anómalos referenciados anteriormente, também é possível verificar pequenas variações nos valores das condutividades medidas em zonas mais distantes do CQE (figura 6.6).

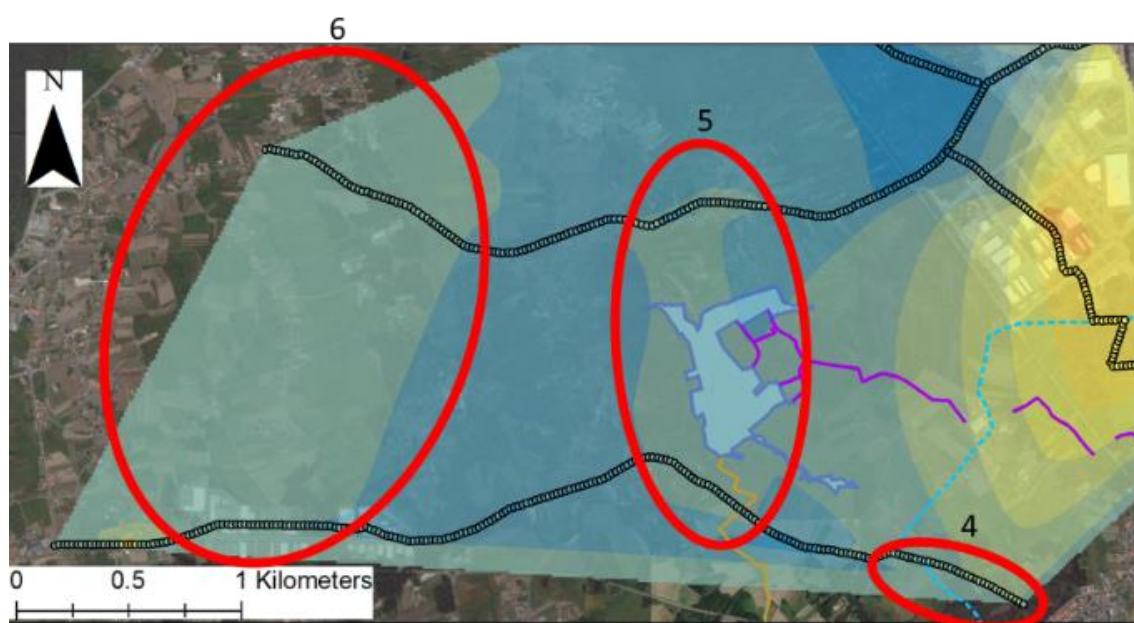


Figura 6.6 - Focos de contaminação zona Oeste (1993 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 4: nesta zona localizam-se alguns pontos de medição que apresentam valores de condutividade superiores a 20 ms/m. Apesar da proximidade da conduta manilhada, é muito improvável que esta seja a fonte de contaminação associada às elevadas condutividades medidas nesta zona, visto que os pontos em questão se localizam a Norte do traçado da conduta manilhada e a rede de fluxo nesta zona tem uma direção mais ou menos Sul. Assim sendo, é muito provável que as elevadas condutividades verificadas nesta zona se devam, tal como o método de interpolação dá a entender, ao alastramento gradual da pluma de contaminação com origem localizada próximo ao CQE;
- Zona 5: como se pode verificar, ao longo dos perfis com orientação Este-Oeste, os pontos de medição localizados imediatamente a Norte e a Sul da Lagoa de Veiros apresentam condutividades ligeiramente superiores (superiores a 10 ms/m) às apresentadas pelos pontos de medição adjacentes, que são inferiores a 10 ms/m. Apesar da variação dos valores de condutividade medidos ser pequena, esta parece estar associada à localização da Lagoa de Veiros. Apesar de não ser referido na bibliografia, é muito provável que a lagoa

de Veiros tenha servido de local de deposição de vários resíduos provenientes do CQE, o que explicaria a variação da condutividade medida relacionada com a proximidade da lagoa. No entanto, a ausência de pontos de medição junto à lagoa de Veiros não permite confirmar que esta seja um foco de contaminação;

- Zona 6: verifica-se também uma outra pequena variação das condutividades medidas nos perfis com orientação Oeste-Este. Os pontos de amostragem localizado a Este, apresentam condutividades inferiores a 10 ms/m; já os pontos de medição localizados a Oeste apresentam condutividades superiores a 10 ms/m. Esta variação da condutividade medida coincide com a passagem de terrenos florestais, onde se verifica condutividades inferiores a 10 ms/m, para terrenos agrícolas, onde as condutividades medidas são superiores a 10 ms/m. Este comportamento verifica-se claramente nos dois perfis com orientação Este-Oeste e está muito provavelmente associado a práticas agrícolas.

Quanto às medições efetuadas com as bobines na vertical (figura 6.7), verifica-se que os resultados obtidos são muito semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal. No entanto verificam-se algumas subtis diferenças nas zonas anteriormente mencionadas.

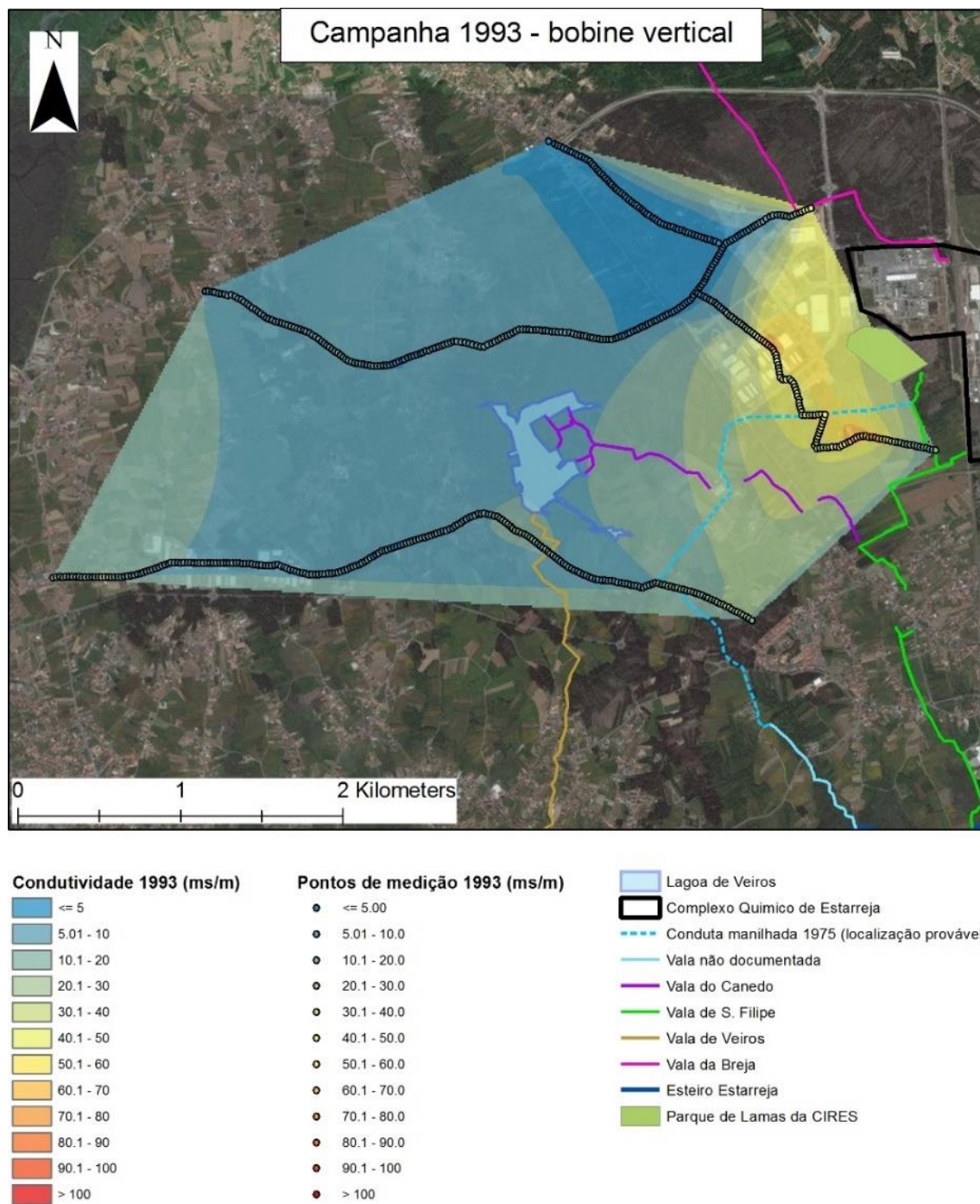


Figura 6.7 - Mapa de condutividade eléctrica aparente 1993 (bobine vertical)

- Zona contaminada 1: verifica-se que as medições efetuadas com a bobine na vertical (superiores a 40 ms/m) apresentam condutividades mais elevadas do que as medidas com as bobines na horizontal (entre 30 e 40 ms/m). Tal facto indica que este foco de contaminação é superficial, o que está de acordo com o que foi anteriormente concluído, sendo a vala da Breja o provável foco de contaminação nesta zona;

- Zona contaminada 2: verifica-se um comportamento semelhante ao observado na zona 1. Os valores de condutividade medidos com a bobine vertical são superiores aos medidos com as bobines na horizontal. Com a bobine na vertical verifica-se que há um conjunto de pontos que apresentam condutividades superiores a 70 ms/m;
- Zona contaminada 3: não se verifica diferenças assinaláveis entre os valores medidos com as bobines na vertical e na horizontal, no que diz respeito à magnitude dos valores medidos. No entanto, verifica-se que a anomalia apresenta dimensões menores para as medições realizadas com as bobines na vertical. Assim é possível concluir que a pluma de contaminação apresenta maior extensão em profundidade. Esta conclusão está de acordo com a associação de uma eventual rotura na conduta manilhada como principal fonte de contaminação nesta zona, visto que a conduta se encontra soterrada;
- Zona contaminada 4: os valores de condutividade medidos nesta zona com a bobine na vertical são muito semelhantes aos medidos com a bobine na horizontal;
- Zona contaminada 5: o comportamento verificado na análise dos dados medidos com as bobines na horizontal, apenas se observa na zona Sul da Lagoa de Veiros e com uma expressão muito menor, ou seja, o número de pontos medidos com as bobines na vertical cujas condutividades são superiores a 10 ms/m é muito menor ao número de pontos medidos com as bobines na horizontal. Sendo assim possível concluir que se trata de um comportamento que apresenta maior expressão em profundidade;
- Zona contaminada 6: a alternância de pontos de medição que apresentam condutividades superiores a 10 ms/m para valores de condutividade inferiores a 10 ms/m, acontece muito mais a Oeste do que o observado para as medições realizadas com as bobines na horizontal. Sendo assim possível concluir que se trata de um comportamento que apresenta maior expressão em profundidade.

6.5.2. Campanha 2001

Apesar de abranger uma área menor que a campanha anterior, a campanha de 2001 (figura 6.8) apresenta um maior número de medições, pelo que a densidade de amostragem é muito maior, apresentando assim também um grau de confiança maior no processo de interpolação.

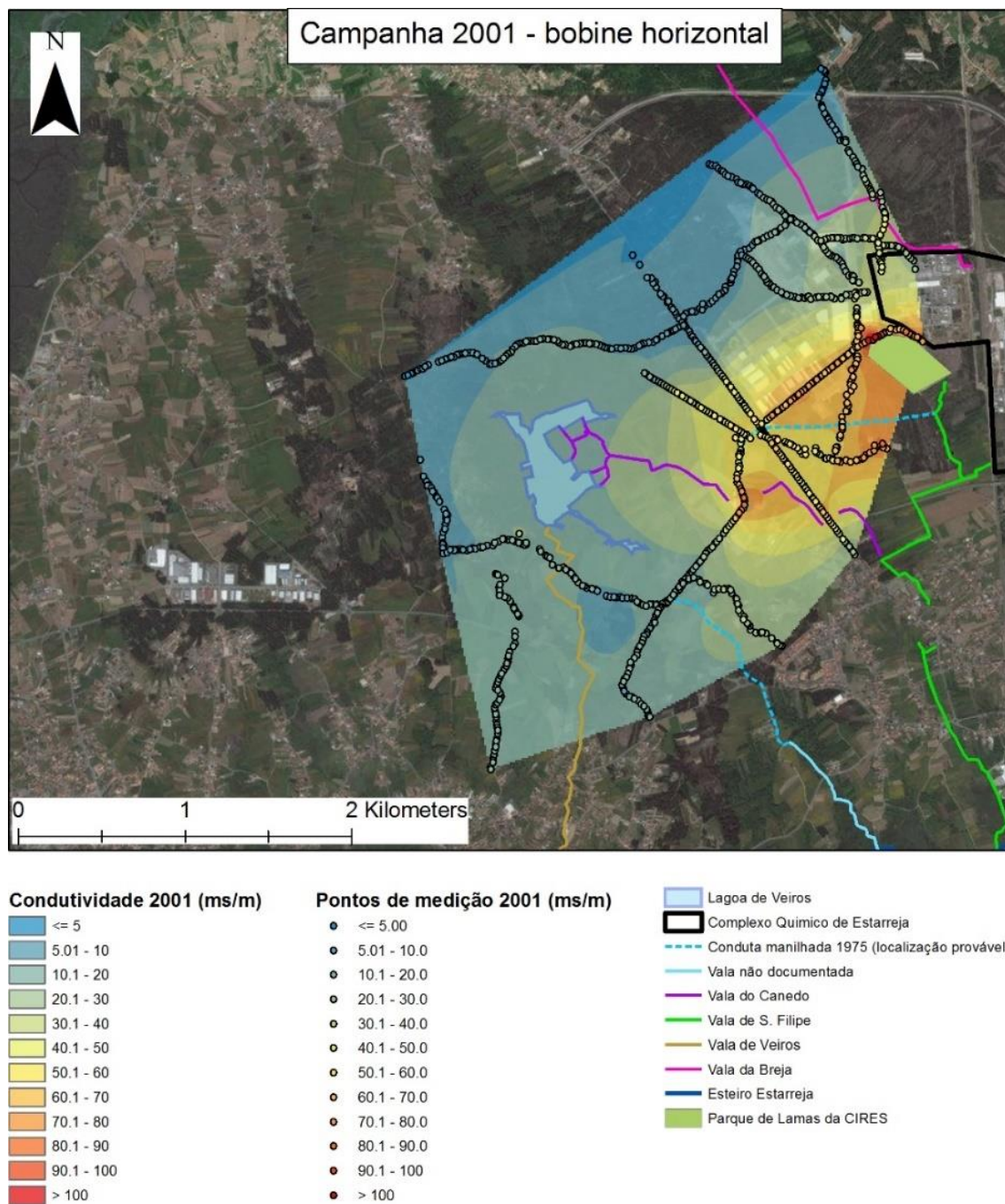


Figura 6.8 - Mapa de condutividade elétrica aparente 2001 (bobine horizontal)

Nesta campanha é observada novamente uma grande pluma de contaminação localizada a Oeste do CQE e que se estende preferencialmente na direção SW. No entanto, como foi verificado na campanha anterior, esta pluma de contaminação apresenta distintos focos de contaminação associados (figura 6.9).

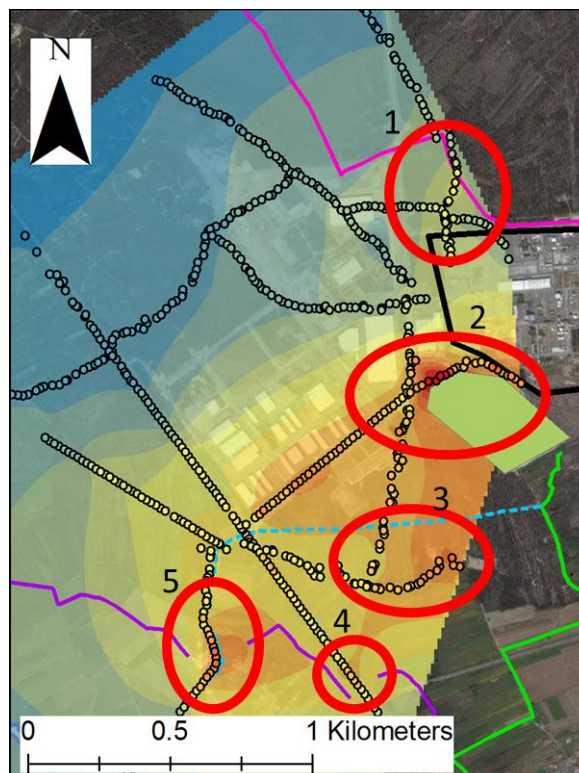


Figura 6.9 - Focos de contaminação junto ao CQE (2001 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 1: localizada numa zona quase coincidente com a “zona 1” identificada na campanha de 1993, alguns pontos de medição, localizados muito próximos à vala da Breja, apresentam condutividades superiores a 30 ms/m, ou seja, valores muito semelhantes aos observados em 1993;
- Zona contaminada 2: caracterizada por apresentar pontos de medição onde se registam valores de condutividade superiores a 100 ms/m. Estes pontos localizam-se muito próximos ao parque de lamas da Cires, sendo este o provável foco de contaminação;
- Zona contaminada 3: zona que também foi identificada na campanha anterior e que está muito provavelmente associada a uma eventual rotura na conduta manilhada. Esta zona apresenta vários pontos de medição com condutividades são superiores a 70 ms/m, ou seja, valores muito semelhantes aos observados em 1993.
- Zona contaminada 4: pequena anomalia observada, cujos valores de condutividade medidos são superiores a 50 ms/m. A localização destes pontos coincide com a localização da vala do Canedo, sendo assim possível concluir que esta pode agir como foco de contaminação.
- Zona contaminada 5: localizada no cruzamento entre o traçado da conduta manilhada e a vala do Canedo. Esta zona foi anteriormente identificada na análise dos dados da hidroquímica no capítulo 5, onde se concluiu que muito provavelmente existe uma rotura na conduta manilhada. Os pontos de medição localizados nesta zona, apresentam valores de condutividade que variam entre 70 e 90 ms/m. Devido ao facto de os valores observados nesta zona serem muito mais elevados aos observados na zona 4, conclui-se que estamos perante um novo foco de contaminação distinto do identificado na zona 4. Assim, é muito

provável que a existência de uma rotura na conduta manilhada seja real, o que provoca uma subida dos valores de condutividade nesta zona em relação aos medidos na zona 4.

Quanto às pequenas variações dos valores de condutividade observados na campanha anterior, estas voltam a ser observados (figura 6.10).

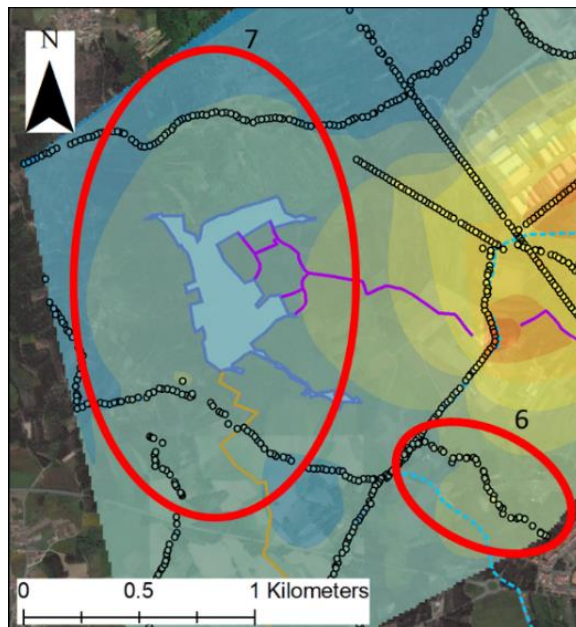


Figura 6.10 - Focos de contaminação zona Oeste (2001 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 6: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades são superiores a 20 ms/m, ou seja, valores muito semelhantes aos observados na campanha anterior. No entanto, a identificação de um novo foco de contaminação, no ponto anterior, poderá explicar os elevados valores de condutividade nesta zona;
- Zona contaminada 7: observa-se novamente que os pontos de medição localizados a Norte e a Sul da Lagoa de Veiros apresentam condutividades ligeiramente superiores às observadas nos pontos de medição adjacentes. Os valores de condutividade medidos variam entre 10 e 20 ms/m, ou seja, valores muito semelhantes aos observados na campanha anterior. No entanto, observa-se que a extensão da zona caracterizada por apresentar valores de condutividade superiores a 10 ms/m aumentou em relação à campanha anterior.

As medições efetuadas com as bobines na vertical (figura 6.11) apresentam resultados muito semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal. No entanto verificam-se algumas subtis diferenças nas zonas anteriormente mencionadas.

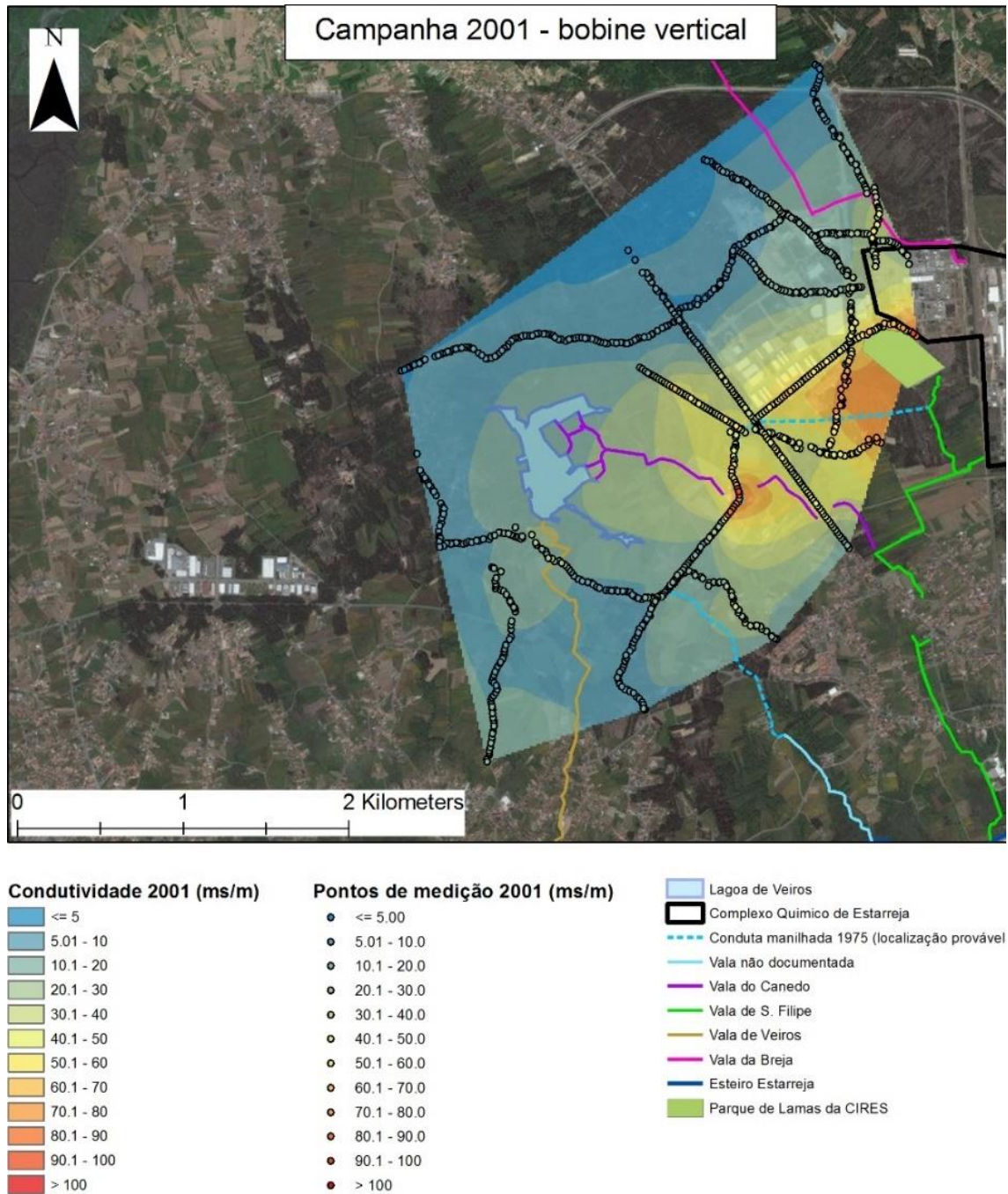


Figura 6.11 - Mapa de condutividade elétrica aparente 2001 (bobine vertical)

- Zona contaminada 1: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas são superiores a 40 ms/m, ou seja, valores superiores aos medidos com as bobines na horizontal, o que indica que o foco de contaminação é superficial, o que está de acordo com o facto de a fonte de contaminação ser muito provavelmente a vala da Breja;

- Zona contaminada 2: os valores de condutividade medidos com as bobines na vertical variam entre 60 e 80 ms/m, ou seja, valores muito inferiores aos medidos com as bobines na horizontal, o que indica que a pluma de contaminação apresenta maior expressão em profundidade. Este foco de contaminação está muito provavelmente associado ao parque de lamas da Cires. Apesar de não se conhecer as dimensões em profundidade dos resíduos depositados, é muito provável que estes estejam depositados alguns metros abaixo da cota do terreno, o que justificaria a medição de condutividades mais elevadas em profundidade;
- Zona contaminada 3: apesar dos valores de condutividade serem semelhantes aos medidos com as bobines na horizontal, verifica-se que a pluma de contaminação apresenta maiores dimensões em profundidade, o que está de acordo com a localização da provável fonte de contaminação: uma eventual rotura na conduta manilhada;
- Zona contaminada 4: zona caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 30 e 50 ms/m, ou seja, valores inferiores aos medidos com as bobines na horizontal. O facto da vala do Canedo ser manilhada, para que esta possa atravessar a estrada, justifica o facto de as condutividades medidas com as bobines na horizontal serem superiores às medidas com as bobines na vertical;
- Zona contaminada 5: zona caracterizada por apresentar um grande número de pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 70 e 90 ms/m, ou seja, valores muito semelhantes aos medidos com as bobines na horizontal;
- Zona contaminada 6: zona caracterizada por apresentar pontos de amostragem cujas condutividades medidas variam entre 20 e 30 ms/m. Novamente valores muito semelhantes aos medidos com as bobines na horizontal. No entanto, a extensão da anomalia apresenta dimensões menores nos dados obtidos com as bobines na vertical, sendo possível concluir que a pluma de contaminação apresenta maior expressão em profundidade;
- Zona contaminada 7: a pequena variação dos valores de condutividade verificados nas medições efetuadas com as bobines na horizontal, também é observada nas medições efetuadas com as bobines na vertical, porém a anomalia apresenta dimensões inferiores. Por outro lado, verifica-se que, para as medições efetuadas com as bobines na vertical, há um grupo de pontos de medição que apresentam valores de condutividade superiores a 20 ms/m, indicando assim uma fonte de contaminação mais superficial, muito provavelmente relacionada com a vala de Veiros.

6.5.3. Campanha 2006

Esta campanha foi realizada no âmbito de uma tese de mestrado e apresenta uma densidade de medições bastante elevada. Para além disso, esta campanha foi realizada no Verão, pelo que foi possível realizar medições na lagoa de Veiros, pois nesta altura do ano esta encontra-se praticamente seca (figura 6.12).

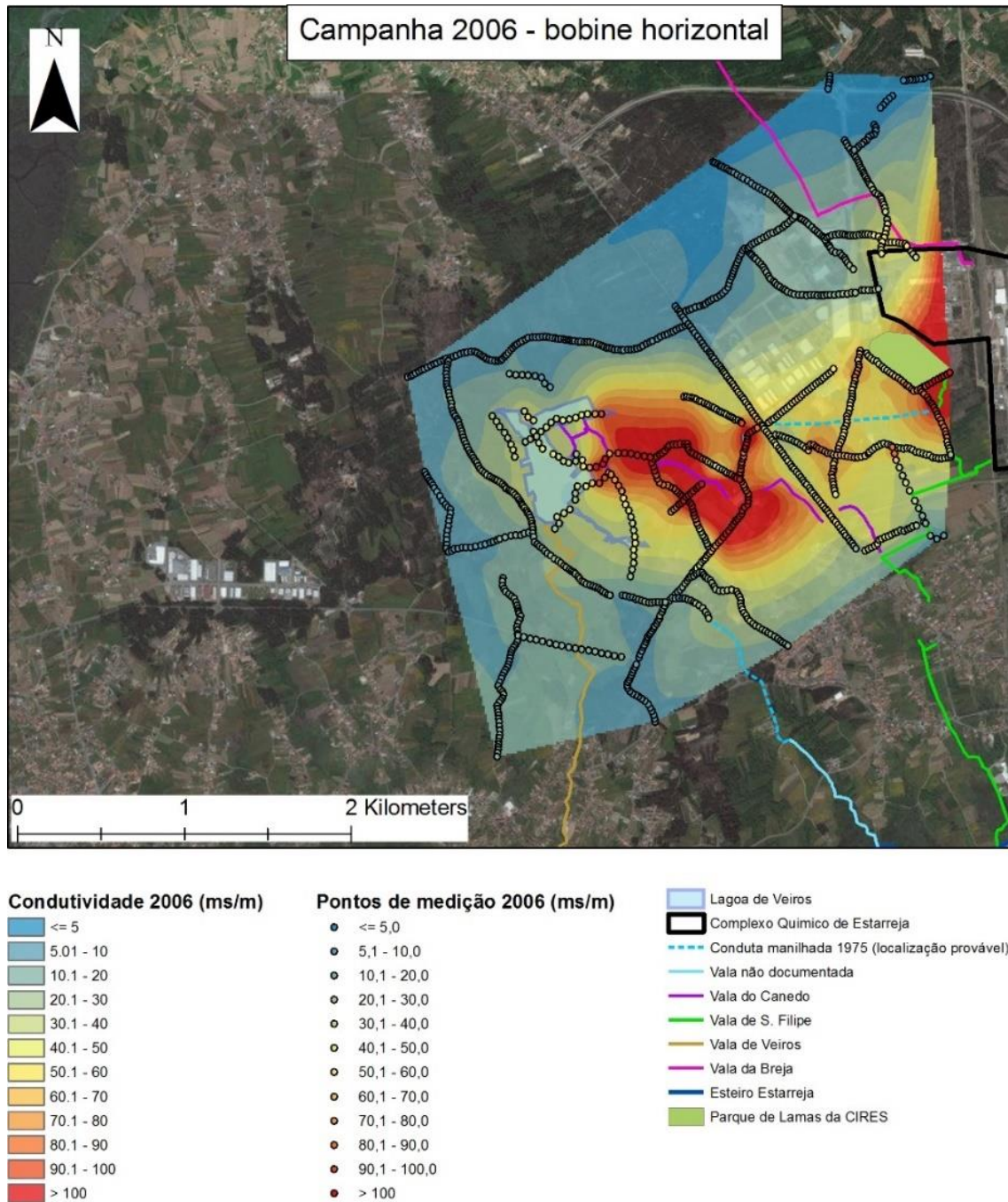


Figura 6.12 - Mapa de condutividade eléctrica aparente 2006 (bobine horizontal)

Desde já, observa-se duas extensas plumas de contaminação que não parecem apresentar relação entre si. Uma pluma de contaminação, localizada a Oeste do CQE, já anteriormente identificada nas campanhas anteriores. A outra pluma de contaminação, localizada a Este da lagoa de Veiros, apesar de já ter sido observada na campanha anterior, esta não apresentava as dimensões observadas nesta campanha. Tal facto poderá estar também associado à realização de medições ao longo da vala do Canedo até à lagoa de Veiros, zona que não foi estudada nas campanhas anteriores. De

seguida, apresentam-se a descrição detalhada das plumas de contaminação e das eventuais fontes de contaminação associadas (figura 6.13 e 6.14).

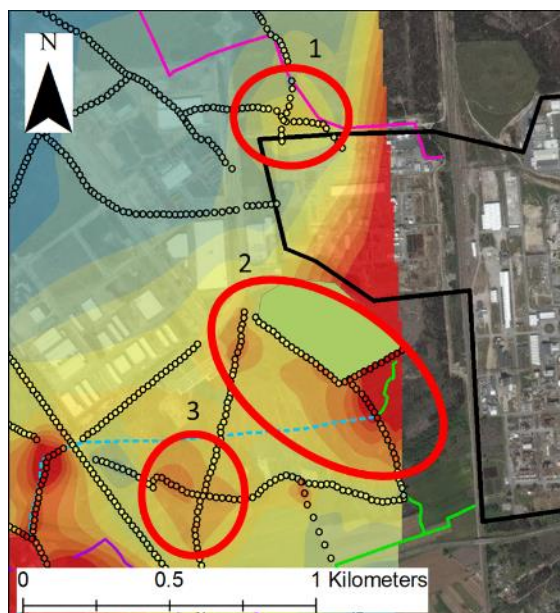


Figura 6.13 - Focos de contaminação junto ao CQE (2006 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 1: esta zona é caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 40 e 60 ms/m, valores relativamente superiores aos medidos na campanha anterior na mesma zona. Tal como já foi discutido anteriormente, as elevadas condutividades medidas nesta zona devem-se à extrema proximidade da vala da Breja e ao seu uso para o despejo de efluentes industriais;
- Zona contaminada 2: novamente uma zona já anteriormente identificada, claramente associada ao parque de lamas da Cires, porém os pontos de medição efetuados nesta campanha localizam-se essencialmente na extremidade Sul e no flanco SW do parque de lamas. Os valores de condutividade medidos nesta zona variam entre 70 e 282 ms/m, valores muito superiores aos medidos na campanha anterior. É possível verificar que os valores de condutividade decrescem com o aumento da distância ao parque de lamas e também que, algumas medições realizadas junto à vala de S. Filipe apresentam condutividades relativamente inferiores às medições efetuadas junto ao parque de lamas. Sendo assim possível concluir que este é a fonte de contaminação responsável pelas elevadas condutividades medidas nesta zona;
- Zona contaminada 3: é a primeira vez que se registam elevadas condutividades nesta zona, no entanto é muito provável que esta anomalia esteja relacionada com uma outra anomalia já identificada anteriormente, localizada anteriormente um pouco mais a Este. As condutividades medidas nesta zona variam entre 60 e 85 ms/m, valores semelhantes aos medidos na zona 3 da campanha anterior. Tal como foi discutido anteriormente, é muito provável que as elevadas condutividades observadas nesta zona se devam a uma eventual rotura na conduta manilhada;

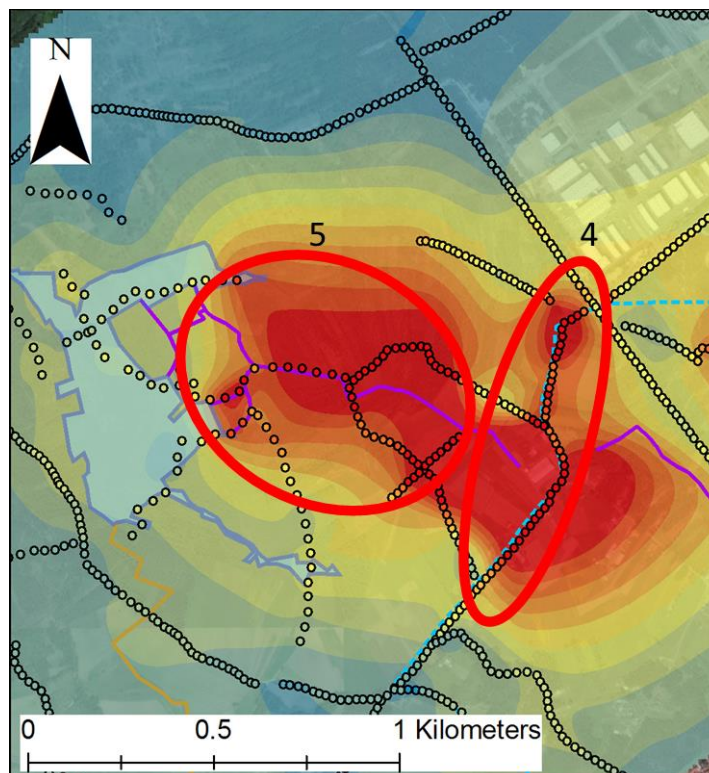


Figura 6.14 - Focos de contaminação zona Oeste (2006 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 4: esta zona apresenta vários pontos de medição localizados ao longo do traçado da conduta manilhada, cujos valores de condutividade medidos variam entre 80 e 210 ms/m, valores muito superiores aos registados na campanha anterior na mesma zona. Tal como foi discutido anteriormente, os elevados valores de condutividade medidos nesta zona, devem-se muito provavelmente a uma eventual rotura na conduta manilhada, cuja pluma de contaminação associada parece estar a alastrar-se nas direções Sul e Oeste, em direção à lagoa de Veiros. Este comportamento já tinha sido observado na análise dos dados da hidroquímica, no capítulo 5;
- Zona contaminada 5: esta zona está intimamente relacionada com a zona referida anteriormente, visto que os valores elevados de condutividade presentes nesta zona, que variam entre 80 e 150 ms/m, estão muito provavelmente associadas ao alastramento da pluma de contaminação provocada por uma eventual rotura da conduta manilhada mencionada no ponto anterior. Este alastramento da pluma de contaminação é impulsionado pela vala do Canedo que faz a ligação à lagoa da Veiros. Porém, é possível verificar que os valores de condutividade baixam drasticamente na lagoa de Veiros. Devido à dimensão da anomalia localizada nesta zona, a hipótese de deposição de outros resíduos industriais, também é plausível;

Através das medições efetuadas com as bobines na vertical (figura 6.15), é possível identificar as duas plumas de contaminação observadas anteriormente: uma localizada a Oeste do CQE e a outra localizada junto ao cruzamento entre o traçado da conduta manilhada e a vala do Canedo. No entanto, ao contrário do observado na análise das medições efetuadas com as bobines na horizontal, verifica-se que as duas plumas se apresentam interligadas através do traçado da conduta manilhada e da vala do Canedo.

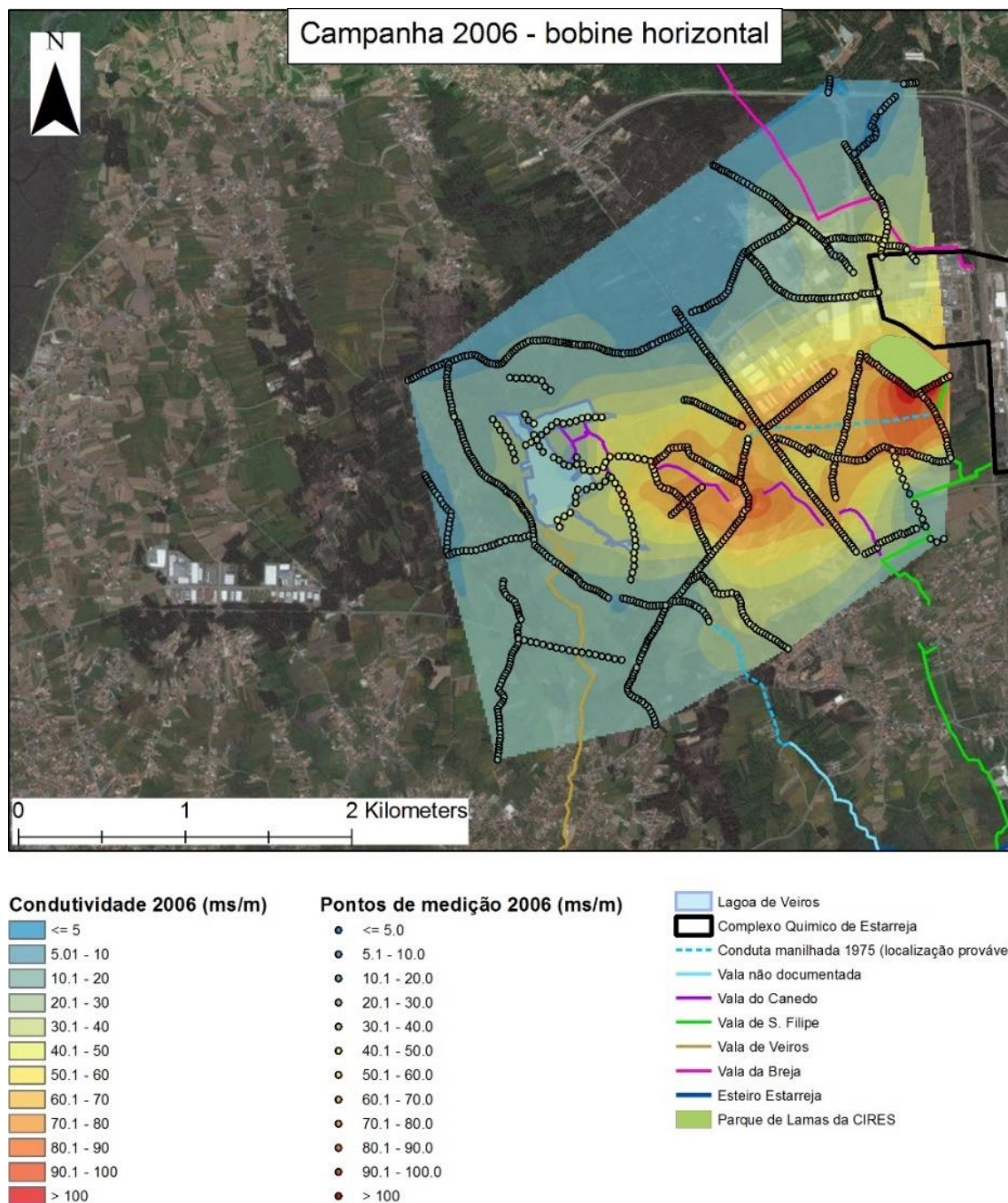


Figura 6.15 - Mapa de condutividade elétrica aparente 2006 (bobine vertical)

- Zona contaminada 1: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 35 e 52 ms/m, valores mais ou menos semelhantes aos medidos com as bobines na horizontal;
- Zona contaminada 2: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 80 e 140 ms/m, valores inferiores aos medidos com as bobines na

horizontal, o que indica que a pluma de contaminação tem maior expressão em profundidade. Tal facto poderá estar relacionado com as dimensões em profundidade do parque de lamas da Cires, cujos resíduos poderão estar depositados a cotas inferiores à cota do terreno;

- Zona contaminada 3: não se verifica valores de condutividade muito elevados no exato local identificado anteriormente. Ao invés, observa-se uma anomalia localizada um pouco mais a Este da zona assinalada anteriormente, que coincide com a “zona 3” identificada na campanha anterior. Aí os valores de condutividade variam entre 60 e 84 ms/m, valores muito semelhantes aos medidos na campanha anterior. Porém, fica a dúvida sobre a eventual fonte de contaminação, que poderá ser uma rotura na conduta manilhada ou o alastramento da pluma de contaminação provocado pelo parque de lamas da Cires;
- Zona contaminada 4: apresenta um grupo de pontos de medição com condutividades que variam entre 70 e 90 ms/m, valores inferiores aos medidos com as bobines na horizontal, o que indica que a pluma de contaminação tem maior expressão em profundidade. Isto está de acordo com a associação desta pluma de contaminação a uma eventual rotura na conduta manilhada;
- Zona contaminada 5: apresenta pontos de medição cujos valores de condutividade variam entre 60 e 114 ms/m, valores inferiores aos medidos com as bobines na horizontal. No entanto verifica-se que dois pontos de medição, que apresentam condutividades de 108 e 114 ms/m, se localizam muito próximos da vala do Canedo, o que poderá indicar que esta funciona como fonte de contaminação. No entanto, é possível concluir que a pluma de contaminação se alastra com maior expressão em profundidade, visto que os valores medidos com as bobines na horizontal nesta zona são superiores aos medidos com as bobines na vertical;

6.5.4. Campanha 2016 (fevereiro)

Esta campanha foi realizada a seguir a um período de pluviosidade intensa o que fez com que não tenha sido possível realizar medições em algumas zonas devido a estas estarem alagadas, em especial na zona da lagoa de Veiros. Em contrapartida, houve um aumento da área abrangida pelas medições, principalmente na zona Sul (figura 6.16).

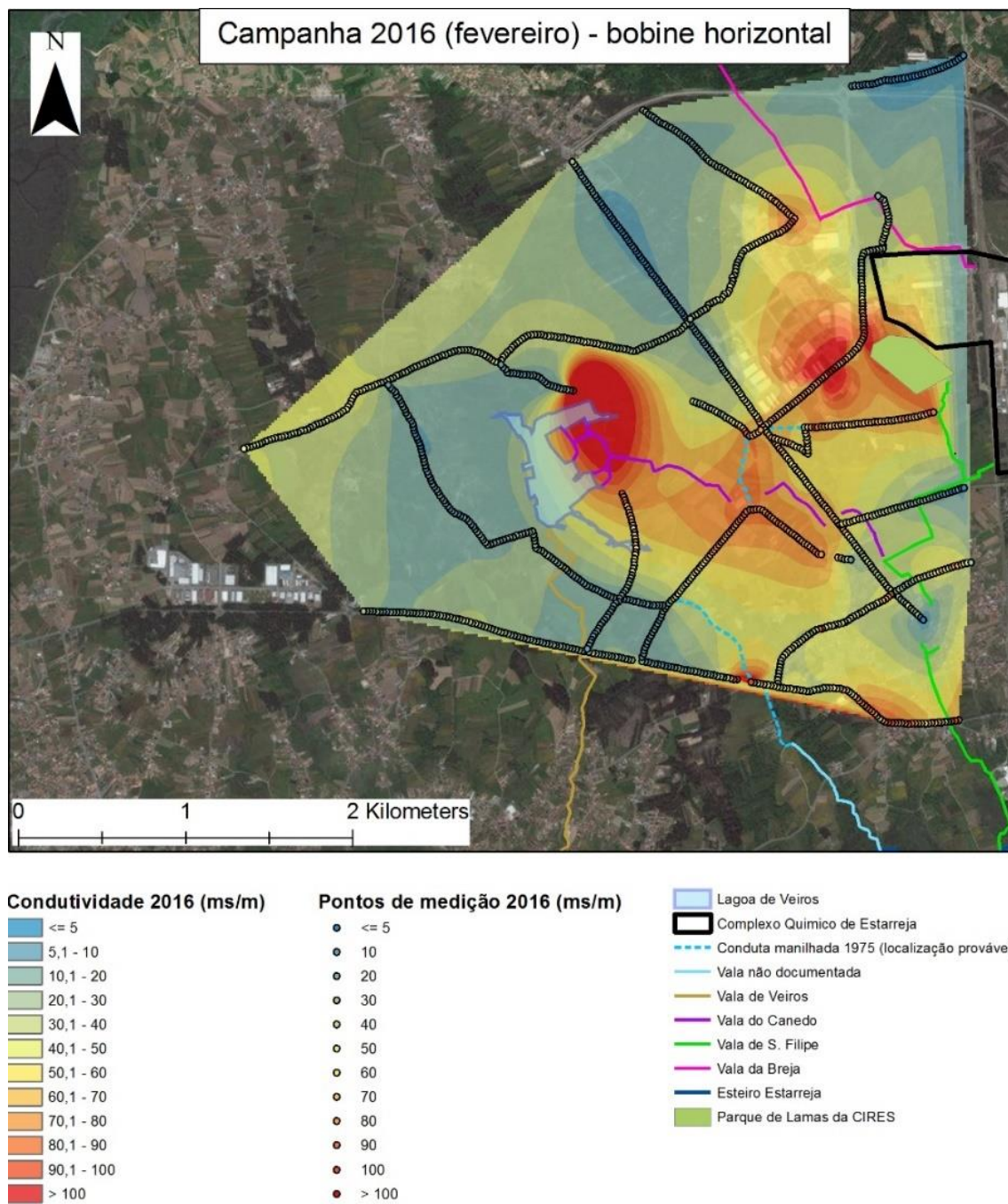


Figura 6.16 - Mapa de condutividade elétrica aparente fevereiro de 2016 (bobine horizontal)

Tal como acontece nas campanhas anteriormente analisadas, observa-se duas extensas plumas de contaminação, uma localizada a Oeste do CQE e a outra localizada a Este da lagoa de Veiros. De forma semelhante ao observado nos dados recolhidos com as bobines na vertical, na campanha anterior, verifica-se que as duas plumas de contaminação estão interligadas através do traçado da conduta manilhada. Tal como acontece nas campanhas anteriores, estas anomalias estão muito provavelmente associadas a diferentes focos de contaminação (figura 6.17 e 6.18).

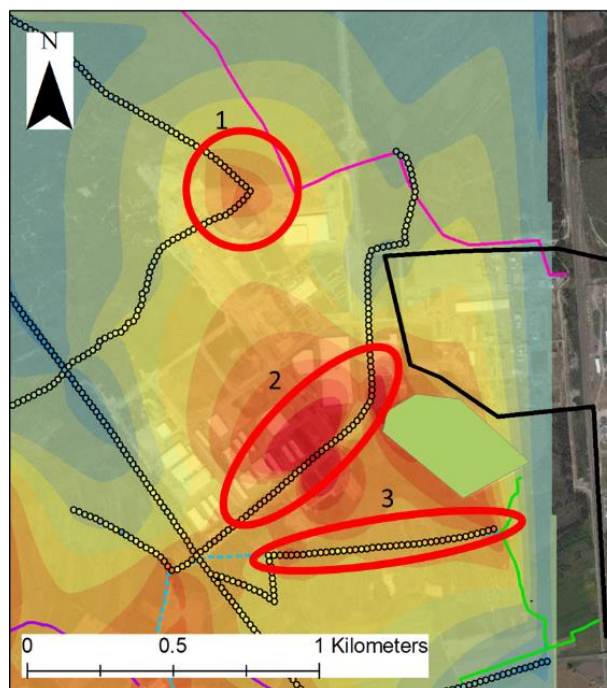


Figura 6.17 - Focos de contaminação junto ao CQE (fevereiro de 2016 – bobine horizontal)

- Zona Contaminada 1: caracterizada por apresentar pontos de medição cujos valores de condutividade medidos variam entre 60 e 80 ms/m. Esta anomalia localiza-se um pouco mais a Oeste do que a identificada nas campanhas de 2001 e 2006, porém a sua localização coincide com a localização da anomalia observada na campanha de 1993. As elevadas condutividades nesta zona estão muito provavelmente associadas à vala da Breja, isto apesar de as medições realizadas um pouco mais a Oeste, que atravessam a vala, apresentarem valores de condutividade relativamente mais baixos, muito provavelmente devido ao aumento da distância do CQE, mas mesmo assim indicadores de contaminação;
- Zona contaminada 2: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas são superiores a 140 ms/m. Os valores de condutividade elevados medidos nesta zona devem-se muito provavelmente à extrema proximidade do parque de lamas da Cires;
- Zona contaminada 3: os pontos de medição efetuados, que se distribuem ao longo do traçado da conduta manilhada, apresentam condutividades que variam entre 60 e 95 ms/m, valores semelhantes aos medidos na campanha anterior. As elevadas condutividades verificadas nesta zona, estão muito provavelmente associados ao traçado da conduta manilhada, visto que os valores de condutividade diminuem consideravelmente com o aumento da distância à provável localização da conduta;

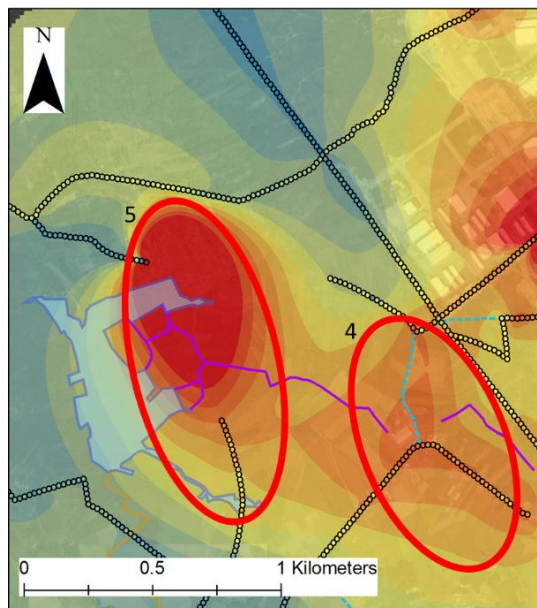


Figura 6.18 - Focos de contaminação zona Oeste (fevereiro de 2016 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 4: caracterizada por apresentar valores de condutividade que variam entre 60 e 97 ms/m, valores inferiores aos medidos na campanha anterior na mesma zona. Tal como foi observado anteriormente, é muito provável que os elevados valores de condutividade medidos nesta zona estejam associados a uma eventual rotura na conduta manilhada. A ausência de pontos de medição ao longo do traçado da conduta manilhada poderá justificar o facto dos valores de condutividade medidos nesta campanha serem relativamente inferiores aos medidos na campanha anterior na mesma zona:
- Zona contaminada 5: apesar de terem sido efetuadas poucas medições nesta zona, os valores de condutividade medidos, que variam entre 80 e 240 ms/m, parecem estar associados à vala do Canedo e à lagoa de Veiros, tal como foi observado na campanha anterior.

Alguns valores anómalos foram medidos no perfil localizado a Sul, cuja direção é Este-Oeste, porém é muito provável que estas medições anómalas se devam a fontes de ruído, tais como poste de eletricidade e extensos rails metálicos localizados ao longo da estrada.

Nas medições efetuadas com a bobine na vertical (figura 6.19), observa-se que as duas plumas de contaminação identificadas anteriormente são novamente observadas. No entanto, observa-se que a pluma de contaminação localizada no cruzamento entre o traçado da conduta manilhada e a vala do Canedo, apresenta uma extensão na direção Sul muito mais acentuada do que o observado na análise dos dados recolhidos com as bobines na horizontal.

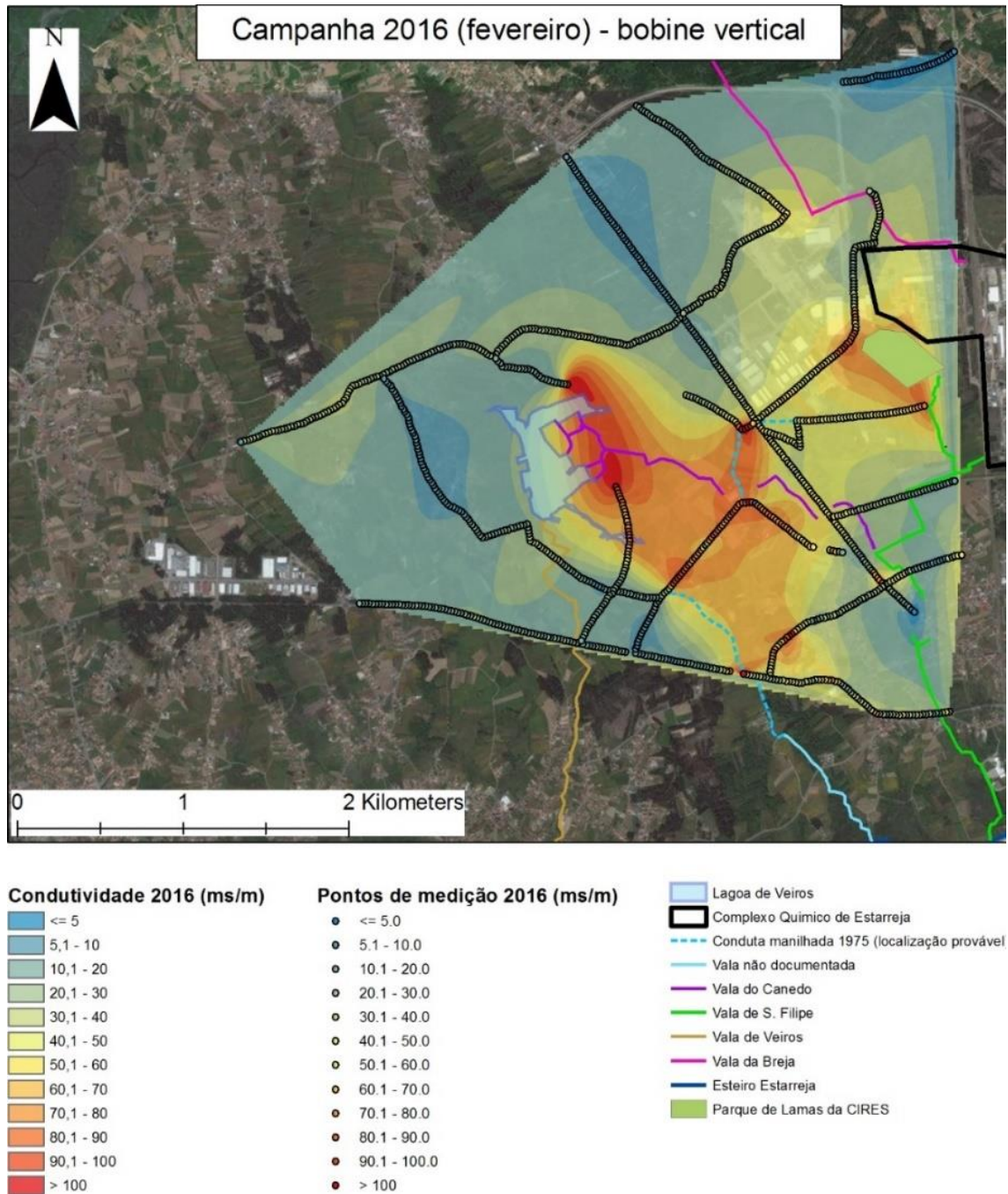


Figura 6.19 - Mapa de condutividade elétrica aparente fevereiro de 2016 (bobine vertical)

- Zona contaminada 1: caracterizada por apresentar condutividades cujos valores variam entre 50 e 60 ms/m, valores inferiores aos medidos com as bobines na horizontal. Este facto poderá ser justificado devido à considerável distância da provável fonte de contaminação: a vala da Breja; é muito provável que, com o aumento da distância à fonte de contaminação, a pluma de contaminação se propague com maior intensidade em profundidade, isto devido à lixiviação e infiltração dos contaminantes;

- Zona contaminada 2: caracterizada por apresentar valores de condutividade que variam entre 70 e 100 ms/m, valores inferiores aos medidos com as bobines na horizontal. Como já foi referido anteriormente, este comportamento está muito provavelmente relacionado com as dimensões em profundidade do parque de lamas da Cires, cujos resíduos poderão estar depositados em cotas inferiores à cota do terreno;
- Zona contaminada 3: caracterizada por apresentar valores de condutividade que variam entre 40 e 90 ms/m, novamente valores inferiores aos medidos com as bobines na horizontal. Como já foi referido, este comportamento poderá estar associado ao facto de a conduta se encontrar soterrada;
- Zona contaminada 4: a anomalia medida com as bobines na vertical apresenta uma geometria ligeiramente distinta da anomalia identificada nos dados recolhidos com as bobines na horizontal. Verificando-se que a pluma de contaminação se estende ao longo do traçado da conduta manilhada e que os valores da condutividade diminuem consideravelmente depois de o perfil realizado não coincidir com o traçado da conduta manilhada (figura 6.20). Para além disso, os valores de condutividade medidos com a bobine na vertical, que variam entre 80 e 130 ms/m, são superiores aos medidos com as bobines na horizontal.

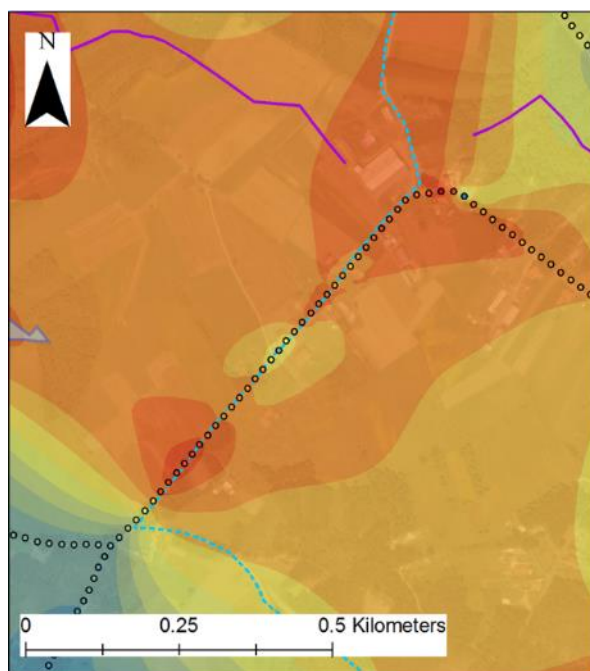


Figura 6.20 - Pormenor conduta manilhada (fevereiro de 2016 – bobine vertical)

- Zona contaminada 5: de uma forma similar ao que acontece na zona anteriormente analisada, verifica-se que a pluma de contaminação, identificada através da recolha dos dados com as bobines na vertical, se estende consideravelmente para Sul. Os valores recolhidos com as bobines na vertical, variam entre 60 e 125 ms/m.

6.5.5. Campanha 2016 (setembro)

Campanha realizada no fim do Verão, altura em que o nível freático estava em baixo e a lagoa de Veiros sem água. O objetivo desta campanha foi, não só continuar o estudo da evolução da pluma

de contaminação, mas também estudar o efeito da variação sazonal na geometria da pluma de contaminação. Para tal, tentou-se realizar os mesmos perfis realizados na campanha anterior, acrescentando-se alguns perfis em zonas identificadas através da análise dos dados da hidroquímica, que ainda não tinham sido alvo de recolha de dados com o equipamento EM-34 (figura 6.21).

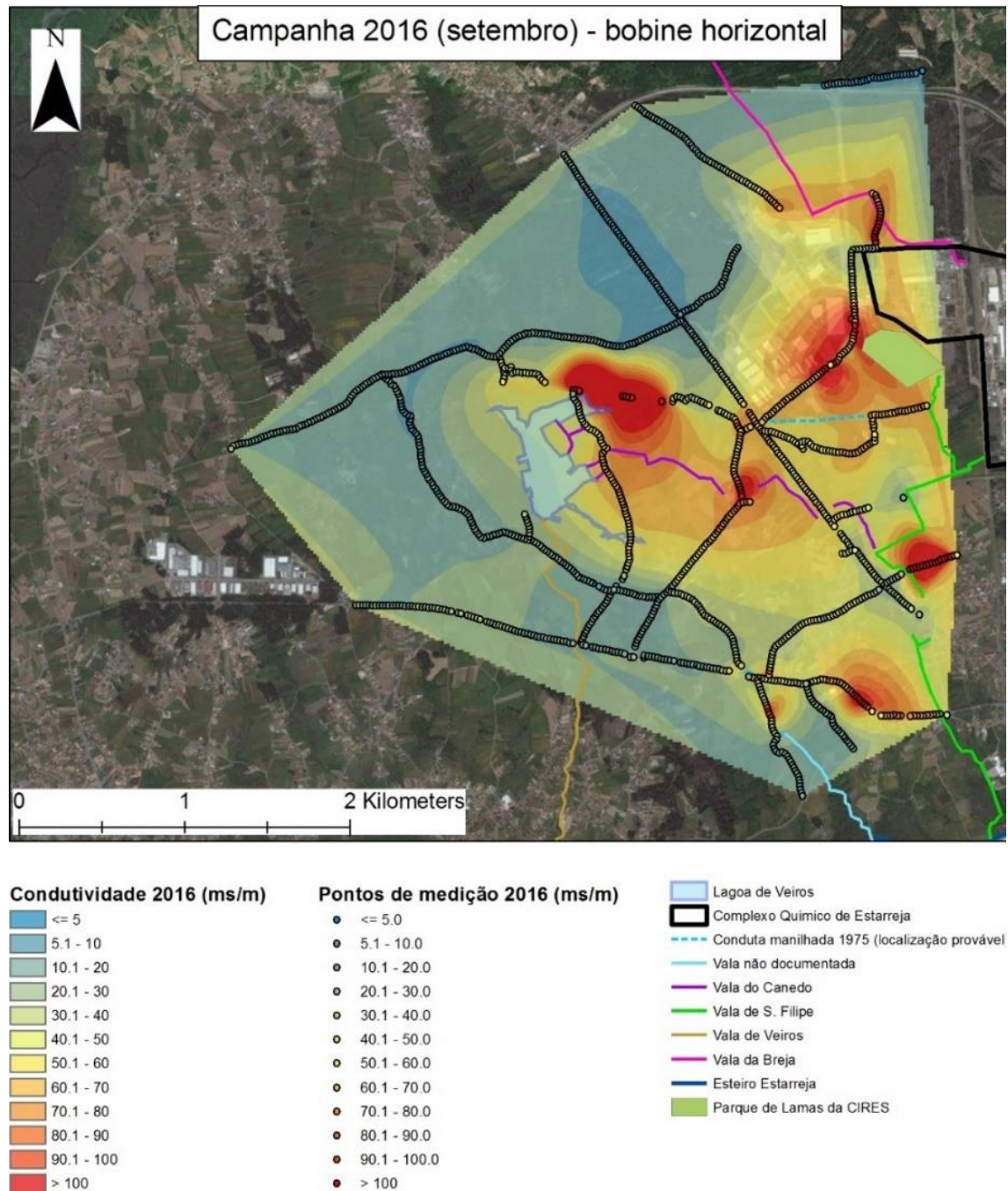


Figura 6.21 - Mapa de condutividade elétrica aparente setembro de 2016 (bobine horizontal)

Como era de esperar, os resultados obtidos são muito semelhantes aos obtidos na campanha anterior, visto que o intervalo temporal entre as campanhas foi de apenas 8 meses. Os focos de contaminação observados estão assinalados na figura 6.22, 6.23 e 6.24.

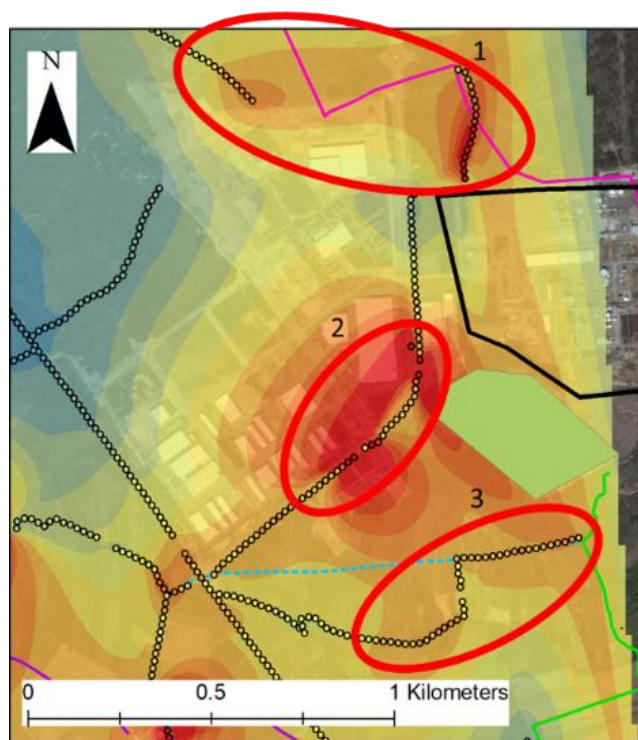


Figura 6.22 - Focos de contaminação junto ao CQE (setembro de 2016 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 1: associada claramente à vala da Breja, esta zona apresenta valores de condutividade que variam entre 70 e 130 ms/m, valores muito mais elevados do que os medidos na campanha anterior. A variação verificada nesta zona entre as duas campanhas realizada em 2016, poderá indicar uma eventual descarga realizada na vala da Breja, visto que a variação dos valores medidos é muito grande;
- Zona contaminada 2: associada ao parque de lamas da Cires, esta zona apresenta valores de condutividade que variam entre 90 e 280 ms/m, valores muito semelhantes aos medidos na campanha anterior:
- Zona contaminada 3: as elevadas condutividades medidas nesta zona, que variam entre 60 e 80 ms/m, podem estar associadas a duas fontes de contaminação distintas: uma eventual rotura na conduta manilhada (hipótese apoiada pelos dados recolhidos pela hidroquímica) e o parque de lamas da Cires;

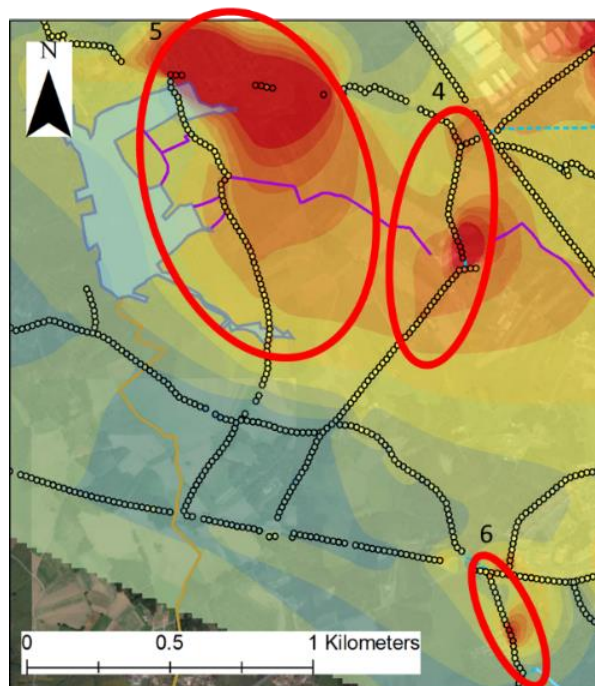


Figura 6.23 - Focos de contaminação zona Oeste (setembro de 2016 – bobine horizontal)

- Zona contaminada 4: caracterizada por apresentar pontos de medição cujos valores de condutividade variam entre 65 e 265 ms/m, valores mais ou menos semelhantes aos medidos na campanha anterior. No entanto, verifica-se que o número de pontos de medição cujas condutividades são superiores a 100 ms/m, é muito superior na campanha anterior, sendo assim possível concluir que a pluma de contaminação se dispersou ligeiramente em relação à campanha anterior;
- Zona contaminada 5: caracterizada por apresentar condutividades cujos valores variam entre 60 e 245 ms/m, esta zona não apresenta grandes diferenças em relação à campanha anterior;
- Zona contaminada 6: zona que não foi considerada em nenhuma das campanhas anteriores. Verifica-se que os valores de condutividade variam entre 50 e 155 ms/m e que estes diminuem drasticamente quando os pontos de medição não coincidem com o traçado da conduta manilhada (figura 6.24), sendo muito provável que esta seja a origem dos elevados valores de condutividade medidos nesta zona.

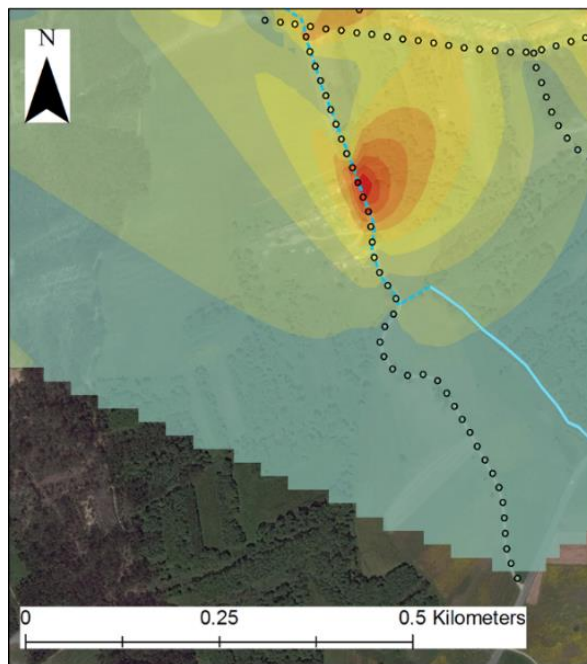


Figura 6.24 - Pormenor conduta manilhada (setembro de 2016 – bobine horizontal)

Para além das zonas referidas anteriormente, observa-se duas zonas que apresentam valores anómalos, cujos perfis localizam-se na zona SE de estudo. Estes valores devem-se ao facto de haver muitas fontes de ruído, visto que é uma zona povoada onde foram observados vários portões, grades e principalmente carros estacionados que acabam por influenciar as medições.

Os resultados obtidos com as bobines na vertical (figura 6.25) são muito semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal, com exceção da zona Este da lagoa de Veiros, onde a pluma de contaminação apresenta uma maior expressão nos dados obtidos com as bobines na vertical. De seguida apresenta-se a análise dos vários focos de contaminação.

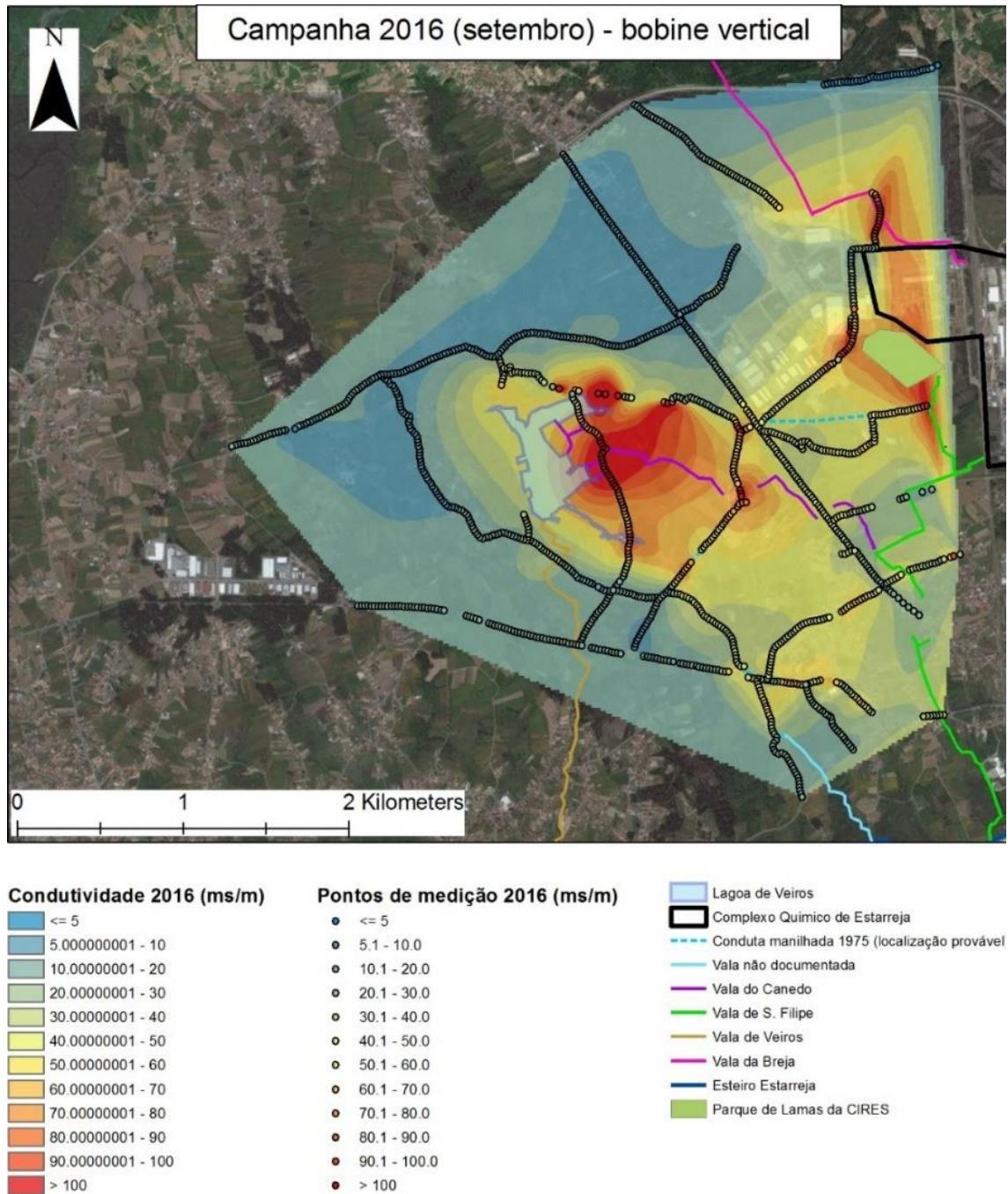


Figura 6.25 - Mapa de condutividade elétrica aparente setembro de 2016 (bobine vertical)

- Zona contaminada 1: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 80 e 120 ms/m, valores semelhantes aos medidos com a bobine na horizontal. No entanto, nas medições realizadas no perfil mais a Este, que cruza a vala da Breja, os valores medidos são superiores aos medidos com as bobines na horizontal, o que indica que a pluma de contaminação se localiza em zonas mais superficiais, o que está de acordo com o facto da fonte de contaminação ser a vala da Breja. Já para as medições

efetuada mais a Oeste, verifica-se que os valores de condutividade medidos com as bobines na vertical são inferiores aos medidos com as bobines na horizontal, o que indica que a pluma de contaminação apresenta maior expressão em profundidade. Este comportamento poderá estar associado ao aumento da distância à fonte de contaminação;

- Zona contaminada 2: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 70 e 160 ms/m, valores mais ou menos semelhantes aos medidos com as bobines na horizontal;
- Zona contaminada 3: caracterizada por apresentar pontos de medição cujas condutividades medidas variam entre 50 e 110 ms/m. Apesar de ser um intervalo de valores semelhante ao verificado nas medições realizadas com as bobines na horizontal, verifica-se que a extensão da pluma de contaminação é superior em profundidade, ou seja, nas medições realizadas com as bobines na horizontal;
- Zona Contaminada 4: desde já verifica-se que possivelmente existem dois focos de contaminação distintos: um localizado mais a Norte, que está muito provavelmente associada a um eventual rotura na conduta manilhada, e outro localizado mais a Sul, que poderá estar associado à exploração bovina ali localizada ou a uma outra rotura na conduta manilhada. As condutividades medidas nesta zona variam entre 55 e 140 ms/m, valores ligeiramente mais baixos aos medidos com as bobines na horizontal, o que indica que a pluma de contaminação apresenta maior expressão em profundidade, o que apoia a hipótese de a fonte de contaminação ser uma eventual rotura na conduta manilhada;
- Zona contaminada 5: os valores de condutividade medidos nesta zona variam entre 60 e 160 ms/m, valores mais ou menos semelhantes aos medidos com as bobines na horizontal. No entanto, verifica-se que a pluma de contaminação apresenta uma maior extensão em zonas mais superficiais. Tal facto está relacionada com a fonte de contaminação ser a lagoa de Veiros. É possível verificar a influência que a lagoa tem na variação dos valores de condutividade medidos no perfil com direção Sul-Norte, localizado muito próximo a esta (figura 6.26). Como é possível observar, os valores de condutividade aumentam no local onde o perfil atravessa um dos “braços” da lagoa. Também é possível verificar que a vala do Canedo é a principal fonte de contaminação, sendo que os valores de condutividade mais elevados foram medidos junto a esta.

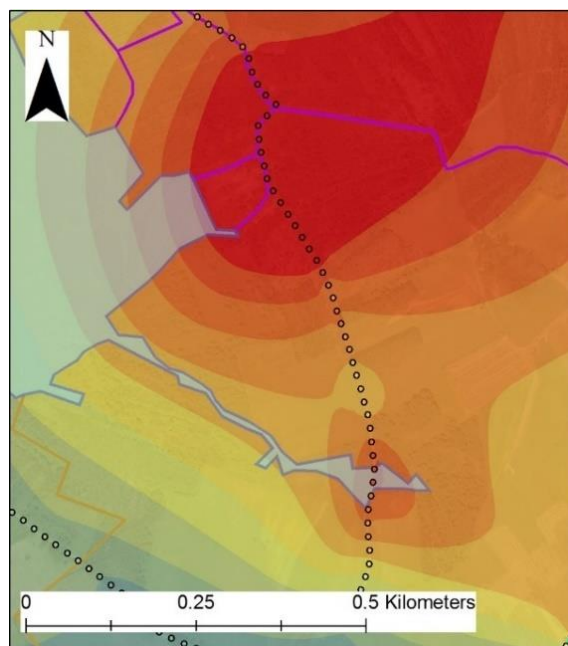


Figura 6.26 – Pormenor da lagoa de Veiros

- Zona contaminada 6: caracterizada por apresentar pontos de medição cujos valores de condutividade variam entre 50 e 60 ms/m, valores muito inferiores aos medidos com as bobinas na horizontal, sendo assim possível concluir que a pluma de contaminação apresenta mais expressão em profundidade.

6.5.6. Conclusões

Através da projeção espacial dos dados recolhidos com o equipamento EM-34 foi possível identificar vários focos de contaminação e ainda estudar a evolução temporal das plumas de contaminação associadas. Assim, identificou-se os seguintes locais e conclui-se o seguinte:

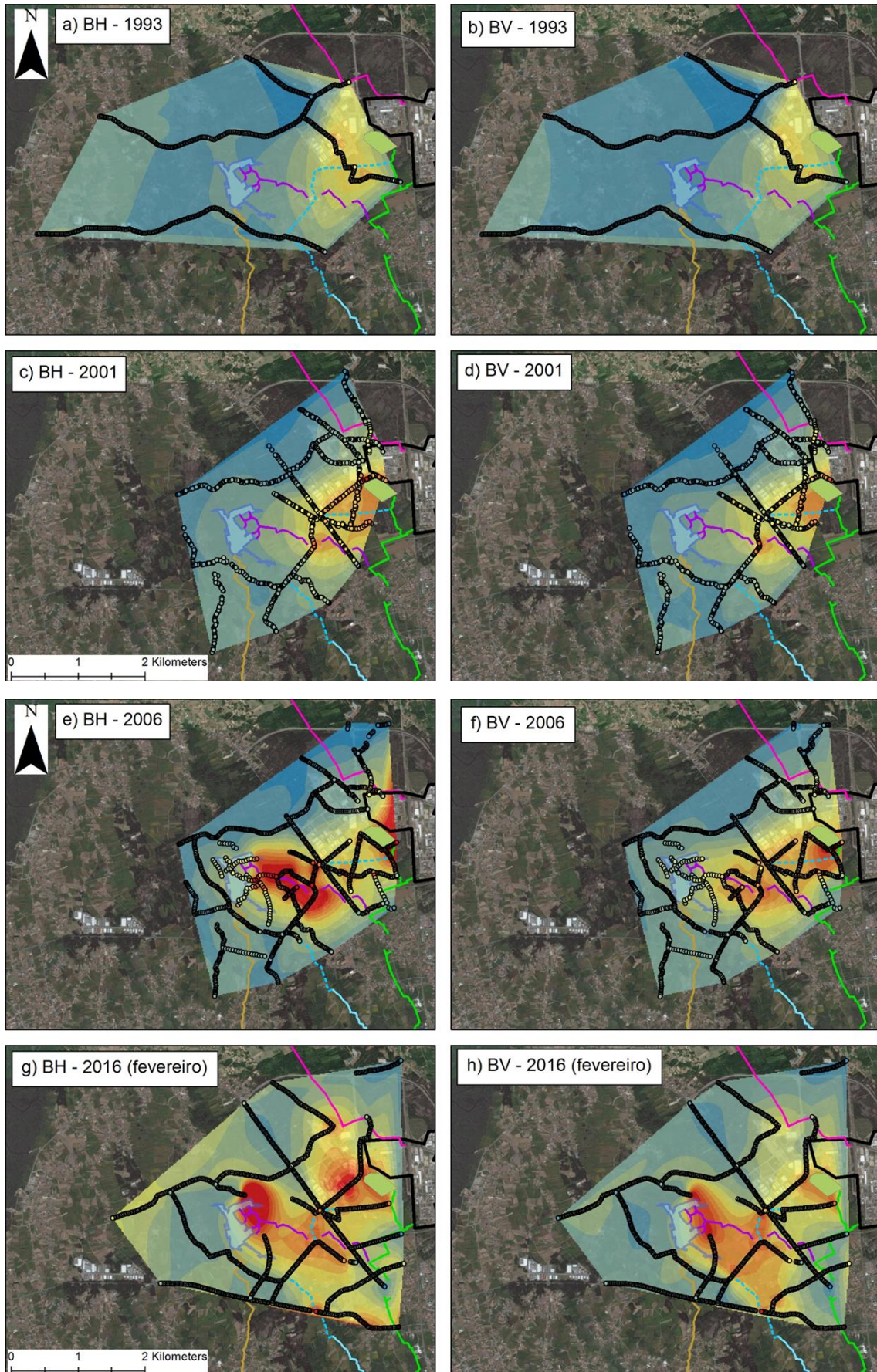
- Vala da Breja: esta zona foi identificada em todas as campanhas e é caracterizada por apresentar valores de condutividade superiores a pelo menos 30 ms/m. Verificou-se também que os valores recolhidos com as bobinas na vertical são geralmente superiores aos recolhidos com as bobinas na horizontal, o que indica que a pluma de contaminação se localiza essencialmente em zonas mais superficiais, o que está de acordo com a provável fonte de contaminação: descargas de efluentes industriais, oriundas do CQE, efetuadas na vala da Breja. Relativamente à evolução temporal, não se observam grandes alterações entre a campanha de 1993 e a campanha de janeiro de 2016. No entanto, entre a campanha de janeiro e de setembro de 2016, observou-se uma considerável variação das condutividades medidas neste local, sendo que em certos pontos de medição os valores de condutividade aumentaram cerca de 60 ms/m. Esta variação nos valores de condutividade medidos estará muito provavelmente associada a uma eventual descarga de efluentes industriais realizada no espaço temporal que separou as duas campanhas realizadas;
- Imediações do CQE (Oeste, SW e Sul): nesta zona existem várias potenciais fontes de contaminação: o parque de lamas da Cires, a conduta manilhada e a vala de S. Filipe. No entanto apenas foram associadas, à pluma de contaminação, o parque de lamas e a conduta manilhada, sendo que a vala de S. Filipe não parece ter grande influência na pluma

de contaminação existente nesta zona. Ao longo das campanhas observou-se que a pluma de contaminação tem se alastrado essencialmente na direção SW;

- A Este da lagoa de Veiros: esta zona apresenta uma extensa pluma de contaminação, que se estende desde a conduta manilhada até ao flanco Este da Lagoa de Veiros. A fonte de contaminação associada a esta anomalia é muito provavelmente uma rotura na conduta manilhada, tal como já tinha sido verificado na análise dos dados provenientes das campanhas de hidroquímica no capítulo 5, sendo que a hipótese de deposição de resíduos neste local também é plausível. Esta pluma de contaminação não foi identificada na campanha de 1993, visto que não se efetuaram medições nessa zona. Assim, a evolução temporal desta pluma de contaminação apenas foi estudada a partir de 2001. Observou-se que os valores de condutividade aumentaram bastante entre 2001 e 2006 e verificou-se também que a pluma se estende desde o traçado da conduta manilhada até ao flanco Este da Lagoa de Veiros, essencialmente através da vala do Canedo. Entre 2006 e 2016 verificou-se também que a pluma de contaminação também se alastrado na direção Sul.

Para além dos pontos referidos anteriormente, verifica-se que o traçado provável da conduta manilhada coincide com pontos de medição cujos valores de condutividade são sempre indicadores de contaminação. Verificando-se que o traçado da conduta manilhada funciona como um “controlador” da pluma de contaminação, observando-se que a pluma de contaminação se estende apenas até ao traçado da conduta manilhada, tal como se pode observar nas figuras 6.20 e 6.24.

Na figura 6.27 pode ser observada a evolução da pluma de contaminação.



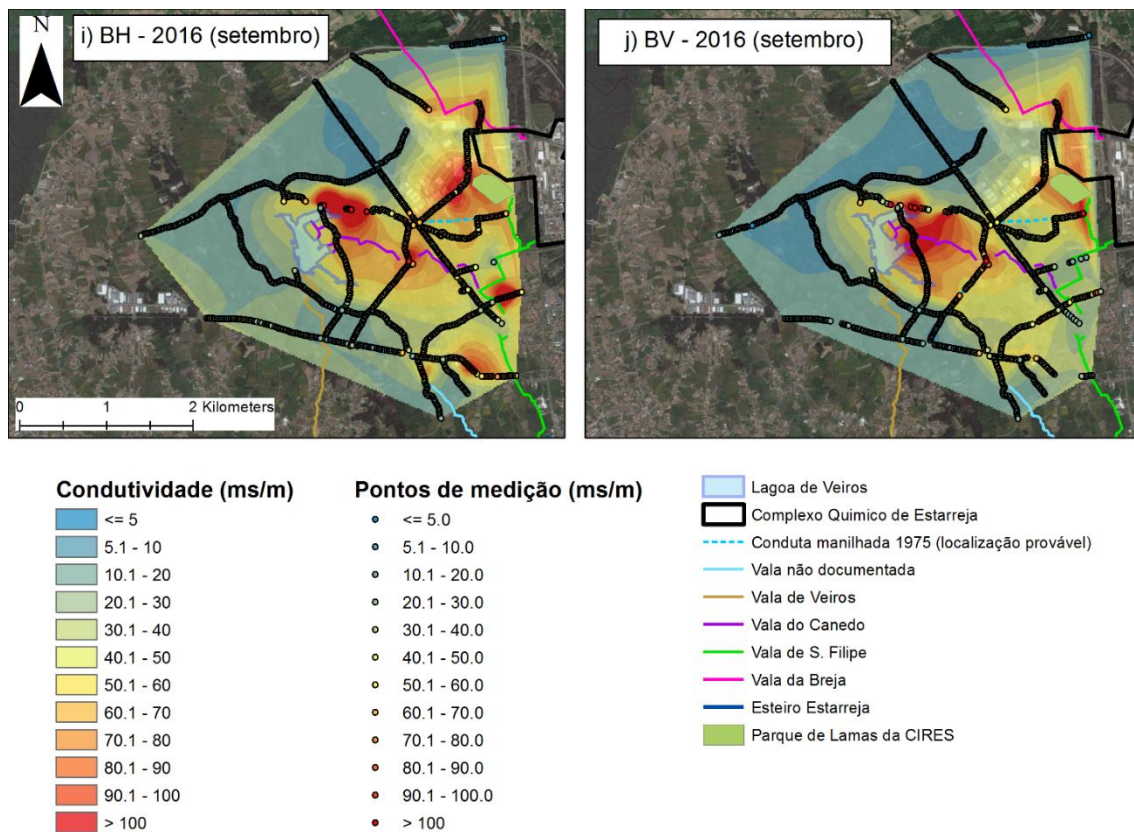


Figura 6.27 – Evolução espaço temporal da pluma de contaminação

6.6. Cálculo das velocidades de avanço/recuo da pluma de contaminação

6.6.1. Introdução

Este capítulo tem como objetivo quantificar a evolução espaço temporal da pluma de contaminação. Apesar de no capítulo anterior já se ter feito várias observações sobre a evolução da pluma de contaminação, neste capítulo pretende-se aprofundar este tema através da medição espacial da evolução temporal da pluma de contaminação. Para tal, definiu-se uma rede de perfis, com origem no CQE, sobre os quais se irá representar os valores de condutividade medidos e calculados através da interpolação das várias medições executadas durante o trabalho de campo, em função da distância do ponto central definido (figura 6.28). Através da comparação entre as várias campanhas, pretende-se calcular as velocidades de avanço da pluma de contaminação estudada.

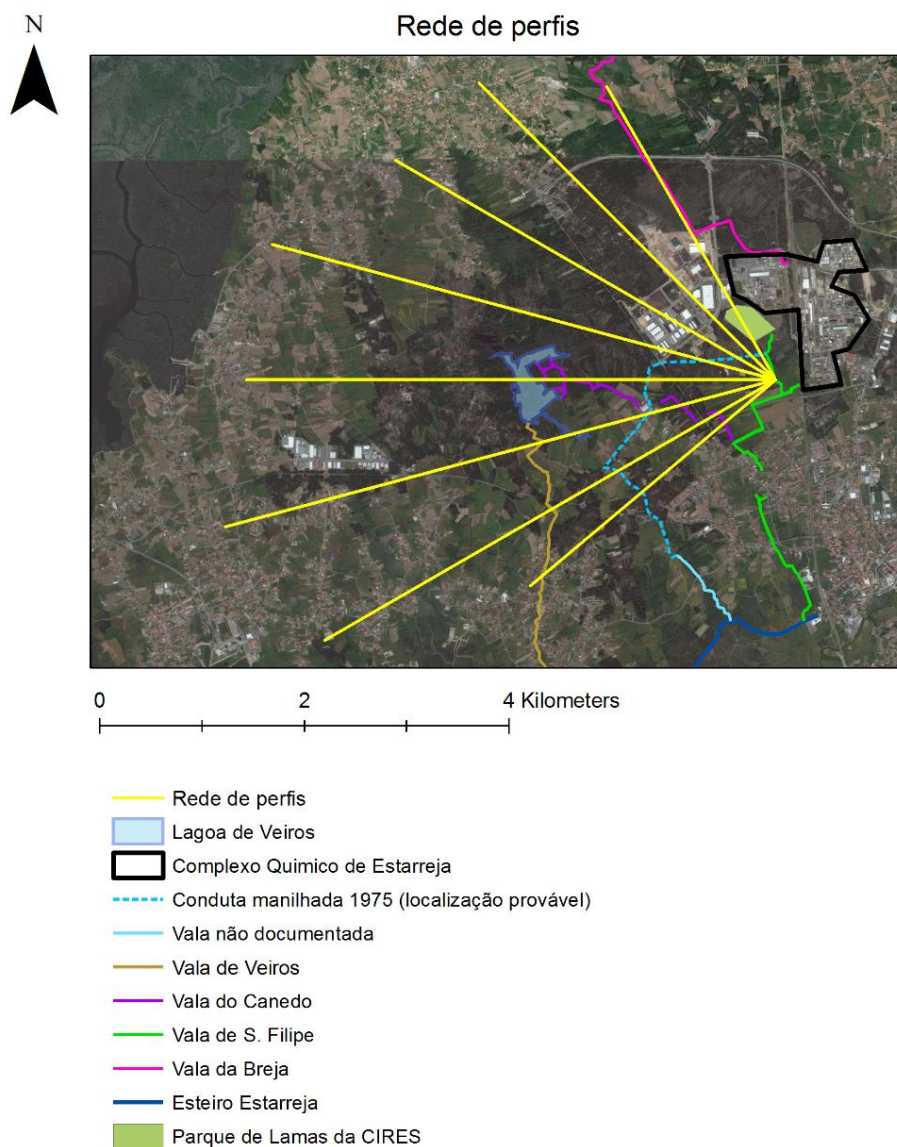


Figura 6.28 - Rede de perfis traçados para o estudo da evolução da pluma de contaminação

A rede de perfis construída centra-se no CQE, visto que este é a principal fonte de contaminação da região. Os perfis traçados apresentam-se espaçados de 15°, com exceção dos dois perfis localizados mais a Sul, que apenas se encontram espaçados por 10°. Esta geometria demonstra-se adequada para o estudo da evolução espacial da pluma de contaminação, visto que cruza todas as anomalias anteriormente identificadas.

A identificação dos perfis realizou-se através do ângulo formado entre o norte e o alinhamento do respetivo perfil, seguindo o sentido anti-horário.

6.6.2. Perfil N30°S

Bobine horizontal

Este perfil atravessa várias potenciais fontes de contaminação, já identificadas anteriormente, que foram devidamente identificadas na figura 6.29. Os dados correspondentes à campanha de 1993, apresentam um grau de confiança muito baixo, visto que o perfil traçado apenas cruza um ponto de medição, logo os valores de condutividade representados correspondem maioritariamente a valores calculados através do método de interpolação utilizado. No entanto, devido à extrema proximidade de pontos de medição, considera-se os valores representados são válidos até aos 400 metros e a partir dos 1600 metros. Nas restantes campanhas apresentam-se bem representadas, visto que o perfil cruza vários pontos de medição efetuados durante a recolha de dados.

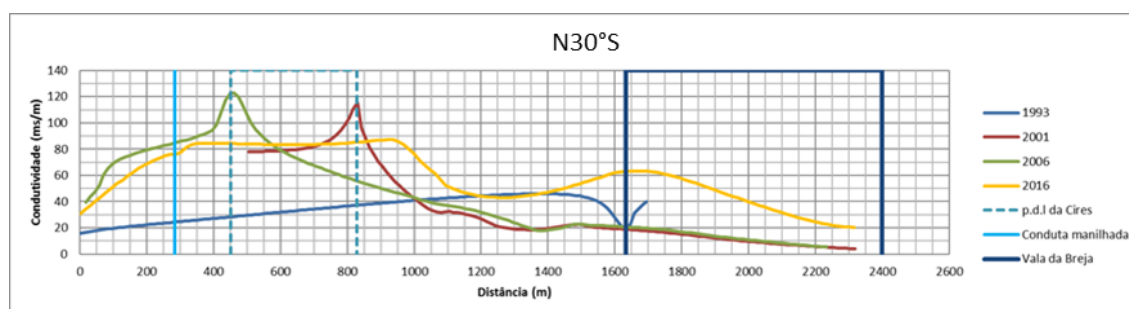


Figura 6.29 - Bobine horizontal perfil N30°S

De seguida apresenta-se a análise da variação da condutividade nas zonas junto às eventuais fontes de contaminação:

- Conduta manilhada e parque de lamas da Cires (zona Sul) (figura 6.30)

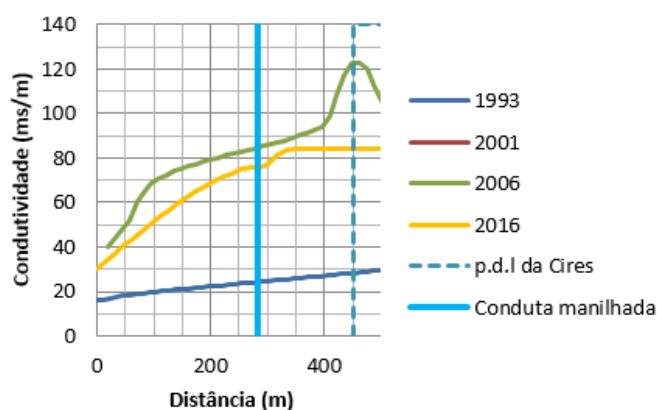


Figura 6.30 - Bobine horizontal perfil N30°S (zona 1)

Em todas as campanhas, observa-se que os valores de condutividade aumentam com a aproximação da localização da conduta manilhada e do parque de lamas da Cires. Em 1993, verifica-se que esta subida é menos acentuada, subindo de 15 para 30 ms/m. Na campanha 2006, os valores de condutividade aumentam de 40 até 125 ms/m, sendo que o valor máximo se localiza junto ao parque de lamas. Na campanha de 2016, os valores de condutividade observados são um pouco mais baixos, aumentando de 30 até 85 ms/m.

Em conclusão verifica-se que os valores de condutividade nesta zona aumentaram drasticamente entre 1993 e 2006, mas diminuíram ligeiramente entre 2006 e 2016.

- Parque de lamas (zona Norte) e vala da Breja (figura 6.31)

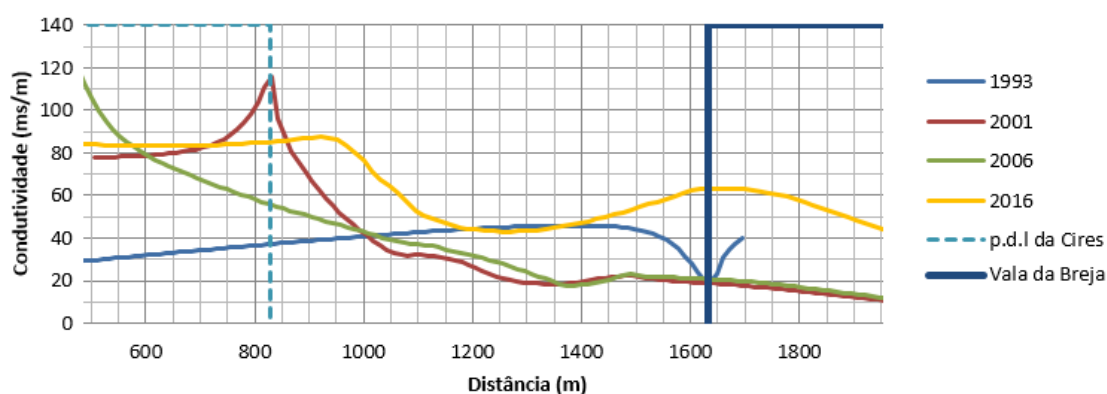


Figura 6.31 - Bobine horizontal perfil N30°S (zona 2)

Na campanha de 1993 observa-se que, junto à vala da Breja, os valores de condutividade aumentam de 20 para 40 ms/m. Na função correspondente à campanha de 2001, verifica-se um máximo que coincide com o perímetro do parque de lamas da Cires. Os valores representados até esse máximo não deverão ser válidos, visto que não se realizaram medições dentro do perímetro do parque de lamas, nem na zona Sul deste. Assim sendo, verifica-se que os valores de condutividade associados ao parque de lamas variam entre 100 e 115 ms/m. Estes valores diminuem rapidamente com o aumento da distância ao parque de lamas e não se verifica grande variação dos valores de condutividade com a proximidade da vala da Breja, onde se observam valores de condutividade que assumem valores próximos a 20 ms/m, valores inferiores aos observados na campanha anterior.

Na campanha de 2006, observa-se que os valores de condutividade associados ao parque de lamas decrescem de 120 para 50 ms/m, sendo que é preciso ter em conta que não se realizaram medições na zona Norte do parque de lamas, no entanto foram efetuadas várias medições no flanco SW do parque de lamas, que acompanham o perfil marcado (figura 6.32), pelo que se pode considerar que os valores calculados através da interpolação são representativos da realidade. Assim sendo, pode-se concluir que, em relação à campanha anterior, os valores de condutividade nesta zona diminuíram. Com a proximidade da vala da Breja, tal como acontece na campanha anterior, não se verifica grande variação dos valores da condutividade representados.

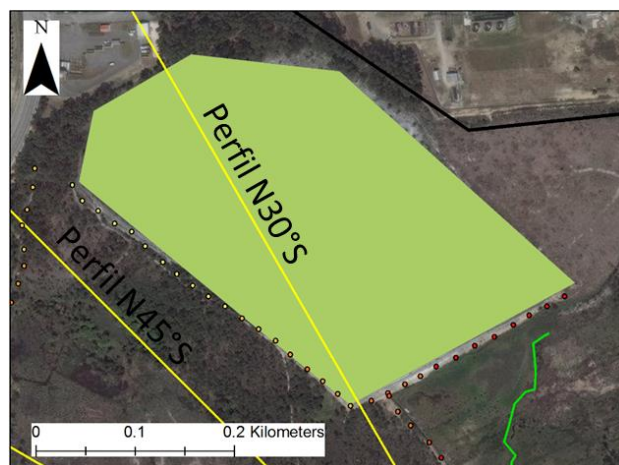


Figura 6.32 - Localização dos pontos de medição junto ao parque de lamas (campanha de 2006)

Na campanha de 2016 foram efetuadas medições a Sul e a Norte do parque de lamas da Cires, pelo que o valores representados devem corresponder à realidade. Estes variam 80 e 90 ms/m e verifica-se que a pluma de contaminação apresenta uma extensão muito superior à observada nas campanhas anteriores. Para além disso, observa-se que os valores de condutividade entre o parque de lamas e a vala da Breja são sempre superiores a 40 ms/m. Estes aumentam com a proximidade da vala da Breja, onde se observa valores de condutividade superiores a 60 ms/m.

Para o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, procedeu-se à representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.33). Sendo assim possível observar se a pluma de contaminação regrediu ou progrediu no tempo.

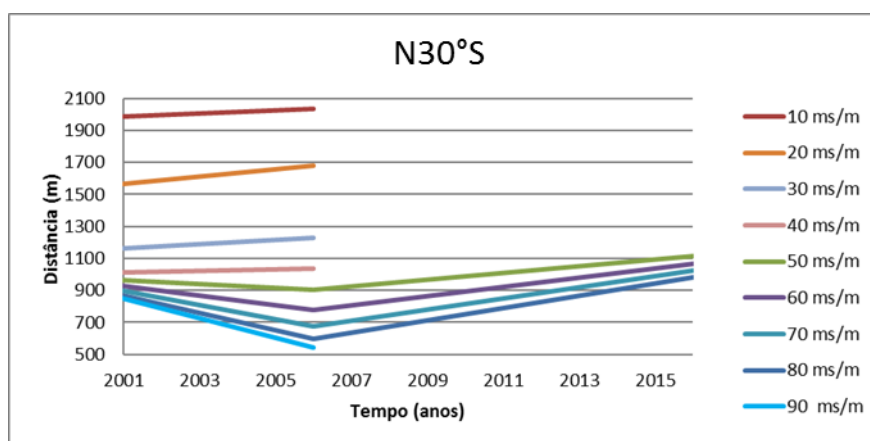


Figura 6.33 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)

Através da análise da figura 6.33, verifica-se que entre 2001 e 2016 a pluma de contaminação experimenta uma regressão para valores elevados de condutividade e uma expansão para valores baixos, o que poderá ser justificado por um processo de dissolução dos resíduos presentes no parque de lamas. Já entre 2006 e 2016, as baixas condutividades não estão representadas visto que o perfil traçado não assume valores de condutividade inferiores ou iguais a 40 ms/m na campanha de 2016. Ou seja, pode-se assumir que para valores baixos de condutividade, a pluma de contaminação verifica uma expansão. O mesmo ocorre para valores de condutividade elevados.

Bobine vertical (figura 6.34)

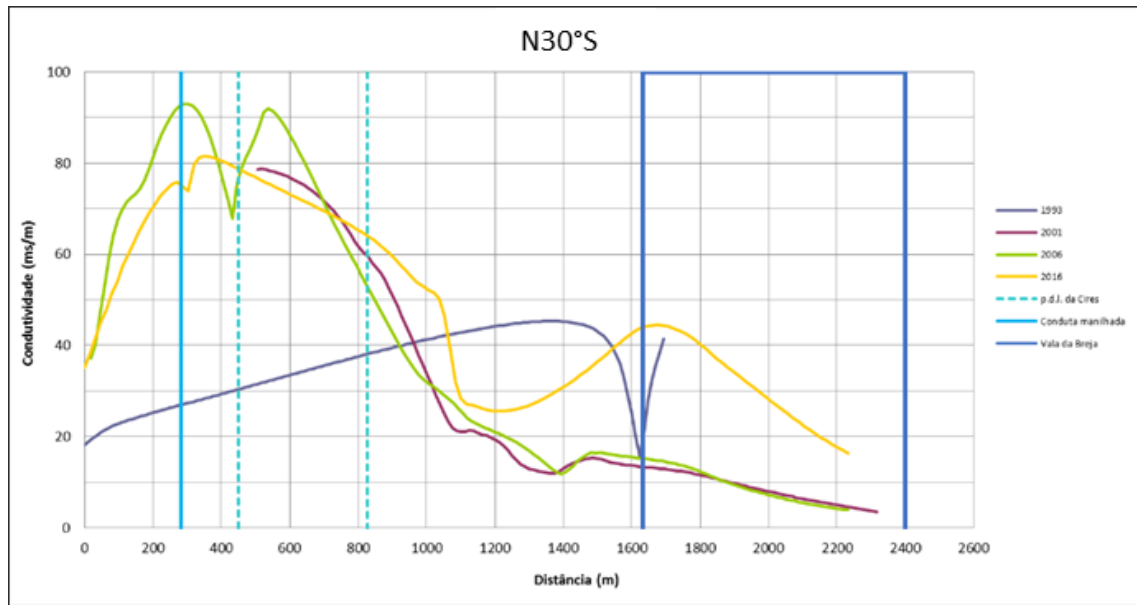


Figura 6.34 - Bobine vertical perfil N30°S

Os resultados obtidos com as bobines na vertical são semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal, no entanto observam-se alguma diferenças. De seguida apresenta-se a análise detalhada dos resultados obtidos:

- Conduta manilhada e parque de lamas da Cires (zona Sul) (figura 6.35)

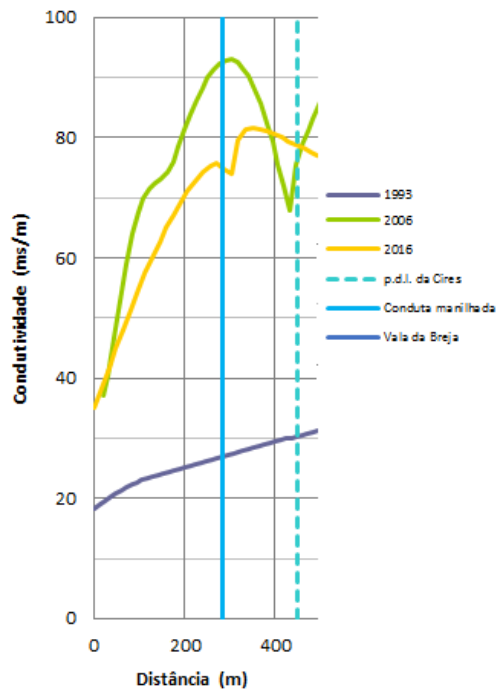


Figura 6.35 - Bobine vertical perfil N30°S zona 1

Em relação à campanha de 1993, verifica-se que os valores de condutividade representados são muito semelhantes aos medidos com as bobines na horizontal, variando entre 20 e 30 ms/m.

Na campanha de 2006 observa-se um máximo nos valores da condutividade coincidente com a localização da conduta manilhada, onde os valores de condutividade são superiores a 90 ms/m. Posteriormente, os valores de condutividade diminuem entre a conduta manilhada e o parque de lamas e voltam a aumentar junto ao parque de lamas, onde se observa valores de 85 ms/m.

Em 2016 observa-se uma ligeira variação dos valores de condutividade junto à conduta manilhada, verificando-se que a condutividade assume valores de 75 ms/m junto a esta, valores muito semelhantes aos obtidos através das bobines na horizontal. Com a proximidade do parque de lamas da Cires, os valores de condutividade voltam a aumentar, alcançando valores de condutividade superiores a 80 ms/m, novamente valores muito semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal e inferiores aos observados na campanha de 2006.

- Parque de lamas (zona Norte) e vala da Breja (figura 6.36)

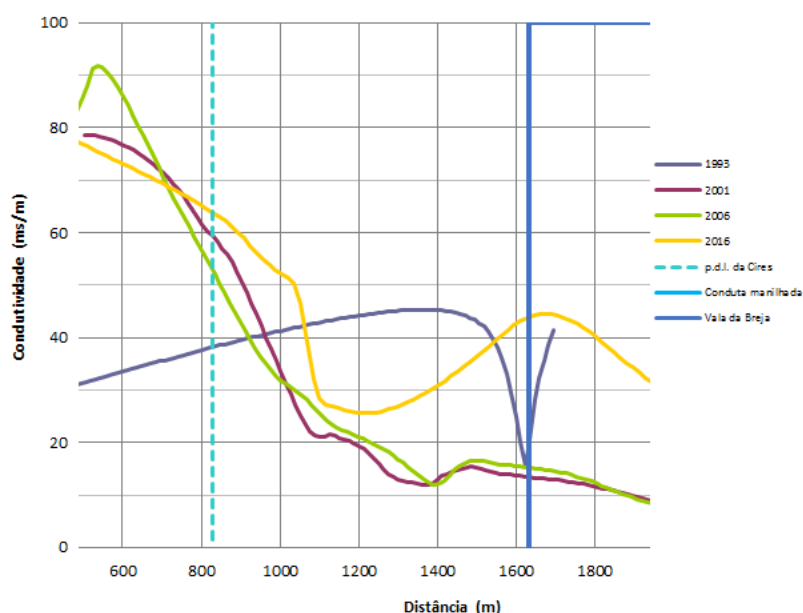


Figura 6.36 - Bobine vertical perfil N30°S (zona 2)

Na campanha de 1993, junto ao parque de lamas, verificam-se valores de condutividade que variam entre 30 e 40 ms/m, valores muito semelhantes aos observados para as bobines na horizontal. Tal como foi anteriormente referido em relação a esta campanha, os valores de condutividade representados entre o parque de lamas e a vala da Breja não apresentam um grau de confiança elevado, devido à ausência de pontos de medição próximo a esta zona, considerando-se assim a invalidade dos valores representados. Já junto à vala da Breja, verifica-se que os valores de condutividade aumentam de 15 ms/m para valores ligeiramente superiores a 40 ms/m, valores muito semelhantes aos observados para as bobines na horizontal.

No que diz respeito aos dados referentes à campanha de 2001, observam-se valores de condutividade ligeiramente inferiores a 80 ms/m junto ao parque de lamas, valores inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal. Os valores de condutividade diminuem com o aumento da

distância ao parque de lamas, assumindo valores de 15 ms/m. Verifica-se um ligeiro aumento dos valores de condutividade com a proximidade da vala da Breja.

Na campanha de 2006, tal como se verifica na campanha anterior, os valores de condutividade diminuem com o aumento da distância ao parque de lamas, diminuindo de 90 ms/m para valores ligeiramente inferiores a 20 ms/m. Também se observa uma pequena variação nos valores de condutividade com a aproximação da vala da Breja, sendo que estes aumentam ligeiramente.

Na campanha de 2016, observa-se o mesmo comportamento verificado nas campanhas anteriores: os valores diminuem com o aumento da distância ao parque de lamas, neste caso de 85 para 25 ms/m. Em comparação com os dados obtidos com as bobines na horizontal, verifica-se que a extensão da pluma de contaminação é inferior. Com a proximidade da vala da Breja, verifica-se que os valores de condutividade aumentam de 25 ms/m para 45 ms/m.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.37).

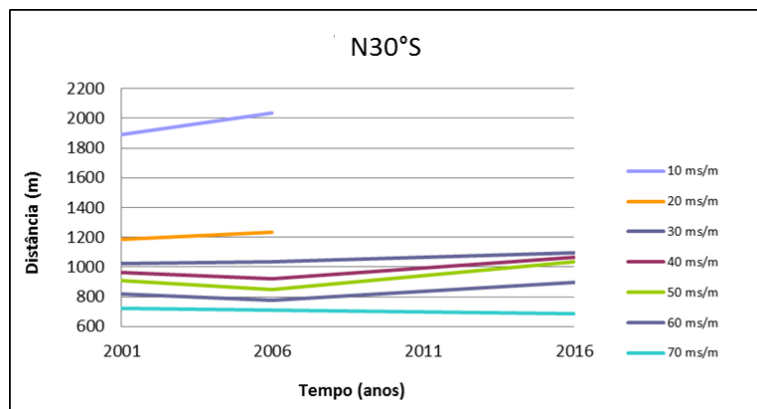


Figura 6.37 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)

Através da análise da figura 6.37, verifica-se que entre 2001 e 2016 a pluma de contaminação não apresenta grandes variações. Já entre 2006 e 2016 observa-se que a pluma de contaminação se expande para valores de condutividade inferiores ou iguais a 60 ms/m. Por outro lado, para valores de condutividade iguais a 70 ms/m a pluma de contaminação experimenta uma regressão.

Em conclusão, verifica-se que os valores registados com a bobine vertical, junto à conduta manilhada e ao parque de Lamas (zona Sul), são muito semelhantes aos obtidos através das bobines na horizontal, com exceção da campanha de 2006, onde se verifica que os valores de condutividade correspondentes às bobines na vertical, apresentam valores superiores aos correspondentes às bobines na horizontal, junto à conduta manilhada. Para a zona Norte, verifica-se que os valores obtidos com as bobines na vertical são semelhantes ou inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal.

6.6.3. Perfil N45°S

Bobine horizontal (figura 6.38)

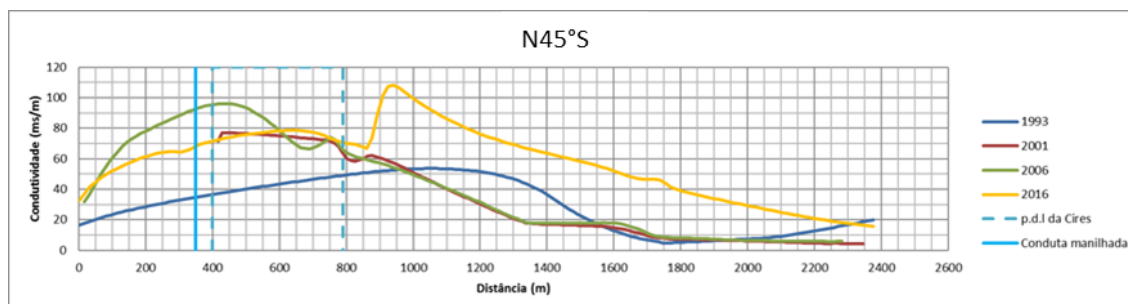


Figura 6.38 - Bobine horizontal perfil N45°S

Apesar deste perfil traçado não cruzar o parque de lamas da Cires, decidiu-se proceder à sua marcação, devido à sua extrema proximidade deste perfil. Novamente os valores referentes à campanha de 1993 apresentam um grau de confiança muito baixo, devido à ausência de pontos de medição ao longo do perfil traçado, principalmente entre os 400 e os 1600 metros. De seguida apresenta-se a análise detalhada dos resultados obtidos:

- Conduta manilhada e Parque de lamas da Cires (Zona Sul) (figura 6.39):

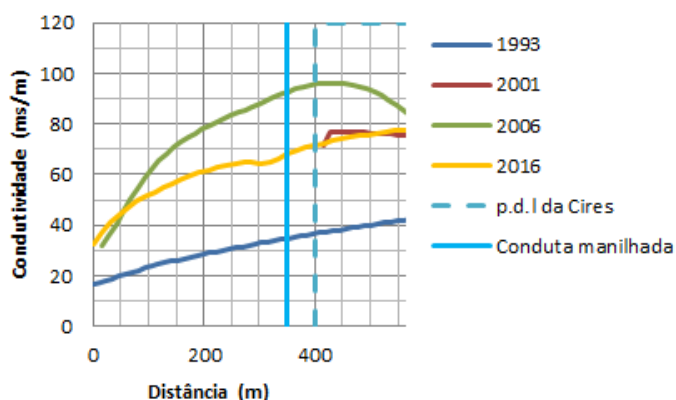


Figura 6.39 - Bobine horizontal perfil N45°S (zona 1)

Os valores de condutividade referentes à campanha de 1993, variam entre 15 e 40 ms/m, observando-se que estes aumentam com a proximidade do parque de lamas da Cires. Em relação ao perfil analisado anteriormente, verifica-se que os valores de condutividade diminuíram consideravelmente. Este decréscimo é motivado pelo aumento da distância entre perfil traçado e o parque de lamas.

Na campanha de 2001, devido à ausência de medições, apenas foi possível representar valores de condutividade a partir do parque de lamas da Cires. Estes variam entre 70 e 80 ms/m.

Na campanha de 2006, é possível verificar o mesmo comportamento observado na campanha de 1993, de que os valores de condutividade aumentam com a proximidade do parque de lamas, apresentando valores que variam desde 30 ms/m, observadas no início do perfil, até 95 ms/m junto ao parque de lamas, ou seja, valores mais elevados dos que observados nas campanhas de 1993 e 2001.

Os valores de condutividade apresentados pela campanha de 2016 também aumentam na aproximação ao parque de lamas, porém apresentam valores inferiores aos apresentados pela campanha anterior na zona Sul do parque de lamas, onde os valores de condutividade variam entre 30 e 65 ms/m. Já no parque de lamas, os valores de condutividade variam entre 70 e 80 ms/m, valores superiores aos apresentados pelas campanhas de 1993, inferiores aos da campanha de 2006 e semelhantes aos obtidos em 2001.

Em conclusão, verifica-se que os valores apresentados pela campanha de 1993 são muito inferiores aos apresentados pelas campanhas seguintes. Verifica-se que os valores de condutividade aumentam entre 1993 e 2001 e entre 2001 e 2006. Entre 2006 e 2016, observa-se que estes diminuem.

- Zona Norte (figura 6.40)

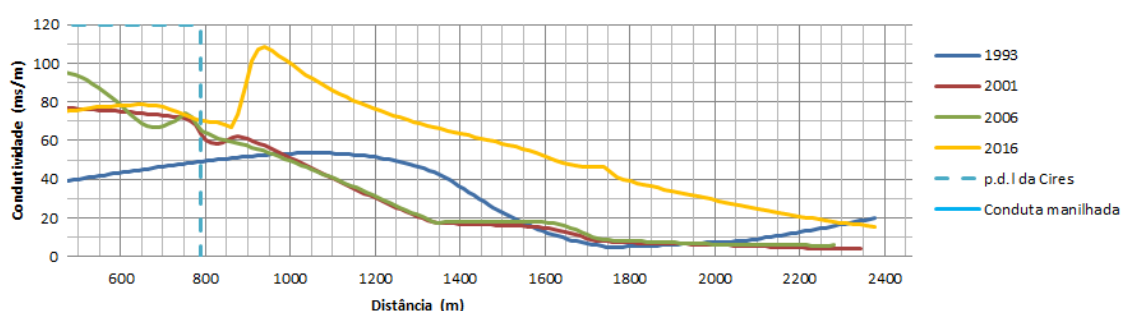


Figura 6.40 - Bobine horizontal perfil N45°S (zona 2)

Como foi referido anteriormente, os valores de condutividade apresentados pela campanha de 1993 apenas são válidos a partir dos 1600 metros. A partir dos 2000 metros, verifica-se um aumento dos valores de condutividade relacionada com o efeito borda resultante do método de interpolação utilizado. Entre os 1600 e 2000 metros, os valores de condutividade representados variam entre 5 e 10 ms/m, ou seja, valores considerados de *background*.

Na campanha de 2001, verifica-se que os valores de condutividade junto ao parque de lamas variam entre 60 e 80 ms/m. Com o aumento da distância ao parque de lamas, os valores de condutividade diminuem.

Os valores de condutividade representados correspondentes à campanha de 2006, são ligeiramente superiores aos obtidos na campanha de 2001. Estes variam entre 60 e 95 ms/m junto ao parque de lamas. Os valores de condutividade diminuem com o aumento da distância ao parque de lamas, assumindo valores inferiores a 10 ms/m.

Na campanha de 2016, observa-se um máximo localizado depois do parque de lamas, onde se mediram valores de condutividade superiores 115 ms/m. Porém, na zona junto ao parque de lamas, observam-se valores mais baixos, que variam entre 65 e 80 ms/m. É muito provável que estes valores não correspondam à realidade, visto que foram calculados através da interpolação entre as medições realizadas a Sul e Norte do parque de lamas, sendo que não foram efetuadas medições ao longo do flanco SW do parque de lamas. Tal como foi verificado para as outras campanhas, observa-se que os valores de condutividade diminuem com o aumento da distância ao parque de lamas, no entanto, os valores de condutividade representados são muito superiores aos observados

nas campanhas anteriores e, ao contrário do que acontece com as campanhas anteriores, os valores de condutividade são sempre superiores a 15 ms/m.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.41).

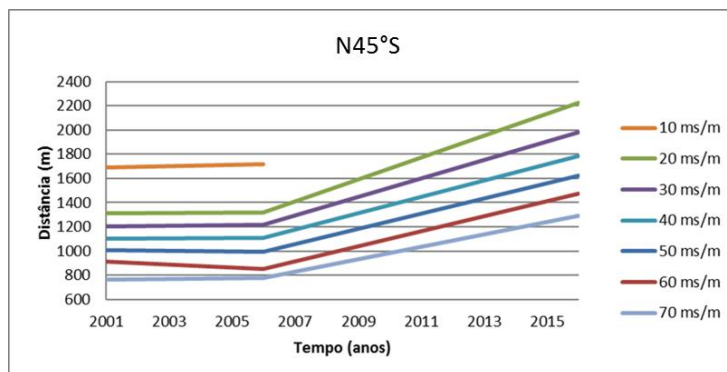


Figura 6.41 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)

Através da análise da figura 6.41, verifica-se que entre 2001 e 2006 a pluma de contaminação não apresenta variações consideráveis, apresentando uma ligeira regressão para alguns valores de condutividade. Já entre 2006 e 2016, verifica-se uma expansão da pluma de contaminação para todos os valores de condutividade considerados.

Em conclusão, verifica-se que junto à conduta manilhada, os valores de condutividade aumentaram drasticamente entre as campanhas de 1993 e 2006, sendo que diminuem ligeiramente na campanha de 2016. Já junto ao parque de lamas, verifica-se que os valores de condutividade diminuem entre 2001 e 2006 e voltam a aumentar em 2016, assumindo os valores de condutividade mais elevados observados neste perfil. Com o aumento da distância do parque de lamas, verifica-se que os valores de condutividade decrescem em todas as campanhas, no entanto verifica-se que os valores de condutividade diminuíram ligeiramente entre 2001 e 2006, e voltam a aumentar drasticamente em 2016.

Bobine vertical (figura 6.42)

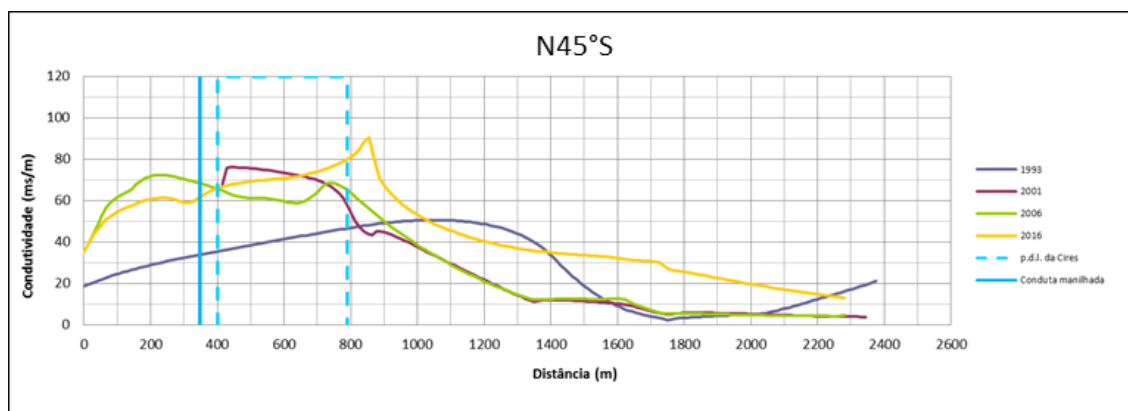


Figura 6.42 - Bobine vertical perfil N45°S

Os resultados obtidos com as bobines na vertical são muito semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal, no entanto observam-se alguma diferenças. De seguida apresenta-se a análise detalhada dos resultados obtidos:

- Condução manilhada e Parque de lamas da Cires (Zona Sul) (figura 6.43):

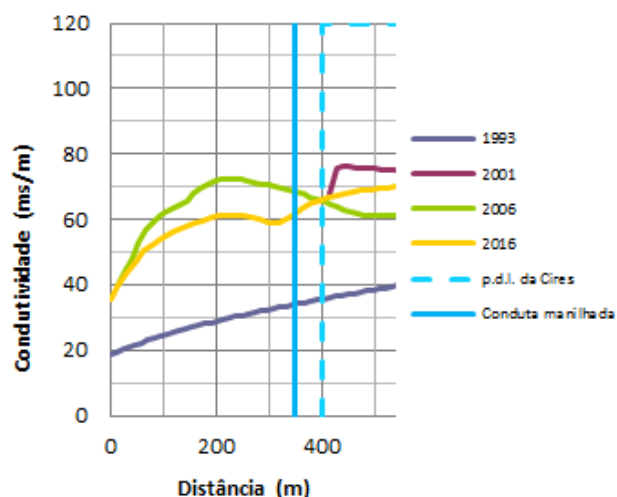


Figura 6.43 - Bobine vertical perfil N45°S (zona 1)

Na campanha de 1993, verifica-se que os valores de condutividade aumentam com a aproximação do parque de lamas, sendo que os valores variam entre 20 e 40 ms/m, ou seja, valores muito semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal.

Na campanha de 2001, apenas foi possível representar valores de condutividade no parque de lamas devido à ausência de medições a Sul deste. Os valores de condutividade representados são muito superiores aos observados na campanha anterior, variando entre 65 e 75 ms/m. Em relação aos dados obtidos através das bobines na horizontal, os valores de condutividade são ligeiramente inferiores.

Na campanha de 2006, os valores de condutividade aumentam com a aproximação da localização da condução manilhada, apresentando valores de condutividade que variam entre 70 e 75 ms/m. Já junto ao parque de lamas, os valores de condutividade diminuem ligeiramente, apresentando condutividades que variam entre 60 e 65 ms/m, valores inferiores aos apresentados na campanha anterior. Tal como se tem verificado nas campanhas anteriores, os valores de condutividade representados são inferiores aos analisados no perfil anterior. Tal como foi referido anteriormente, este facto deve-se ao aumento da distância ao parque de lamas. Em comparação aos dados obtidos com as bobines na horizontal, verifica-se que os valores obtidos com as bobines na vertical são inferiores, podendo-se assim concluir que a pluma de contaminação tem mais expressão em zonas mais profundas.

Tal como se verifica nos dados obtidos com as bobines na horizontal, as condutividades obtidas na campanha de 2016 apresentam valores inferiores às obtidas na campanha de 2006. Tal como nas campanhas anteriores, observa-se que os valores de condutividade aumentam com a proximidade do parque de lamas, variando entre 35 e 70 ms/m. Em comparação com os dados obtidos com as bobines na horizontal, tal como acontece na campanha anterior, verifica-se que os valores de condutividade obtidos com as bobines na vertical são ligeiramente inferiores.

Em conclusão, verifica-se que os valores de condutividade representados aumentam entre as campanhas de 1993 e 2001 e voltam a aumentar entre as campanhas de 2001 e 2006, verificando-se um decréscimo dos valores de condutividade entre 2006 e 2016.

- Zona Norte (figura 6.44)

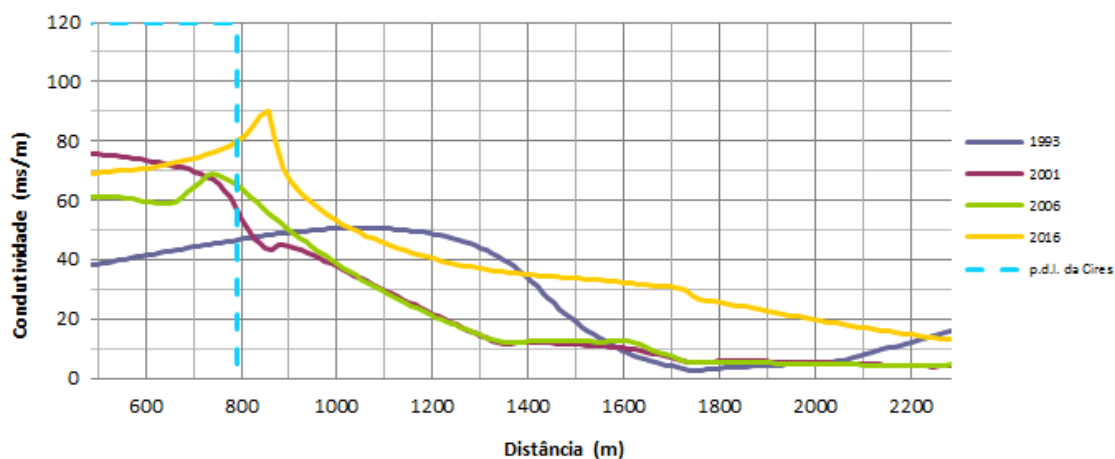


Figura 6.44 - Bobine vertical perfil N45°S (zona 2)

Tal como foi referido anteriormente em relação à campanha de 1993, os valores de condutividade representados apenas são válidos entre 1600 e 2300 metros. Nesta zona os valores de condutividade são inferiores a 10 ms/m, tal como se tinha observado nos dados obtidos através das bobines na horizontal.

Tal como foi observado para os valores de condutividade obtidos através das bobines na horizontal, na campanha de 2001, os valores de condutividade são muito elevados junto ao parque de lamas, onde variam entre 55 e 80 ms/m, e decrescem com o aumento da distância deste, até valores inferiores a 10 ms/m.

A função correspondente à campanha de 2006 apresenta um comportamento semelhante à apresentada pela campanha anterior. No entanto, observa-se que os valores de condutividade apresentados são inferiores aos apresentados pelas bobines na horizontal, sendo que junto ao parque de lamas estes variam entre 60 e 70 ms/m.

Em relação à campanha de 2016, tal como foi referido anteriormente, é muito provável que os valores representados até aos 800 metros não correspondam à realidade, visto que foram calculados através da interpolação entre as medições realizadas a Sul e Norte do parque de lamas, sendo que não foram efetuadas medições ao longo do flanco SW do parque de lamas. Assim, verifica-se que junto ao parque de lamas os valores de condutividade variam entre 90 e 95 ms/m, valores superiores aos obtidos na campanha anterior, porém inferior aos observados nos dados obtidos com as bobines na horizontal. Com o aumento da distância ao parque de lamas, os valores de condutividade representados diminuem, mas ao contrário do que acontece com as restantes campanhas, não se registam valores inferiores a 10 ms/m.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.45).

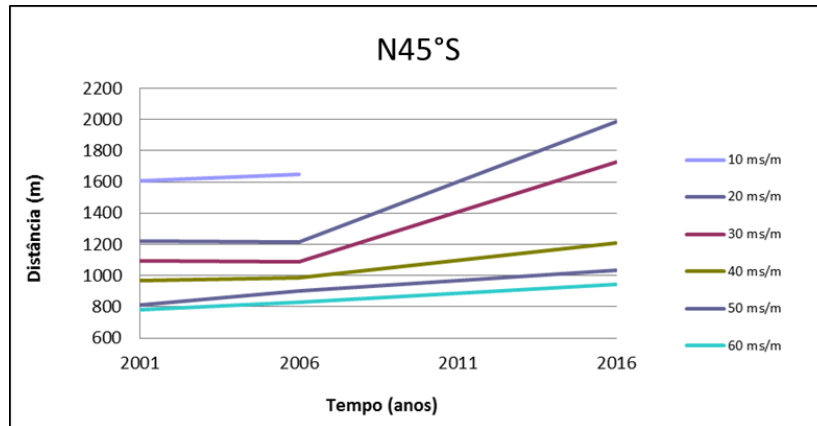


Figura 6.45 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)

Através da análise da figura 6.45, verifica-se que os resultados obtidos são muito semelhantes aos observados para as bobines na horizontal. No entanto verifica-se que entre 2006 e 2016, a progressão da pluma de contaminação não é tão acentuada como o observado nos dados obtidos com as bobines na horizontal.

Em conclusão, verifica-se que os valores obtidos através das bobines na vertical são inferiores aos obtidos através das bobines na horizontal. Verifica-se também que a pluma de contaminação tem progredido gradualmente no espaço.

6.6.4. Perfil N60°S

Bobine horizontal (figura 6.46)

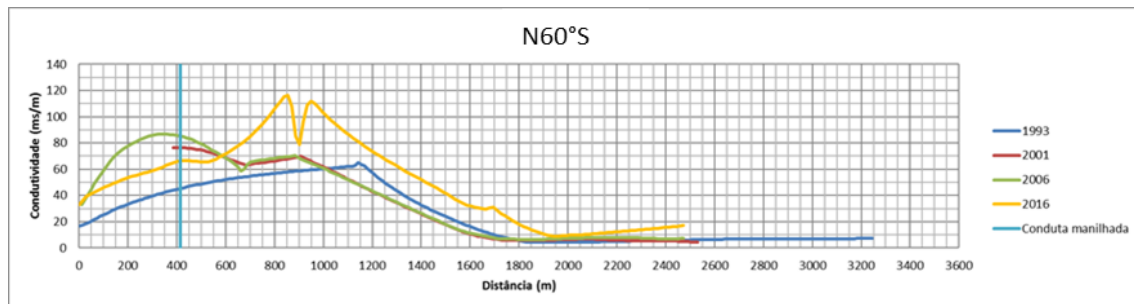


Figura 6.46 - Bobine horizontal perfil N60°S

Neste perfil os valores de condutividade correspondentes à campanha de 1993 já podem ser considerados válidos, visto que este cruza algumas medições efetuadas e localiza-se muito próximo de várias outras medições. Verifica-se que todas as funções apresentam um comportamento muito semelhante. Na campanha de 2016 observa-se um mínimo localizado entre os 800 e 1000 metros. Este mínimo corresponde a um local onde o perfil cruza uma medição efetuada no terreno, já os valores adjacentes a este mínimo, que apresentam valores de condutividade muito superiores, são influenciados pelas medições adjacentes (figura 6.47).

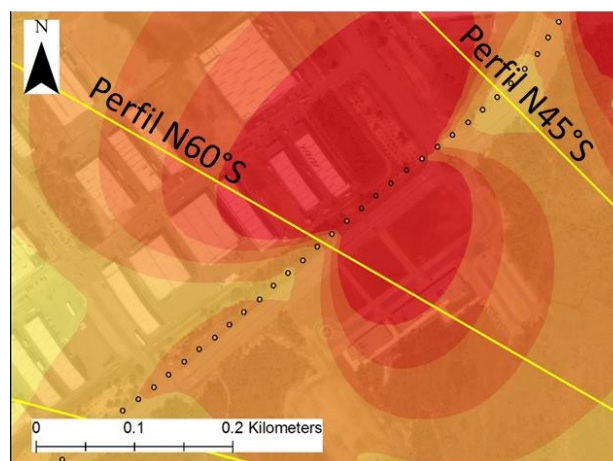


Figura 6.47 - Localização dos pontos de medição a Norte do parque de lamas (campanha de 2016)

- Zona 1: dos 0 aos 800 metros (figura 6.48)

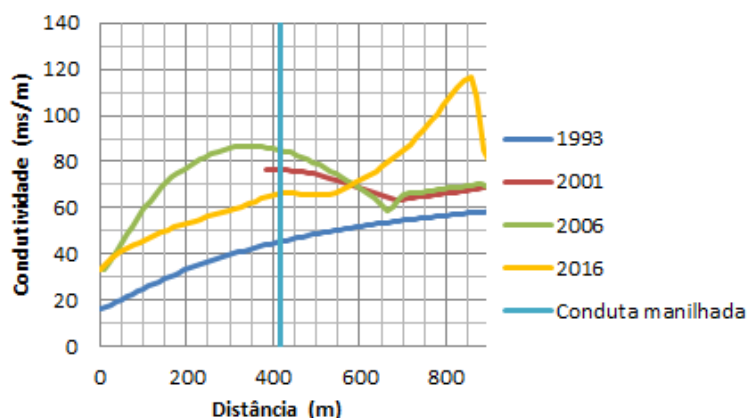


Figura 6.48 - Bobine horizontal perfil N60°S (zona 1)

Na campanha de 1993 verifica-se que os valores de condutividade aumentam, desde 15 até 60 ms/m. Este aumento dos valores de condutividade deve-se à influência da pluma de contaminação provocada pelo parque de lamas da Cires. Apesar de não existirem medições referentes à campanha de 2001 na parte inicial do perfil, verifica-se que os valores de condutividade também refletem a influência da pluma de contaminação provocada pelo parque de lamas, sendo que os valores de condutividade variam entre 60 e 80 ms/m.

Na campanha de 2006, verifica-se um máximo que está muito provavelmente associado à localização da conduta manilhada. As condutividades representadas neste local, atingem valores superiores a 85 ms/m. Depois da conduta, os valores de condutividade descem e estabilizam em valores que variam entre 60 e 70 ms/m.

As condutividades representadas correspondentes à campanha de 2016, variam entre 30 e 115 ms/m. Em comparação com a campanha anterior, verifica-se que os valores de condutividade são ligeiramente inferiores até aos 600 metros, o que corresponde a ligeiro recuo da frente da pluma de contaminação. No entanto, depois dos 600 metros, os valores de condutividade são superiores aos obtidos na campanha anterior.

Em conclusão, todas as funções representadas refletem a influência da pluma de contaminação provocada pelo parque de lamas da Cires. É muito provável também que a conduta manilhada contribua para os elevados valores de condutividade observados, tal como se observa na campanha de 2006. No entanto, é muito provável que a pluma de contaminação provocada pelo parque de lamas “mascare” a influência da conduta manilhada nas restantes campanhas. Os valores de condutividade verificam um aumento entre 1993 e 2001, e voltam a aumentar ligeiramente entre 2001 e 2006. Já entre 2006 e 2016, observa-se um ligeiro decréscimo dos valores de condutividade até aos 600 metros e um considerável aumento depois dos 600 metros.

- Zona 2: depois dos 900 metros (figura 6.49)

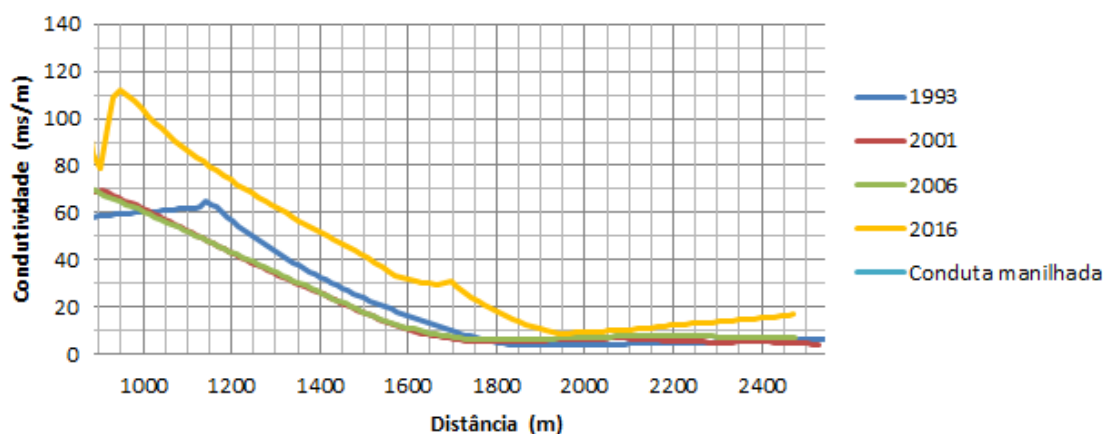


Figura 6.49 - Bobine horizontal perfil N60°S (zona 2)

Nesta zona verifica-se que todas as funções têm um comportamento semelhante, sendo que os valores de condutividade decrescem com o aumento da distância. Em 1993, os valores de condutividade decrescem de 65 ms/m para 5 ms/m. Já a campanha de 2001, apesar de apresentar valores de condutividade mais elevados até aos 1000 metros, onde variam entre 60 e 70 ms/m, observa-se que no resto do perfil apresenta valores de condutividade inferiores aos observados na campanha anterior, sendo possível concluir que houve uma regressão espaço temporal da frente da pluma de contaminação. Entre 2001 e 2006 não se verifica qualquer alteração considerável. Já em 2016, verifica-se que os valores de condutividade variam entre 110 e 10 ms/m, ou seja, apresenta sempre valores superiores aos observados nas campanhas anteriores, sendo possível concluir que as dimensões da pluma de contaminação aumentaram consideravelmente entre 2006 e 2016.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.50).

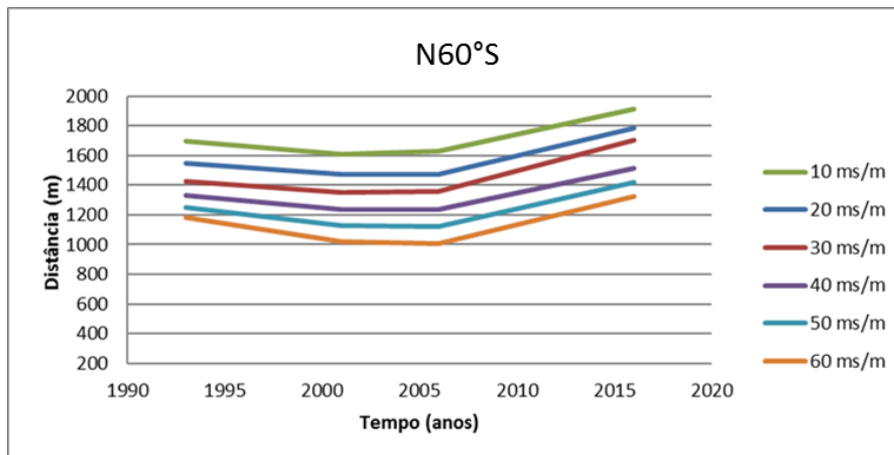


Figura 6.50 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)

Através da análise da figura 6.50, verifica-se que a pluma de contaminação experimenta uma regressão, entre 1993 e 2001, para todos os valores de condutividade considerados. Entre 2001 e 2006 não se verificam grandes variações nas dimensões da pluma de contaminação. Já entre 2006 e 2016, tal como foi observado no perfil anterior, a pluma de contaminação experimenta uma considerável expansão.

Em conclusão observa-se que, junto à conduta manilhada, os valores de condutividade são mais elevados nas campanhas de 2001 e 2006. Já a frente da pluma de contaminação, experimenta uma pequena regressão entre 1993 e 2001 e praticamente não se altera entre 2001 e 2006. Já para o último intervalo temporal considerado, verifica-se que ocorreu uma expansão considerável da pluma de contaminação.

Bobine vertical (figura 6.51)

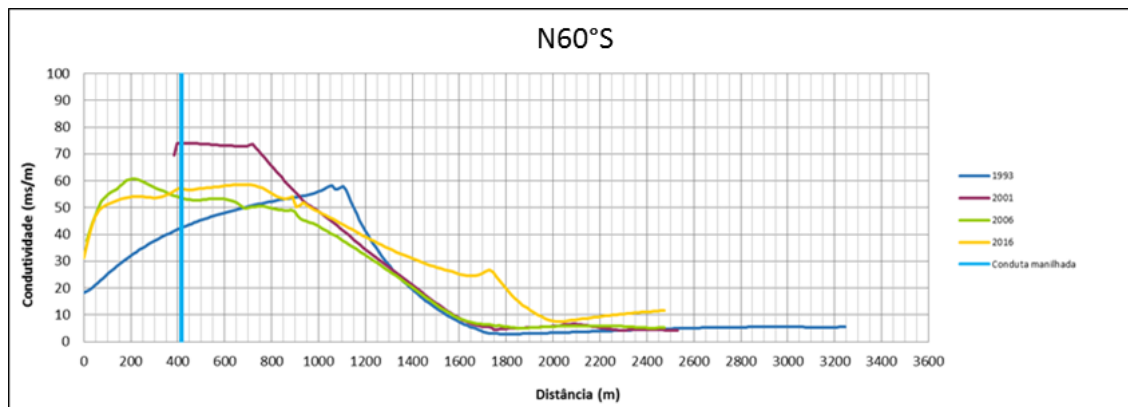


Figura 6.51 - Bobine vertical perfil N60°S

O comportamento espacial dos dados recolhidos com as bobines na vertical é semelhante ao observado nos dados recolhidos com as bobines na horizontal, sendo que os valores de condutividade aumentam até aos 400 metros. Já entre os 400 e os 1100 metros, localizam-se os valores mais elevados, que correspondem à pluma de contaminação provocada pelo parque de lamas. Depois dos 1100 metros, os valores de condutividade diminuem com o aumento da distância. No entanto, a variação temporal é diferente da observada nos dados obtidos com as bobines na horizontal.

- Zona 1: até aos 900 metros (figura 6.52)

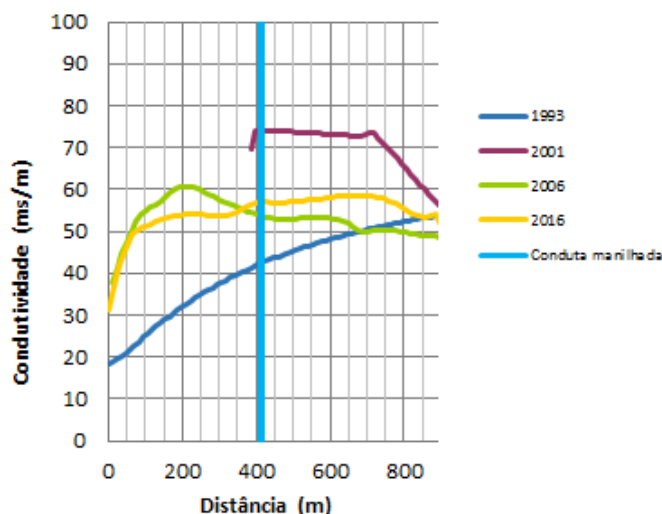


Figura 6.52 - Bobine vertical perfil N60°S (zona 1)

Na campanha de 1993, os valores de condutividade variam entre 20 e 55 ms/m, valores muito semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal. Já na campanha de 2001, em que só há dados a partir dos 375 metros, os valores da condutividade variam entre 50 e 75 ms/m, valores superiores aos obtidos na campanha anterior, mas inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal.

A campanha de 2006 apresenta valores de condutividade que variam entre 40 e 60 ms/m. Em comparação com a campanha de 1993, observa-se que os valores de condutividade são mais elevados até aos 700 metros, o que permite concluir que a dimensão da pluma de contaminação aumentou entre 1993 e 2006. Já em comparação com a campanha de 2001, verifica-se que os valores diminuíram, porém não é possível verificar se a frente da pluma de contaminação se alterou devido à ausência de dados na campanha de 2001 para distâncias inferiores a 400 metros. Os valores obtidos com as bobines na vertical são inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal, podendo-se concluir que a pluma de contaminação apresenta maior expressão em profundidade.

Já em 2016, os valores de condutividade obtidos são inferiores aos obtidos na campanha anterior até aos 350 metros, variando entre 30 e 55 ms/m e superiores a partir dos 350 metros, onde se apresentam valores de condutividade que variam entre 55 e 60 ms/m. Os valores de condutividade obtidos com as bobines na vertical são inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal.

Em conclusão, verifica-se que os valores de condutividade aumentam consideravelmente entre 1993 e 2001 e diminuíram entre 2001 e 2006. Já entre 2006 e 2016, verifica-se que se sucederam pequenas variações: até aos 350 metros os valores de condutividade diminuíram; depois dos 350 metros os valores aumentaram. Os valores obtidos com as bobines na vertical são inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal.

- Zona 2: depois dos 900 metros (figura 6.53)

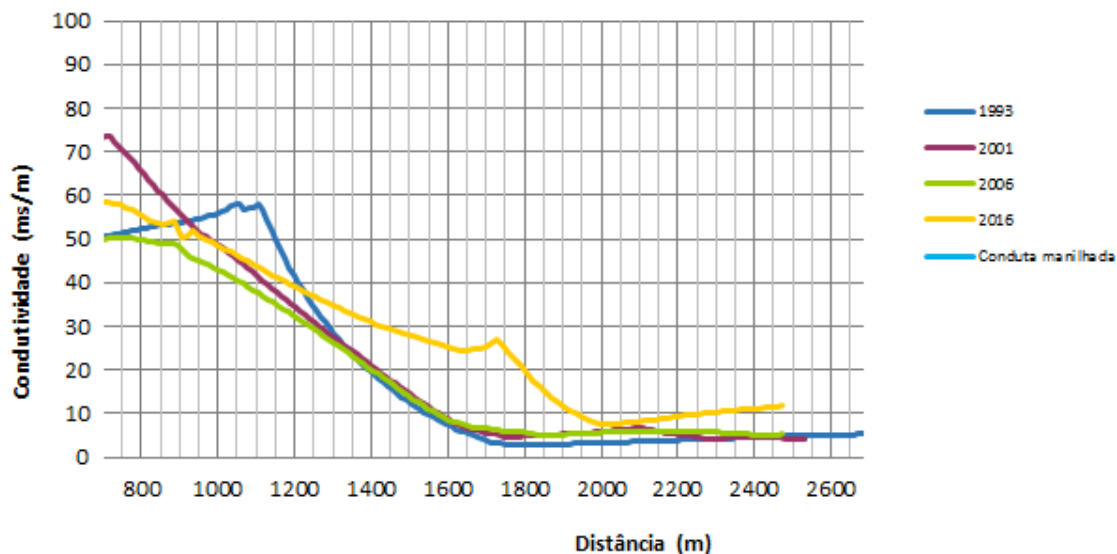


Figura 6.53 - Bobine vertical perfil N60°S (zona 2)

Até aos 1300 metros, verifica-se que todas as campanhas apresentam valores de condutividade muito elevados, variando entre 30 e 75 ms/m. Para todas as campanhas, os valores de condutividade obtidos com as bobines na vertical são inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal.

Depois dos 1300 metros, verifica-se que as campanhas de 1993, 2001 e 2006, apresentam valores muito semelhantes. Já a campanha de 2016, apresenta valores muito superiores. No entanto, para todas as campanhas verifica-se que os valores de condutividade decrescem com o aumento da distância, até valores inferiores a 10 ms/m.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.54).

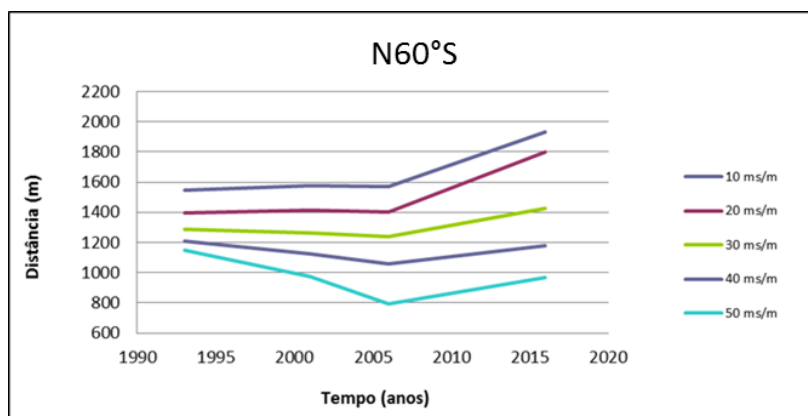


Figura 6.54 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)

Através da análise da figura 6.54, verifica-se que a pluma de contaminação experimenta uma regressão entre 1993 e 2001. Entre 2001 e 2006 o comportamento é semelhante, verificando-se um recuo gradual da pluma de contaminação entre 1993 e 2006. Já entre 2006 e 2016 a pluma de contaminação experimenta uma considerável expansão.

Em conclusão, verifica-se que junto à conduta manilhada os valores de condutividade aumentaram consideravelmente entre 1993 e 2001, sendo que nesta última foi onde se verificam os valores mais elevados de condutividade nesta zona. Já para os seguintes intervalos temporais, os valores de condutividade diminuem. A frente da pluma de contaminação experimenta uma regressão entre 1993 e 2006, para os valores elevados de condutividade; já para os valores mais baixos, a pluma de contaminação não apresenta variações consideráveis na sua dimensão. Entre 2006 e 2016 verifica-se que a pluma de contaminação expande-se para todos os valores de condutividade considerados.

6.6.5. Perfil N75°S

Bobine horizontal (figura 6.55)

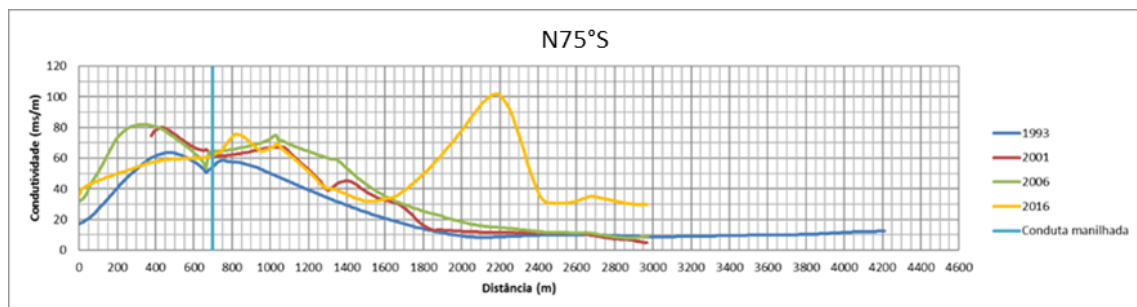


Figura 6.55 - Bobine horizontal perfil N75°S

Observa-se que todas as funções apresentam valores muito semelhantes, com exceção da campanha de 2016, que apresenta um máximo entre os 1600 e 2400 metros. Estes valores não podem ser considerados válidos, visto estes são calculados através do processo de interpolação que se verifica deficiente nesta zona, devido à ausência de pontos de medição, como se pode verificar na figura 6.56. Apesar disso observa-se que os valores de condutividade depois dos 2400 metros podem ser considerados válidos, devido à proximidade de vários pontos de medição.

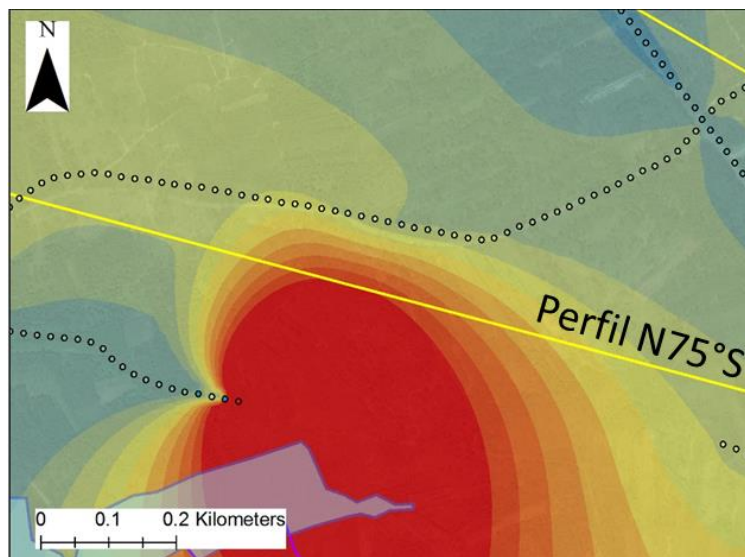


Figura 6.56 - Localização dos pontos de medição a Norte da lagoa de Veiros (campanha de 2016)

Os valores de condutividade de todas as campanhas consideradas são muito semelhantes até aos 1200 metros, sendo que entre os 200 e 1200 metros observam-se os valores muito elevados. Estes variam entre 40 e 80 ms/m.

A principal diferença entre as campanhas verifica-se na “velocidade” com que os valores de condutividade decrescem com o aumento da distância. De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.57).

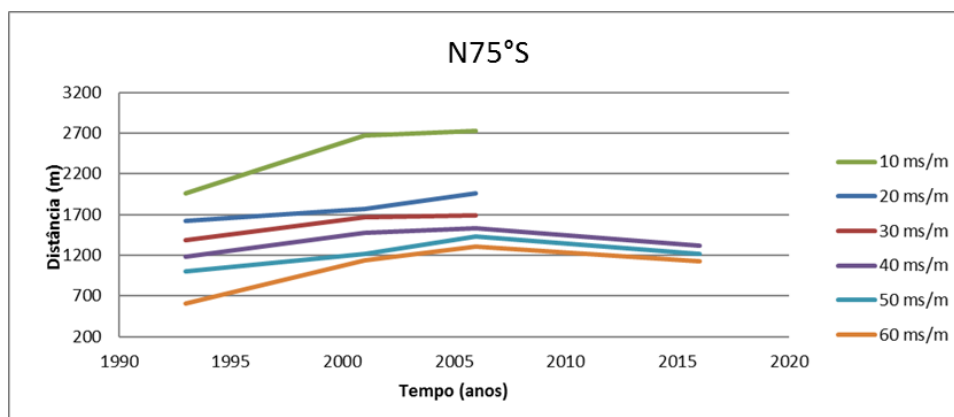


Figura 6.57 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)

Desde já, verifica-se que a evolução espaço temporal é distinta da observada nos perfis anteriores. Esta facto é justificado porque este perfil cruza uma zona contaminada distinta da analisada nos perfis anteriores. Esta zona corresponde à zona Este da lagoa de Veiros, onde se concluiu, através da análise realizada no capítulo 5, que se localiza um foco de contaminação que está muito provavelmente associado a uma eventual rotura na conduta manilhada e à eventual deposição de resíduos na zona Este da lagoa.

Através da análise da figura 6.57, observa-se que entre 1993 e 2006 a pluma de contaminação expande-se no espaço. Já entre 2006 e 2016, a pluma experimenta uma regressão para valores de condutividade iguais ou superiores a 40 ms/m. Os valores correspondentes a condutividades inferiores a 40 ms/m não estão representados visto que em 2016 não se verificam valores de condutividade inferiores ou iguais a 30 ms/m, pelo que se pode concluir que para valores baixos de condutividade, a pluma de contaminação experimentou uma expansão entre 2006 e 2016.

Bobine vertical (figura 6.58)

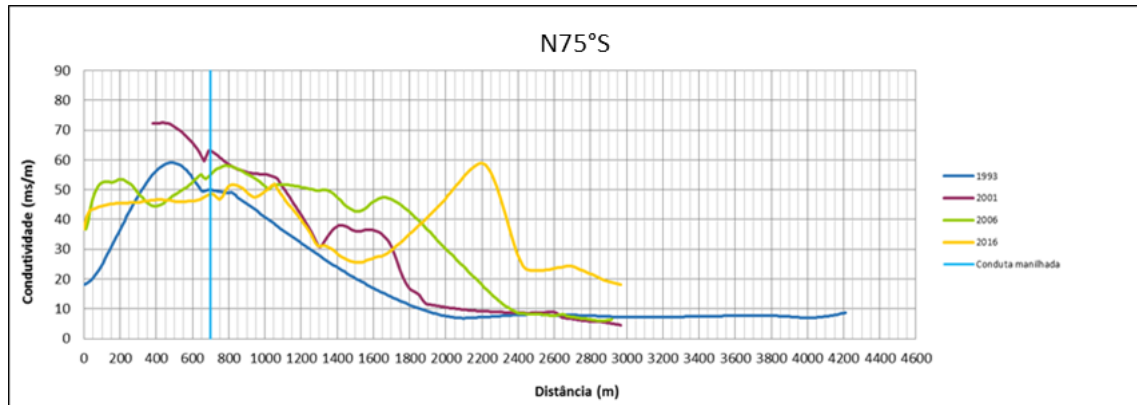


Figura 6.58 - Bobine vertical perfil N75°S

Os dados obtidos com as bobines na vertical apresentam um comportamento muito semelhante ao observado nos dados obtidos com as bobines na horizontal. Verifica-se novamente que, na campanha de 2016, os valores entre os 1600 e 2400 metros não são válidos pelas razões já anteriormente mencionadas.

Até aos 1400 metros, verifica-se que é uma zona onde se localizam os valores mais elevados de condutividade. A campanha de 1993 atinge condutividades máximas de 60 ms/m, valor ligeiramente inferior ao observado para as bobines na horizontal (65 ms/m). A campanha de 2001 atinge condutividades máximas de 75 ms/m, valor ligeiramente inferior ao observado para as bobines na horizontal (80 ms/m). A campanha de 2006 atinge condutividades máximas de 58 ms/m, valor inferior ao observado para as bobines na horizontal (83 ms/m). Na campanha de 2016, o valor de condutividade máximo é de 53 ms/m, valor inferior ao observado para as bobines na horizontal (75 ms/m).

Novamente o interessante é verificar a variação espaço temporal da frente da pluma de contaminação. De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.59).

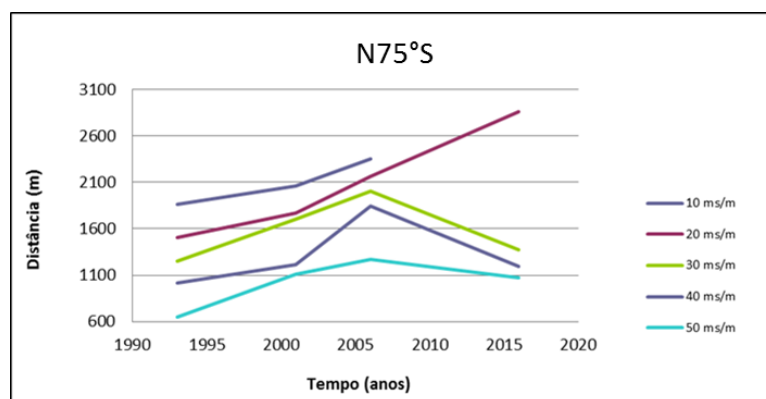


Figura 6.59 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)

Em relação à figura 6.59, verifica-se que o comportamento é similar ao observado para as bobines na horizontal, sendo que a pluma de contaminação experimenta uma expansão entre 1993 e 2006. Já entre 2006 e 2016, para valores de condutividade elevados, a pluma de contaminação

experimenta uma regressão espacial; para valores de condutividade inferiores ou iguais a 20 ms/m, a pluma de contaminação expande-se.

Em conclusão, verifica-se que a zona a Este da lagoa de Veiros apresenta valores de condutividade muito elevados. Em relação à frente da pluma de contaminação, esta tem-se expandido gradualmente no tempo, apenas apresentando uma regressão para valores de condutividade elevados entre 2006 e 2016.

6.6.6. Perfil N90°S

Bobine horizontal (figura 6.60)

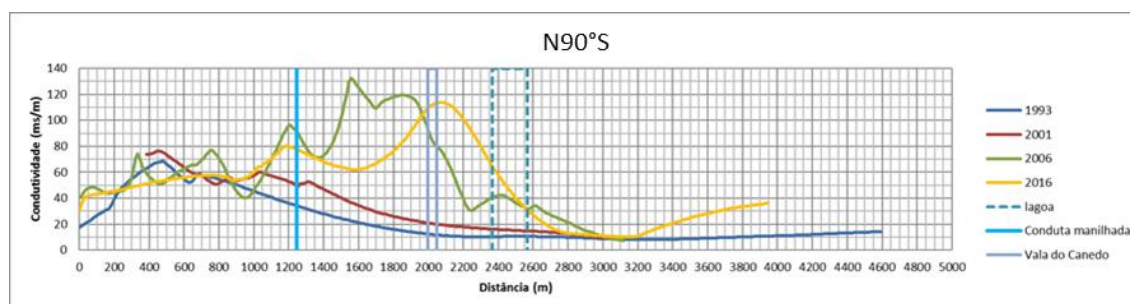


Figura 6.60 - Bobine horizontal perfil N90°S

Este perfil apresenta a particularidade de cruzar várias “fontes” de contaminação: a conduta manilhada, a vala do Canedo e a lagoa de Veiros. Tal como se pode verificar, as campanhas de 1993 e 2001 apresentam um comportamento bastante distinto das restantes campanhas. Este comportamento é justificado pela ausência de medições a Este da lagoa de Veiros, pelo que se assume que os dados representados são inválidos para:

- 1993: depois dos 1000 metros;
- 2001: depois dos 1400 metros.

Observa-se que até aos 1000 metros, as condutividades representadas variam entre 40 e 80 ms/m. Entre os 1000 e 1400 metros verifica-se que as condutividades correspondentes às campanhas de 2006 e 2016 apresentam um máximo que coincide com a localização da conduta manilhada. A partir dos 1400 metros, as campanhas de 2006 e 2016 voltam a subir, sendo que em 2006 é possível verificar que os valores mais elevados de condutividade localizam-se entre os 1400 metros e a vala do Canedo. Já para a campanha de 2016, os valores de condutividade mais elevados localizam-se um pouco mais para Oeste, entre a vala do Canedo e a Lagoa de Veiros. Os valores de condutividade relativamente mais baixos observados para campanha de 2016, entre a conduta manilhada e a vala do Canedo, devem-se muito provavelmente à ausência de medições nessa zona (figura 6.61).

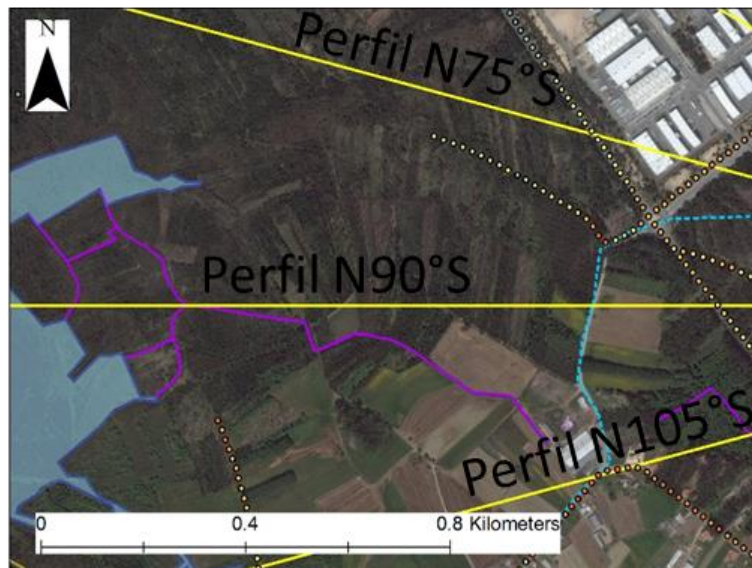


Figura 6.61 - Localização dos pontos de medição a Este da lagoa de Veiros (campanha de 2016)

Bobine vertical (figura 6.62)

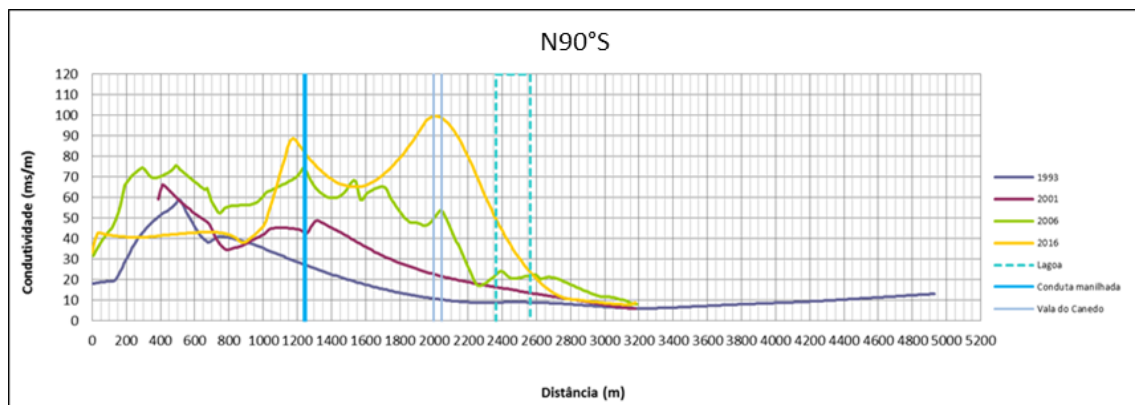


Figura 6.62 - Bobine vertical perfil N90°S

Até aos 1000 metros observa-se que as condutividades representadas variam entre 35 e 75 ms/m, ou seja, valores inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal. Entre os 1000 e os 1400 metros, observam-se novamente máximos nas campanhas de 2006 e 2016 que coincidem com a localização da conduta manilhada. Ao contrário do que se observa nos dados obtidos com as bobines na horizontal, observa-se que os valores de condutividade apresentados pela campanha de 2016 são superiores aos apresentados pela campanha de 2006. Junto à conduta manilhada, a campanha de 2006 apresenta uma condutividade de 75 ms/m, valor inferior ao obtido através das bobines na horizontal (85 ms/m), e a campanha de 2016 apresenta 85 ms/m, valor ligeiramente superior ao obtido através das bobines na horizontal (80 ms/m).

Entre a conduta manilhada e a vala do Canedo, verifica-se que os valores de condutividade correspondentes à campanha de 2006, variam entre 45 e 70 ms/m, valores inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal, que variam entre 65 e 130 ms/m. Sendo assim possível concluir que esta pluma de contaminação apresenta maior expressão em profundidade.

Junto à vala do Canedo, os valores de condutividade correspondentes à campanha de 2006, são muito inferiores aos correspondentes à campanha de 2016. Os valores de condutividade correspondentes à campanha de 2006 nesta zona variam entre 50 e 55 ms/m, valores inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal, onde os valores de condutividade variam entre 80 e 85 ms/m. Já para a campanha de 2016, para as bobines na vertical, observa-se que os valores de condutividade variam entre 95 e 100 ms/m, valores inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal, que variam entre 110 e 115 ms/m.

6.6.7. Perfil N105°S

Este perfil apresenta a particularidade de cruzar várias potenciais “fontes” de contaminação: a vala do Canedo, a conduta manilhada, um “braço” da lagoa de Veiros e a vala de Veiros. A campanha de 1993, volta a não apresentar dados válidos entre os 1000 e 2000 metros, devido à ausência de medições.

Bobine horizontal (figura 6.63)

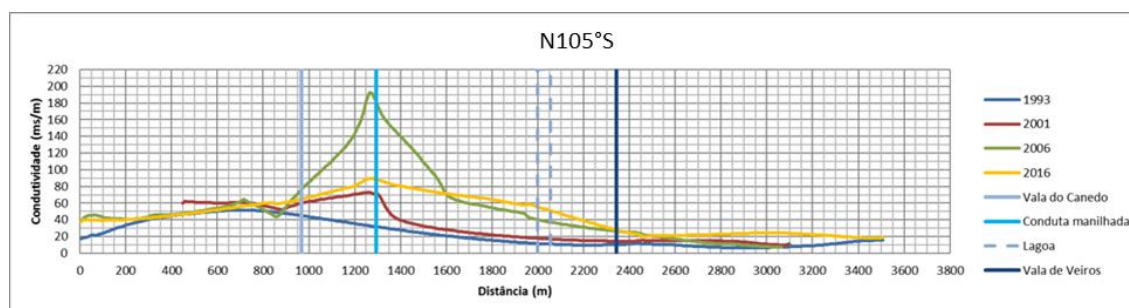


Figura 6.63 - Bobine horizontal perfil N105°S

Como se pode observar, apenas uma das potenciais fontes de contaminação parece ter influência direta nos valores de condutividade, trata-se da conduta manilhada.

Até aos 1000 metros os valores de condutividade variam entre 15 e 65 ms/m, estes valores são influenciados pela pluma de contaminação provocada pelo parque de lamas da Cires identificada nos perfis iniciais. Depois dos 1000 metros, excetuando-se a campanha de 1993, observa-se que em todas as campanhas os valores de condutividade aumentam, atingindo os máximos valores exatamente junto à conduta manilhada, onde se apresentam os seguintes valores:

- Campanha de 2001: 75 ms/m;
- Campanha de 2006: 190 ms/m;
- Campanha de 2016: 90 ms/m;

Depois da conduta manilhada, os valores de condutividade diminuem drasticamente até valores de *background*.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância, a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.64).

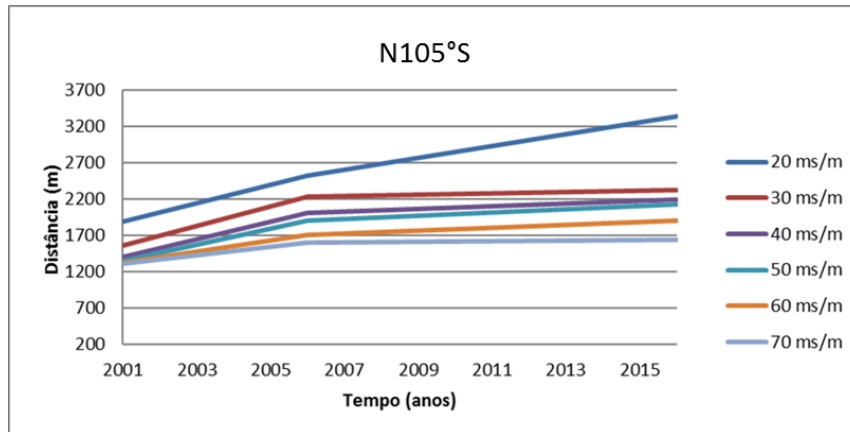


Figura 6.64 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)

Através da figura 6.64, verifica-se que a frente da pluma de contaminação tem-se vindo a expandir gradualmente no tempo. No entanto, junto à conduta manilhada, os valores de condutividade aumentaram entre 1993 e 2006 e diminuíram entre 2006 e 2016.

Bobine vertical (figura 6.65)

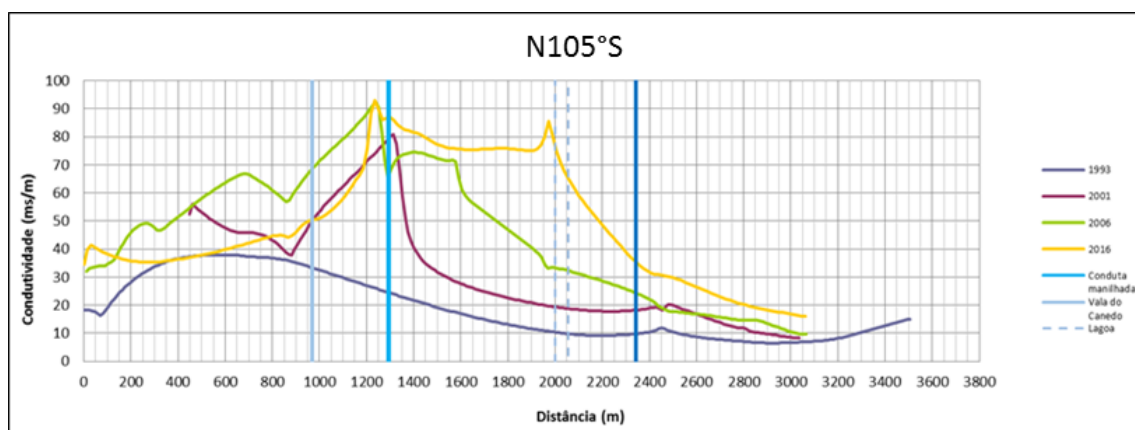


Figura 6.65 - Bobine vertical perfil N105°S

Até aos 1000 metros, os valores de condutividade variam entre 15 e 80 ms/m, sendo que a campanha de 2006 apresenta os valores mais elevados e a campanha de 1993 os mais baixos. Depois dos 1000 metros, os valores de condutividade aumentam drasticamente e, tal como foi observado nos dados obtidos com as bobines na horizontal, verifica-se que os valores máximos coincidem com a conduta manilhada ou muito próxima desta. Neste local, a campanha de 2001 apresenta valores de condutividade de 80 ms/m, valores superiores aos obtidos com as bobines na horizontal; a campanha de 2006 apresenta valores de 90 ms/m, valores inferiores aos obtidos com as bobines na horizontal; e por último a campanha de 2016 apresenta valores de 90 ms/m, valores semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal.

A partir dos 1300 metros, os valores de condutividade diminuem com o aumento da distância, com exceção dos dados da campanha de 2016, que apresentam um outro máximo coincidente com a localização do “braço” da lagoa de Veiros, onde se observam valores de condutividade de 85 ms/m.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância, a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo.

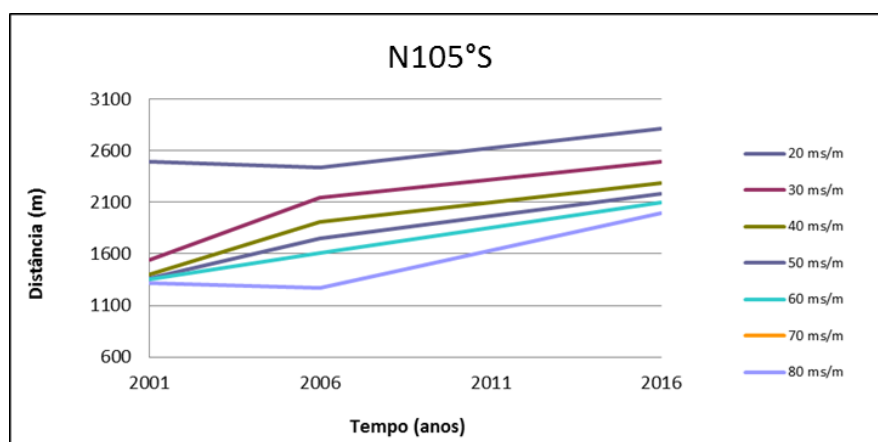


Figura 6.66 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)

Através da figura 6.66, conclui-se que a frente da pluma de contaminação tem vindo a expandir-se gradualmente no tempo, sendo que apenas apresenta ligeiras regressões entre 2001 e 2006, para condutividades de 80 e 20 ms/m.

6.6.8. Perfil N120°S

Bobine horizontal (figura 6.67)

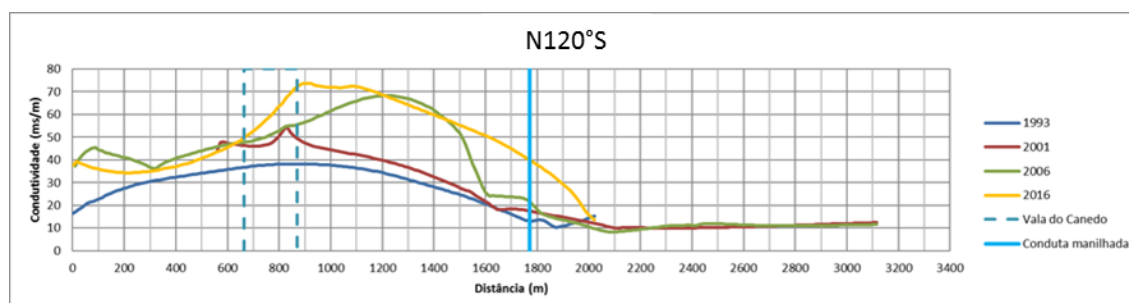


Figura 6.67 - Bobine horizontal perfil N120°S

Observa-se que os valores de condutividade mais elevados se localizam entre os 600 e 1600 metros. Apesar de os valores elevados parecerem estar associados à vala do Canedo, é muito provável que a influência desta não seja muito elevada. Os valores elevados devem-se antes à pluma de contaminação, provocada por uma eventual rotura na conduta manilhada localizada um pouco mais a Norte, observada no perfil anterior.

Os valores de condutividade, até aos 600 metros, variam entre 15 e 50 ms/m. Estes valores devem-se à pluma de contaminação provocada pelo parque de lamas da Cires, tal como foi observado nos primeiros perfis analisados. Depois dos 600 metros, os valores de condutividade aumentam consideravelmente, principalmente na campanha de 2006 e 2016, que atingem valores de 68 e 75 ms/m respetivamente. Com o aumento da distância, os valores de condutividade diminuem.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.68).

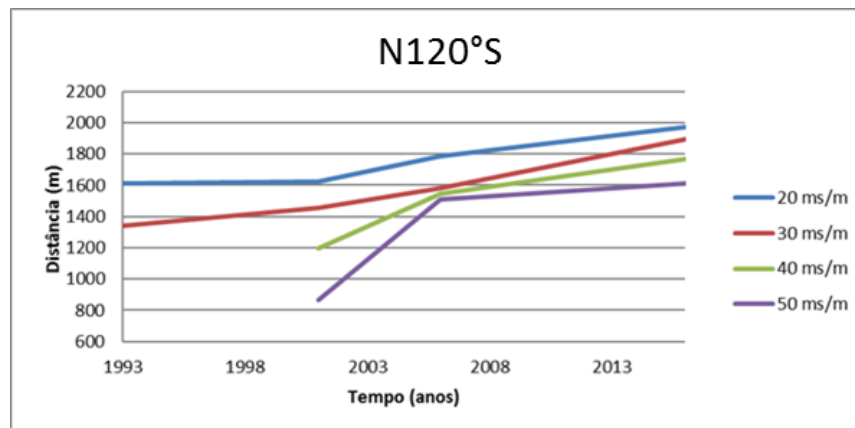


Figura 6.68 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine horizontal)

Através da análise da figura 6.68, conclui-se que a frente da pluma de contaminação tem vindo a expandir-se gradualmente no tempo. A ausência de valores na campanha de 1993, para condutividades de 40 e 50 ms/m, deve-se ao facto de não se registarem valores de condutividade dessa magnitude nessa campanha, o que permite constatar a considerável subida dos valores de condutividade entre 1993 e 2001.

Bobine vertical (figura 6.69)

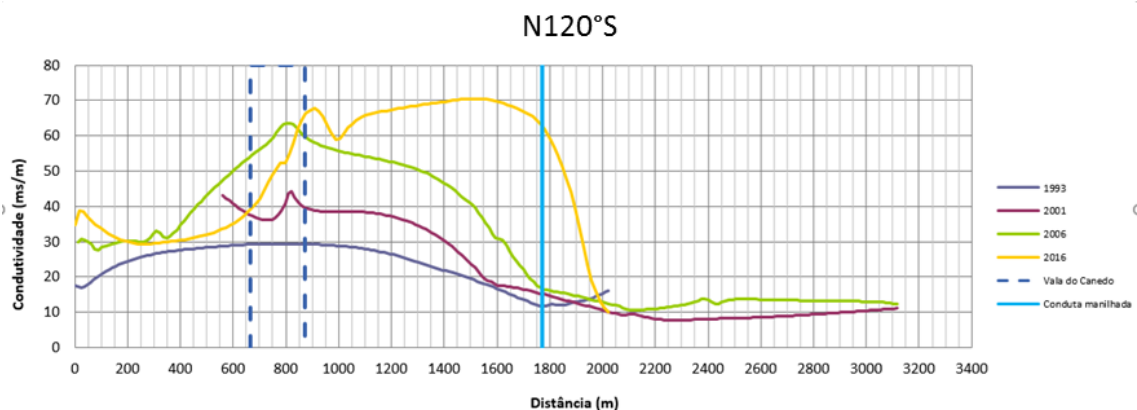


Figura 6.69 - Bobine vertical perfil N120°S

Observa-se que o comportamento dos valores de condutividade é muito semelhante ao apresentado pelos dados obtidos com as bobines na horizontal. Sendo que no geral os valores apresentados pelas bobines na vertical são inferiores aos apresentados pelas bobines na horizontal. Apesar disso, verifica-se que os valores de condutividade juntos à localização da conduta manilhada em 2016, são muito superiores aos apresentados pela bobine na horizontal. Com o aumento da distância, os valores de condutividade diminuem.

De seguida apresenta-se o estudo da propagação da frente da pluma de contaminação ao longo dos anos, através da representação da distância a que as funções representadas atingem certos valores de condutividade, em função do tempo (figura 6.70).

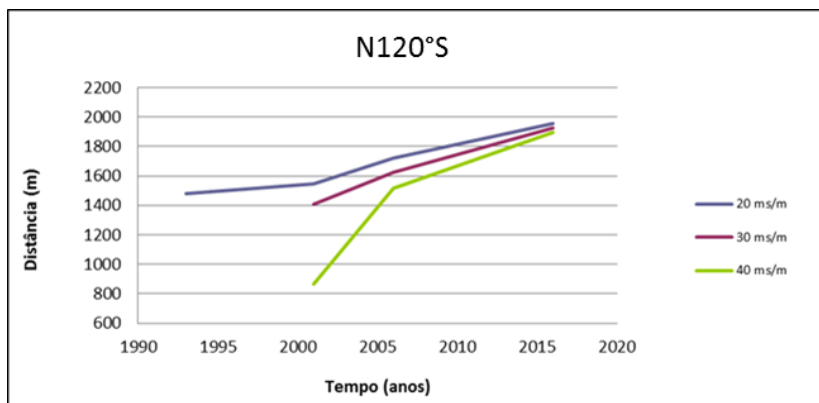


Figura 6.70 - Distância vs tempo para valores de condutividade (bobine vertical)

Através da análise da figura 6.70, verifica-se que os resultados obtidos são muito semelhantes aos apresentados pelas bobines na horizontal, conclui-se que a frente da pluma de contaminação tem vindo a expandir-se gradualmente no tempo.

6.6.9. Cálculo das velocidades

Para quantificar a evolução espaço temporal da pluma de contaminação, procedeu-se ao cálculo das velocidades de avanço/recuo da frente da pluma de contaminação. Visto que os dados da condutividade foram estudados em função de duas variáveis, o tempo e o espaço, procedeu-se à representação das velocidades calculadas através de duas tabelas ligeiramente distintas, facilitando assim a leitura dos dados (tabela 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5). A primeira tabela, realça a localização espacial; já a segunda tabela realça a localização temporal. As cores utilizadas no preenchimento das células da tabela, também têm como objetivo facilitar a leitura da tabela, sendo que a cor azul corresponde a “velocidades negativas”, ou seja, a recuos da frente da pluma de contaminação; e o verde corresponde a “velocidades positivas”, ou seja, á expansão da pluma de contaminação. Também foram coloridas algumas células onde os valores de velocidade não foram calculados. Estas células correspondem a certos valores de condutividade que não foram medidos nas campanhas em questão, mas que foram medidos na campanha anterior. É importante referir que fisicamente não existem velocidades negativas, estas apenas servem para identificar o recuo da frente da pluma de contaminação. Todas as velocidades calculadas estão em metros por ano.

Bobine horizontal

Tabela 6.2 – Tabela de velocidades de avanço/recuo 1 (bobine horizontal)

condutividade (ms/m)	N30°S		N45°S		N60°S			N75°S			N105°S			N120°S		
	2001/06	2006/16	2001/06	2006/16	1993/01	2001/06	2006/16	1993/01	2001/06	2006/16	2001/06	2006/16	1993/01	2001/06	2006/16	
10	9.83711	-	4.6701	-	-11.045	3.7789	28.4668	88.556	12.08	-	-	-	-	-	-	
20	23.8953	-	1.1887	90.743	-9.6867	0.7728	30.6891	18.029	38.268	-	126.8	81.5093	0.9459	33.0632	18.6166	
30	13.599	-	2.1336	77.015	-9.6063	0.9011	34.6464	35.452	5.0589	-	135.74	8.2818	14.131	24.9557	31.1907	
40	5.28747	-	0.6866	68.004	-11.844	0.7186	27.6273	36.462	11.525	-21.597	120.55	18.8875	-	69.8953	22.4247	
50	-12.065	20.9971	-2.8983	63.157	-15.417	-0.4766	29.6424	27.157	42.111	-22.09	109.96	22.1825	-	128.9	10.368	
60	-29.306	28.7852	-11.983	62.127	-20.357	-2.4259	31.4826	65.943	34.55	-18.358	74.559	19.7253	-	-	-	
70	-43.945	34.688	1.4251	51.45	-	-	-	-	-	-	59.454	3.53891	-	-	-	
80	-54.947	38.8688	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
90	-61.618	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabela 6.3 - Tabela de velocidades de avanço/recuo 2 (bobine horizontal)

condutividade (ms/m)	1993-2001			2001-2006						2006-2016					
	N60°S	N75°S	N120°S	N30°S	N45°S	N60°S	N75°S	N105°S	N120°S	N30°S	N45°S	N60°S	N75°S	N105°S	N120°S
10	-11.045	88.5556	-	9.8371	4.6701	3.7789	12.0803	-	-	-	-	28.4668	-	-	-
20	-9.6867	18.0288	0.9459	23.895	1.1887	0.7728	38.2682	126.8	33.063	-	90.743	30.6891	-	81.5093	18.6166
30	-9.6063	35.4519	14.131	13.599	2.1336	0.9011	5.05891	135.74	24.956	-	77.015	34.6464	-	8.2818	31.1907
40	-11.844	36.4623	-	5.2875	0.6866	0.7186	11.5253	120.55	69.895	-	68.004	27.6273	-21.6	18.8875	22.4247
50	-15.417	27.1572	-	-12.065	-2.8983	-0.4766	42.1115	109.96	128.9	20.997	63.157	29.6424	-22.09	22.1825	10.368
60	-20.357	65.943	-	-29.306	-11.983	-2.4259	34.5496	74.559	-	28.785	62.127	31.4826	-18.36	19.7253	-
70	-	-	-	-43.945	1.4251	-	-	59.454	-	34.688	51.45	-	-	3.53891	-
80	-	-	-	-54.947	-	-	-	-	-	38.869	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-61.618	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Através da análise da tabela 6.2, é possível verificar que nos perfis N105°S e N120°S apenas se verificam valores de velocidade positivos, ou seja, ocorreu uma expansão da pluma de contaminação nesta zona. Nos restantes perfis, ocorrem recuos e expansões da pluma de contaminação. O que distingue os perfis N105°S e N120°S dos restantes, é o facto destes serem os únicos perfis que cruzam a pluma de contaminação localizada a Este da Lagoa de Veiros, enquanto que os restantes cruzam a pluma de contaminação localizada a Oeste do CQE, associada principalmente ao parque de lamas da Cires. É possível verificar que estas duas plumas apresentam uma evolução espaço-temporal distinta, tal facto está muito provavelmente associado ao tipo de fonte de contaminação. É muito provável que a fonte de contaminação associada à pluma de contaminação localizada a Este da lagoa de Veiros tenha estado continuamente em atividade durante os intervalos temporais estudados, provocando assim uma expansão continua da pluma de contaminação para todos os valores de condutividade considerados. Esta fonte de contaminação, em laboração contínua, é muito provavelmente uma rotura na conduta manilhada, mas a hipótese da deposição de resíduos realizada entre as campanhas no local em questão, também é válida e explicaria a extensa dimensão da pluma de contaminação em questão.

Na tabela 6.3, é possível verificar que o intervalo temporal em que as plumas de contaminação experimentaram uma maior expansão é entre 2006 e 2016. Tal facto poderá estar relacionado com a intervenção do ERASE, que inevitavelmente terá perturbado o sistema o que provocou que alguns contaminantes se alastrassem pela zona estudada.

Bobine Vertical

Tabela 6.4 - Tabela de velocidades de avanço/recuo 1 (bobine vertical)

condutividade (ms/m)	N30°S		N45°S		N60°S			N75°S			N105°S		N120°S		
	2001/06	2006/16	2001/06	2006/16	1993/01	2001/06	2006/16	1993/01	2001/06	2006/16	2001/06	2006/16	1993/01	2001/06	2006/16
10	28.8506	-	8.76626	-	3.69352	-1.1187	36.4644	25.2245	59.0069	-	-	-	-	-	-
20	9.69691	-	-1.3388	77.2102	2.74498	-2.6051	39.6549	32.5751	79.8876	69.2847	-12.417	37.6913	8.23959	35.0835	23.424
30	3.00984	5.65738	-0.866	63.6265	-2.7892	-5.1968	18.9027	57.279	58.9868	-62.922	121.738	34.4567	-	43.8517	29.959
40	-8.609	14.4764	3.36784	22.166	-10.698	-12.418	11.8667	24.7165	125.547	-64.582	100.484	38.3469	-	129.932	37.861
50	-11.518	18.8845	17.284	13.4118	-21.845	-36.914	17.5231	58.105	31.8642	-19.761	77.0354	43.4409	-	-	-
60	-8.9934	11.8376	9.38234	11.4506	-	-	-	-	-	-	52.3104	48.2969	-	-	-
70	-2.9924	-2.1386	-	-	-	-	-	-	-	-	48.4389	44.6798	-	-	-
80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-10.289	72.4238	-	-	-

Tabela 6.5 - Tabela de velocidades de avanço/recuo 2 (bobine vertical)

condutividade (ms/m)	1993-2001			2001-2006						2006-2016					
	N60°S	N75°S	N120°S	N30°S	N45°S	N60°S	N75°S	N105°S	N120°S	N30°S	N45°S	N60°S	N75°S	N105°S	N120°S
10	3.69352	25.2245	-	28.8506	8.76626	-1.1187	59.0069	-	-	-	-	36.4644	-	-	-
20	2.74498	32.5751	8.23959	9.69691	-1.3388	-2.6051	79.8876	-12.417	35.0835	-	77.2102	39.6549	69.2847	37.6913	23.424
30	-2.7892	57.279	-	3.00984	-0.866	-5.1968	58.9868	121.738	43.8517	5.65738	63.6265	18.9027	-62.922	34.4567	29.959
40	-10.698	24.7165	-	-8.609	3.36784	-12.418	125.547	100.484	129.932	14.4764	22.166	11.8667	-64.582	38.3469	37.861
50	-21.845	58.105	-	-11.518	17.284	-36.914	31.8642	77.0354	-	18.8845	13.4118	17.5231	-19.761	43.4409	-
60	-	-	-	-8.9934	9.38234	-	-	52.3104	-	11.8376	11.4506	-	-	48.2969	-
70	-	-	-	-2.9924	-	-	-	48.4389	-	-2.1386	-	-	-	44.6798	-
80	-	-	-	-	-	-	-	-10.289	-	-	-	-	-	72.4238	-

Para as bobines na vertical, os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos com as bobines na horizontal, sendo que muitas vezes não foi possível calcular velocidades para valores de

condutividade mais elevados, visto que a maior parte das vezes os valores de condutividade medidos com as bobines na vertical são inferiores aos medidos com as bobines na horizontal.

Independentemente da geometria utilizada, verifica-se que muitas vezes as velocidades negativas verificam-se preferencialmente para valores de condutividade elevados. Este comportamento observa-se preferencialmente nos perfis que cruzam a pluma de contaminação associada ao parque de lamas da Cires e poderá corresponder a um processo de dissolução dos contaminantes depositados.

6.6.10. Conclusões

Através da análise dos dados recolhidos com o equipamento EM-34 foi possível localizar duas grandes plumas de contaminação causadas por distintas fontes de contaminação:

- Pluma de contaminação 1: localizada junto ao CQE, associada ao parque de lamas da Cires e a uma eventual rotura na conduta manilhada;
- Pluma de contaminação 2: localizada a Este da lagoa de Veiros, associada à vala do Canedo e a uma outra eventual rotura na conduta manilhada ou à eventual deposição de resíduos na zona em questão.

Através do cálculo de velocidades de progressão/regressão das duas plumas de contaminação, foi possível verificar que estas apresentam evoluções espaço temporais distintas. A pluma de contaminação 1 apresenta o seguinte comportamento: para os valores de condutividade elevadas verifica-se que geralmente a pluma de contaminação apresenta uma regressão espaço temporal; já para valores de condutividades baixos, a pluma de contaminação apresenta uma progressão espaço temporal. Este comportamento verifica-se com maior intensidade entre 2001 e 2006 e o que acontece é que junto às fontes de contaminação os valores de condutividade baixam com o passar do tempo; já em zonas mais afastadas, os valores de condutividade aumentam. Este comportamento corresponde a um processo de dissolução dos contaminantes da fonte (neste caso o parque de lamas), sendo que esta pode ser designada por fonte passiva, visto que muito provavelmente não foram depositados quaisquer tipos de resíduos durante o intervalo temporal estudado. A deposição de resíduos durante o intervalo temporal estudado, resultaria num provável aumento das condutividades junto à fonte de contaminação, o que não se verifica. Por outro lado, a pluma de contaminação 2, pode ser designada por fonte de contaminação ativa, visto que quase todas as velocidades calculadas são positivas. Isto corresponde a um aumento dos valores de condutividade nas zonas proximais à fonte de contaminação (conduta manilhada e vala do Canedo) e também nas zonas mais distantes à fonte de contaminação. Ou seja, é muito provável que a conduta manilhada continue a ser usada para conduzir efluentes provenientes do CQE ou que tenham sido depositados resíduos nos intervalos temporais estudados na zona em questão.

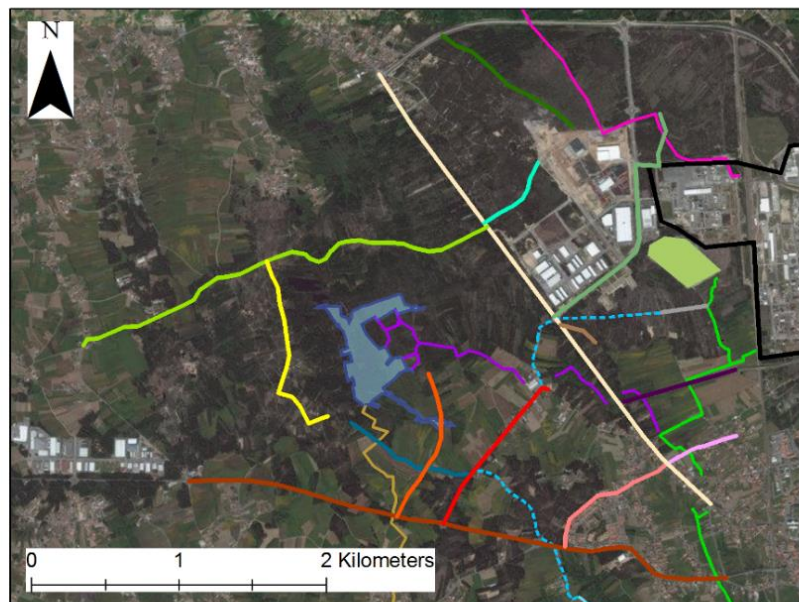
6.7. Estudo do efeito da variação sazonal nas medidas de condutividade

6.7.1. Introdução

Este capítulo tem como objetivo verificar o efeito da variação sazonal nas medidas de condutividade recolhidas com o equipamento EM-34. Para tal foi realizada a comparação das medidas entre as duas campanhas realizadas em 2016: uma em fevereiro e outra em setembro. A variação do nível freático é a principal consequência da mudança das estações do ano, visto que a

fonte de recarga do aquífero é a água da chuva. Tafnes et al. (2012) verificou que, através da análise de águas subterrâneas recolhidas num aquífero exposto a contaminação agrícola, as amostras recolhidas nos meses de menor pluviosidade apresentam valores de condutividade mais elevados do que as amostras recolhidas em meses de maior pluviosidade. Conclui-se que este comportamento depende da irrigação agrícola efetuada durante os meses de menor precipitação e também devido à diluição dos contaminantes provocada pela quantidade de água proveniente da precipitação. Assim, verifica-se que a recarga de um aquífero através da precipitação, resulta na diluição dos principais contaminantes, o que por sua vez faz com que os valores de condutividade diminuam. Assim, espera-se que na campanha realizada em fevereiro apresente valores de condutividade inferiores aos recolhidos na campanha realizada em setembro. Para estudar a variação dos valores de condutividade, optou-se por comparar medições coincidentes nas duas campanhas. Assim chegou-se à conclusão que as duas campanhas realizadas apresentam os seguintes perfis coincidentes:

Perfis coincidentes EM-34 (fevereiro e setembro)



- | | |
|---|-------------------------------|
| Lagoa de Veiros | caminho lagoa Oeste |
| Complexo Químico de Estarreja | estrada M558-3 e rua da Mata |
| Conduta manilhada 1975 (localização provável) | caminho vala da Breja Oeste |
| Vala não documentada | caminho capela do Deserto |
| Vala de Veiros | estrada CQE |
| Vala do Canedo | caminho parque de lamas Sul 2 |
| Vala de S. Filipe | caminho parque de lamas Sul 1 |
| Vala da Breja | caminho ponte |
| Esteiro Estarreja | Estrada de Pardilhó |
| Parque de Lamas da CIRES | Rua Maj. Ferreira |
| rua do Canedo | Rua da Urbanização |
| caminho lagoa Este | Estrada N109-5 |
| Caminho lagoa Sul | |

Figura 6.71 – Perfis coincidentes entre as duas campanhas realizada em 2016

6.7.2. Estrada N109-5 (Oeste -> Este)

Observa-se que, tanto para as medidas efetuadas com as bobines na horizontal (figura 6.72) como para as bobines vertical (figura 6.73), os resultados obtidos são muito semelhantes, não se verificando diferenças significativas entre as duas campanhas. Os valores de condutividade elevados que surgem a partir dos 2250 metros, devem-se às várias fontes de ruído identificadas na zona em questão, que corresponde a uma zona povoada. O facto de em ambas as campanhas os valores de condutividade elétrica desta zona serem muito semelhantes, por vezes até iguais, deve-se ao facto das fontes de ruído na zona em questão serem fontes de ruído fixas, tais como postes de eletricidade e grades metálicas, que acabaram por influenciar as medições em ambas as campanhas (figura 6.74).

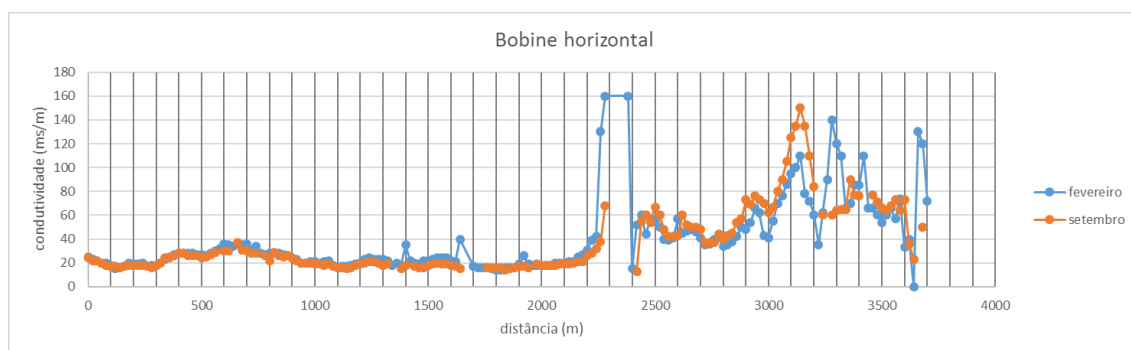


Figura 6.72 – Valores de condutividade aparente ao longo da estrada N109-5 (Oeste -> Este) (bobine horizontal)

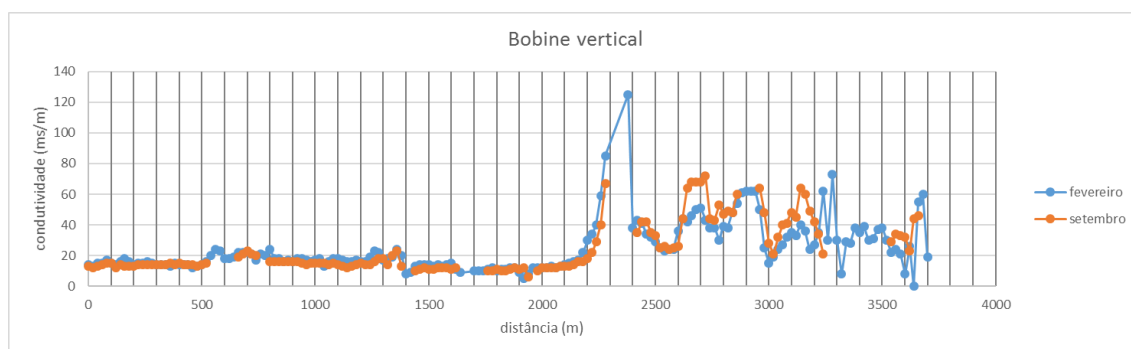


Figura 6.73 - Valores de condutividade aparente ao longo da estrada N109-5 (Oeste -> Este) (bobine vertical)



Figura 6.74 - Troço da Estrada N109-5 (imagem retirada do Google Earth)

6.7.3. Rua da Urbanização (SW -> NE)

Tal como acontece na parte final do perfil anterior, este perfil localiza-se numa zona povoada onde as fontes de ruído são abundantes. Estas são perceptíveis nos gráficos construídos através de variações bruscas do valor da condutividade entre dois pontos de medição adjacentes (figura 6.75 e 6.76). Ao contrário do perfil anterior, os valores de condutividade apresentam algumas disparidades entre as campanhas. Este comportamento deve-se ao facto de neste caso as fontes de ruído não serem fixas, tais como automóveis estacionados, que muito provavelmente influenciaram a campanha realizada em fevereiro. Durante a campanha de setembro não se encontrava nenhum veículo estacionado nesta rua. No entanto verifica-se que os dados recolhidos com as bobines na vertical na campanha realizada em setembro, os dados são bastantes satisfatórios, não apresentando grandes variações nos valores de condutividade. O mesmo acontece para a campanha de fevereiro a partir dos 440 metros. Assim disso verifica-se que, a partir dos 640 metros, a campanha efetuada em setembro, apresenta valores de condutividade superiores aos obtidos na campanha realizada em fevereiro.

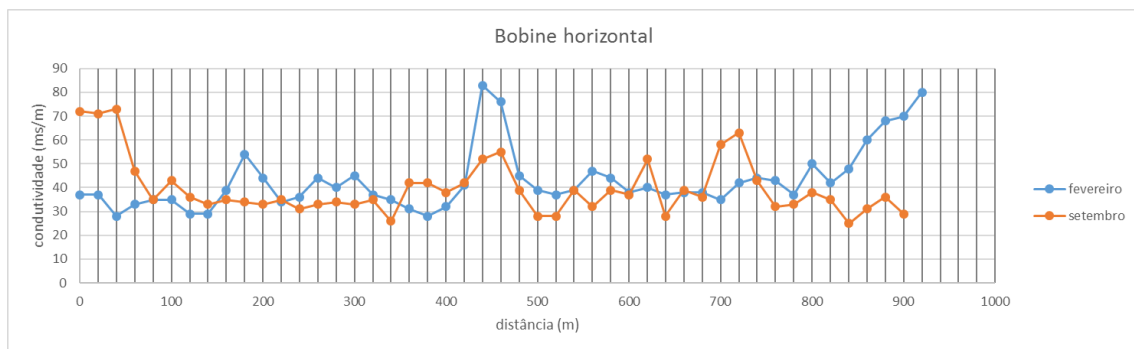


Figura 6.75 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua da Urbanização (SW -> NE) (bobine horizontal)

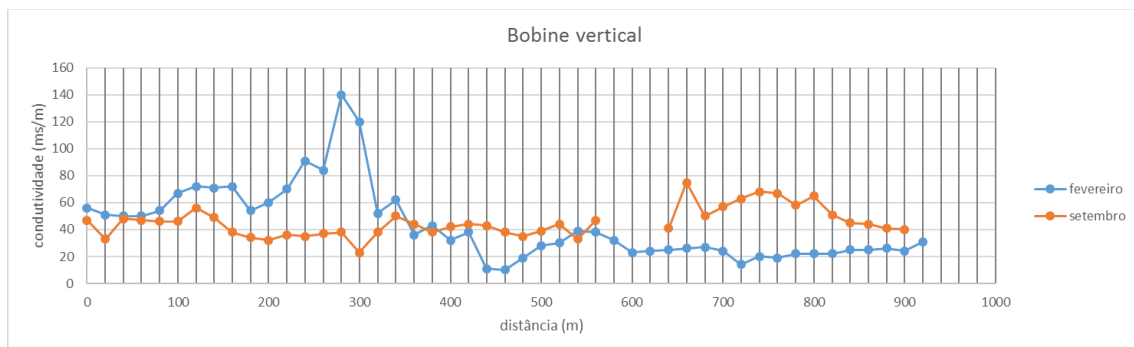


Figura 6.76 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua da Urbanização (SW -> NE) (bobine vertical)

6.7.4. Rua Maj. Ferreira (Este -> Oeste)

Nas duas situações apresentadas (figura 6.77 e 6.78), observa-se que, a partir dos 160 metros, os valores de condutividade medidos na campanha efetuada em setembro, são superiores aos valores de condutividade medidos na campanha efetuada em fevereiro. Apesar disso, é necessário referir, novamente, que se trata de uma zona povoada, onde as fontes de ruído são abundantes.

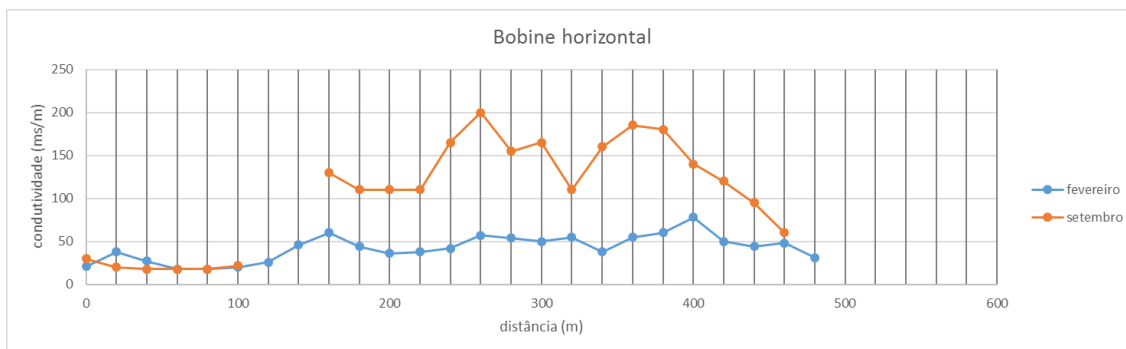


Figura 6.77 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua Maj. Ferreira (Este -> Oeste) (bobine horizontal)

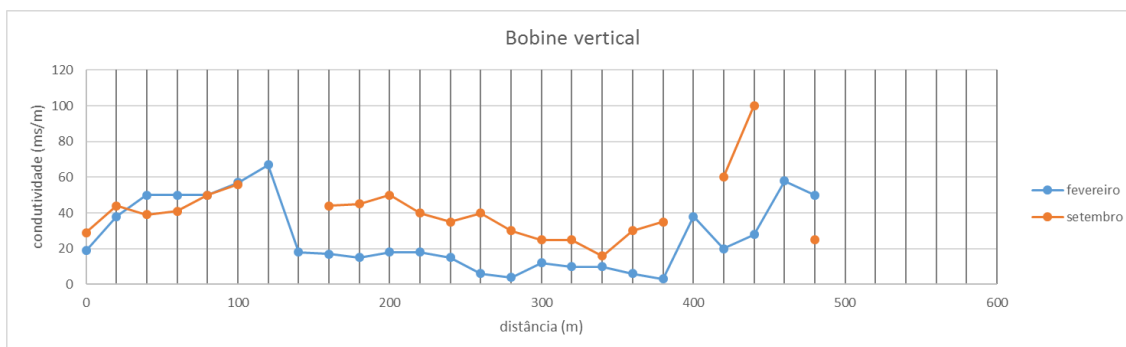


Figura 6.78 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua Maj. Ferreira (Este -> Oeste) (bobine vertical)

6.7.5. Estrada da Pardilhó (NW -> SE)

Grande parte deste perfil situa-se em zona florestada (até aos 3000 metros), onde as fontes de ruído são praticamente inexistentes. Nesta parte do perfil, verifica-se que os valores de condutividade medidos são muito semelhantes entre si, sendo apenas de referir que, entre os 2400 e os 2800 metros, os valores de condutividade medidos em setembro, são ligeiramente inferiores aos medidos em fevereiro (figura 6.79 e 6.80).

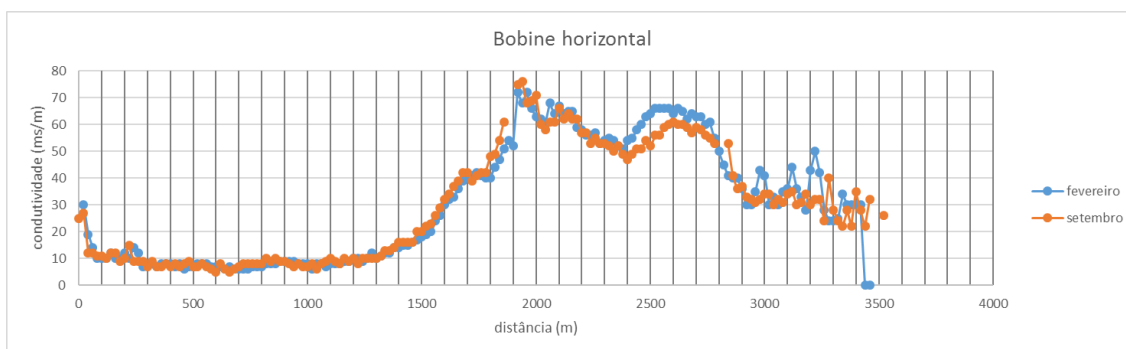


Figura 6.79 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada da Pardilhó (NW -> SE) (bobine horizontal)

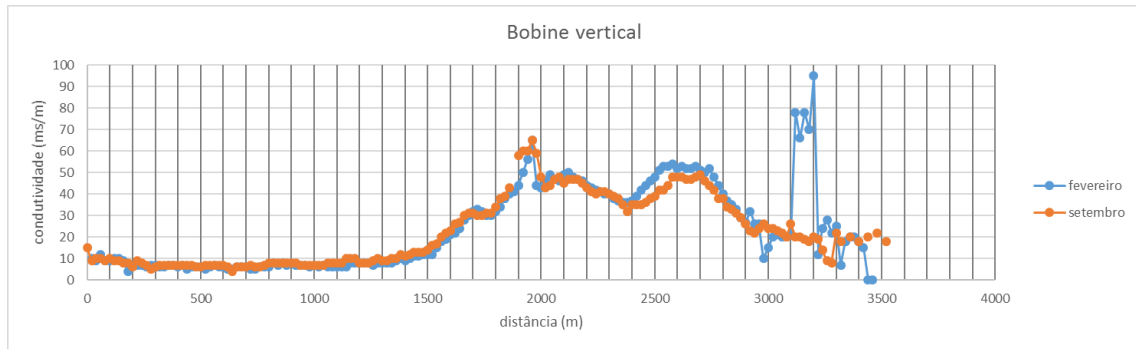


Figura 6.80 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada da Pardilhó (NW -> SE) (bobine vertical)

6.7.6. Caminho ponte (Este -> Oeste)

Nos dois casos apresentados, os valores de condutividade medidos nas duas campanhas são muito semelhantes (figura 6.81 e 6.82).

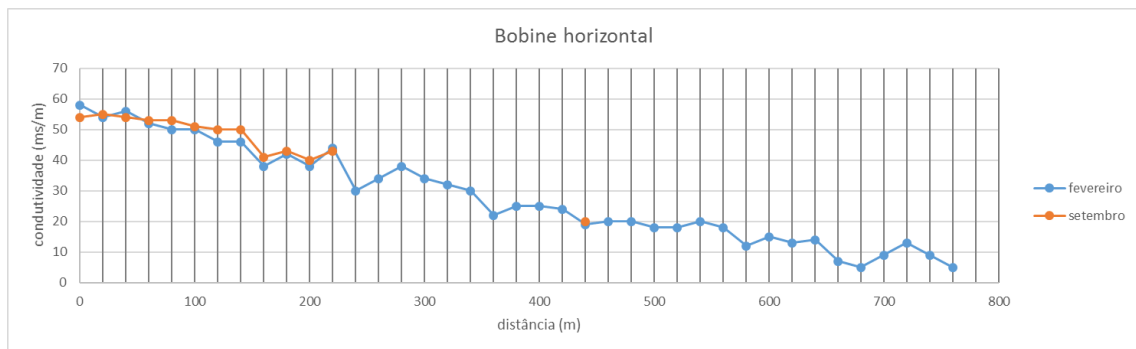


Figura 6.81 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho ponte (Este -> Oeste) (bobine horizontal)

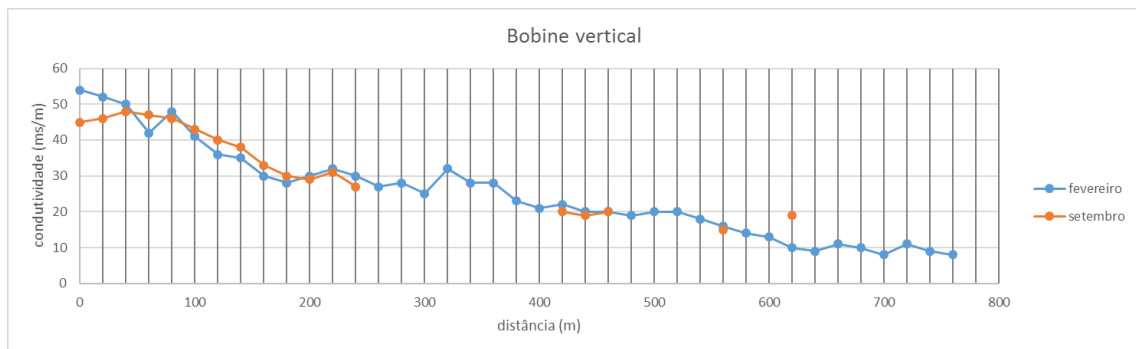


Figura 6.82 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho ponte (Este -> Oeste) (bobine vertical)

6.7.7. Caminho parque de lamas Sul 1 (Oeste -> Este)

Em ambas as situações (figura 6.83 e 6.84), verifica-se que os valores de condutividade medidos nas duas campanhas são muito semelhantes, verificando-se que os valores de condutividade medidos em fevereiro são ligeiramente superiores aos medidos em setembro.

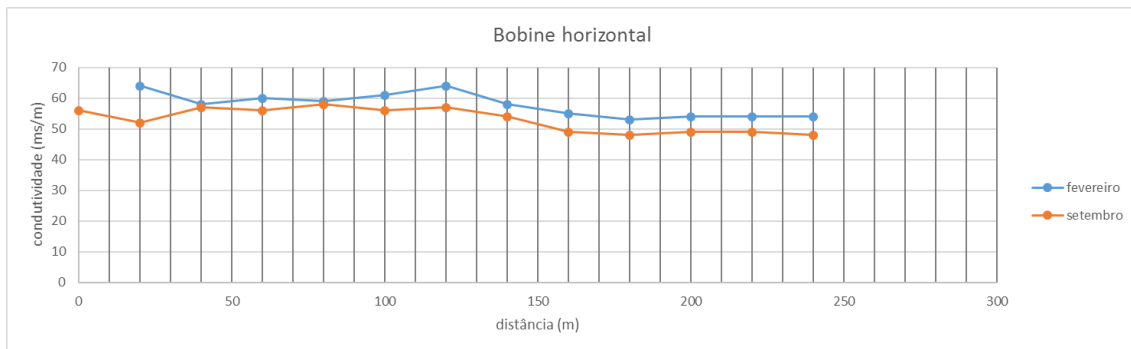


Figura 6.83 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 1 (Oeste -> Este) (bobine horizontal)

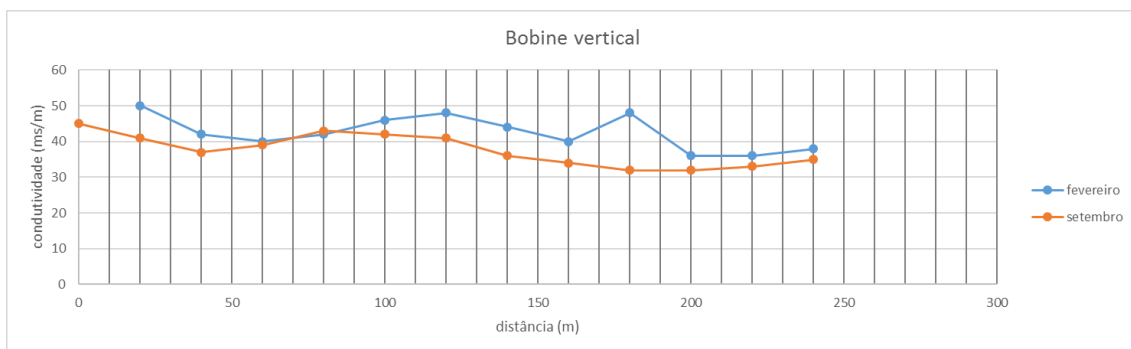


Figura 6.84 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 1 (Oeste -> Este) (bobine vertical)

6.7.8. Caminho parque de lamas Sul 2 (Oeste -> Este)

Nos dois casos apresentados (figura 6.85 e 6.86), os valores de condutividade medidos nas duas campanhas, são muito semelhantes.

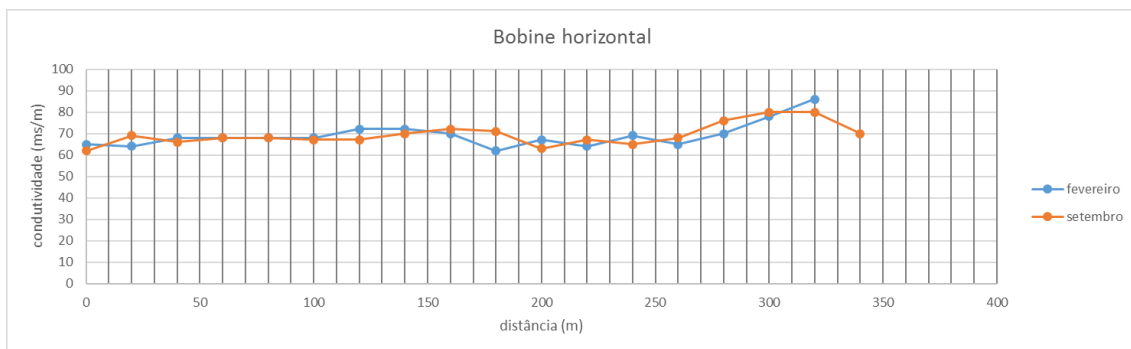


Figura 6.85 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 2 (Oeste -> Este) (bobine horizontal)

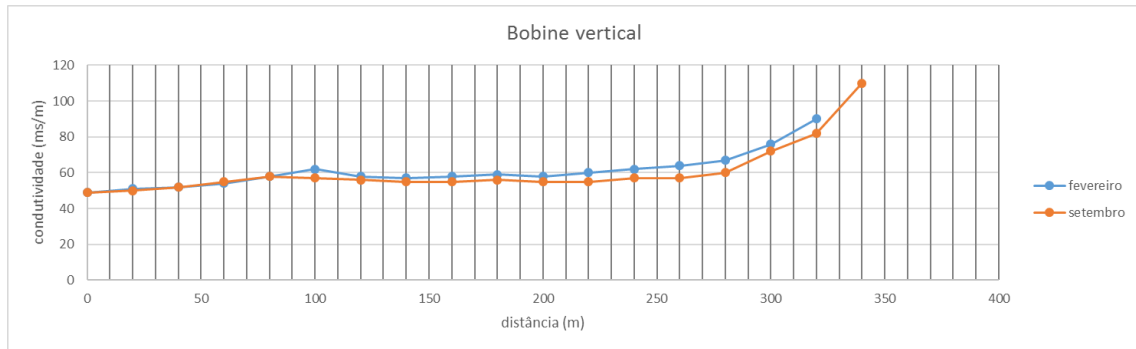


Figura 6.86 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho parque de lamas Sul 2 (Oeste -> Este) (bobine vertical)

6.7.9. Estrada CQE (Sul -> Norte)

Nos dois casos apresentados (figura 6.87 e 6.88), os valores de condutividade medidos nas duas campanhas, são muito semelhantes, exceto a partir dos 1440 metros, onde os valores de condutividade medidos em setembro são muito superiores aos medidos em fevereiro. No entanto, é muito improvável que esta variação seja motivada pela variação sazonal. A zona referida coincide com a localização da vala da Breja e, muito provavelmente, a subida dos valores de condutividade medidos neste local, está relacionada com algum tipo de descarga efetuada entre as campanhas. A influência sazonal é rejeitada como justificação desta variação dos valores devido à amplitude desta, que em alguns casos é superior a 60 ms/m.

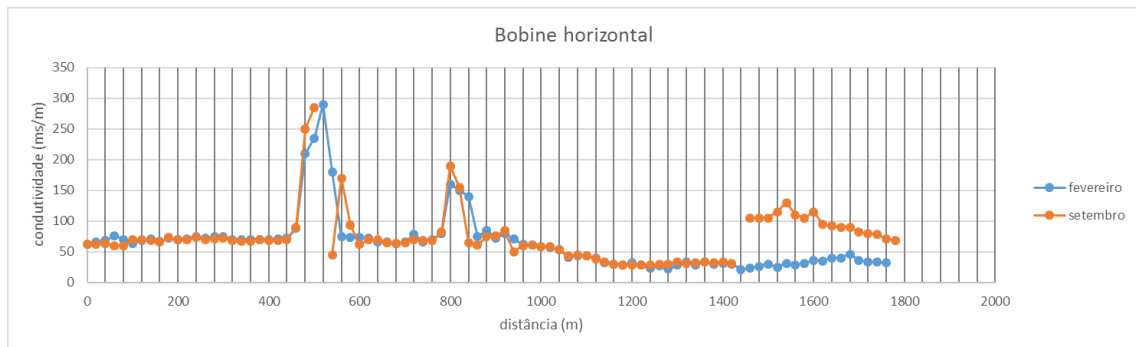


Figura 6.87 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada CQE (Sul -> Norte) (bobine horizontal)

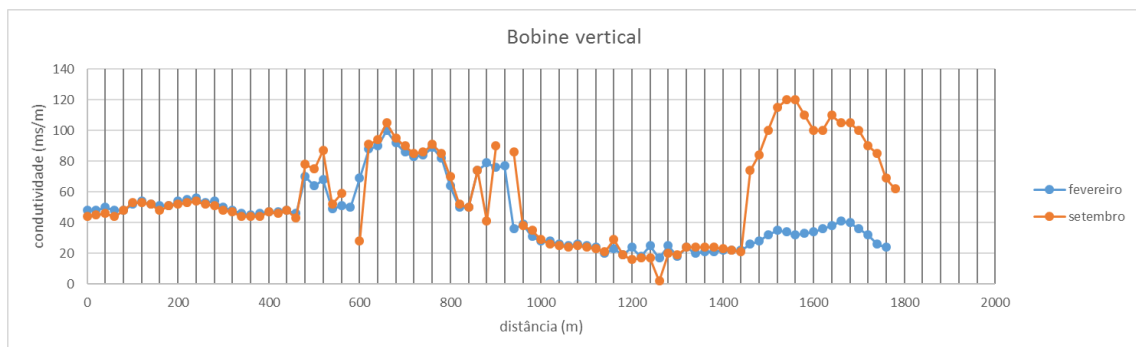


Figura 6.88 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada CQE (Sul -> Norte) (bobine vertical)

6.7.10. Caminho capela do Deserto (Este -> Oeste)

Nos dois casos apresentados (figura 6.89 e 6.90), verifica-se a mesma situação: os valores de condutividade medidos em fevereiro são consideravelmente superiores aos medidos em setembro. Esta variação poderá estar relacionada com o rebaixamento do nível freático, o que faz com que as condutividades medidas sejam inferiores, visto que a distância entre as bobines e o corpo condutor (neste caso a água) aumente.

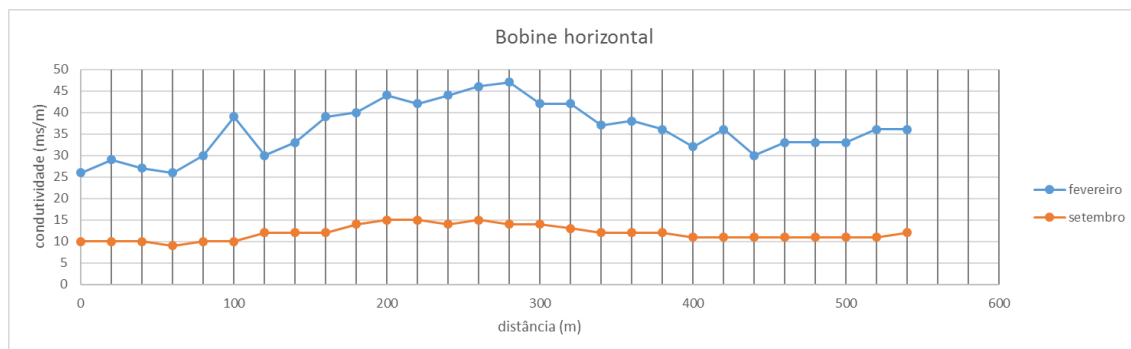


Figura 6.89 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho capela do Deserto (Este -> Oeste) (bobine horizontal)

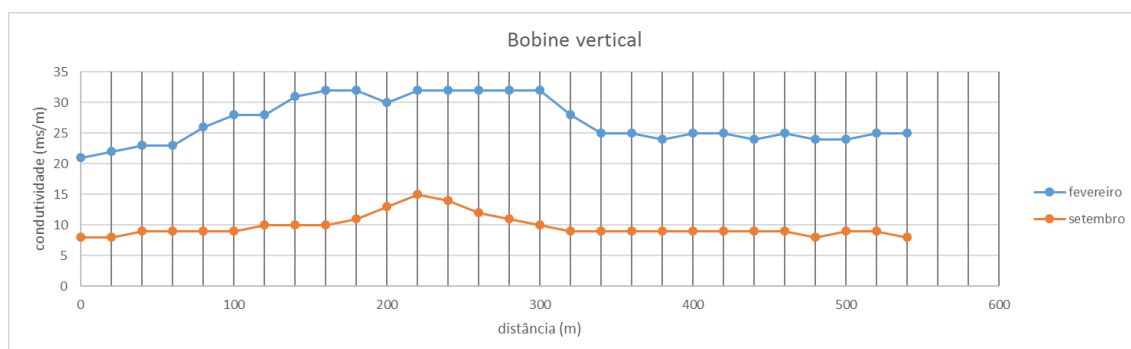


Figura 6.90 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho capela do Deserto (Este -> Oeste) (bobine vertical)

6.7.11. Caminho vala da Breja Oeste (NW -> SE)

Nos dois casos apresentados (figura 6.91 e 6.92), os valores de condutividade medidos nas duas campanhas, são muito semelhantes.

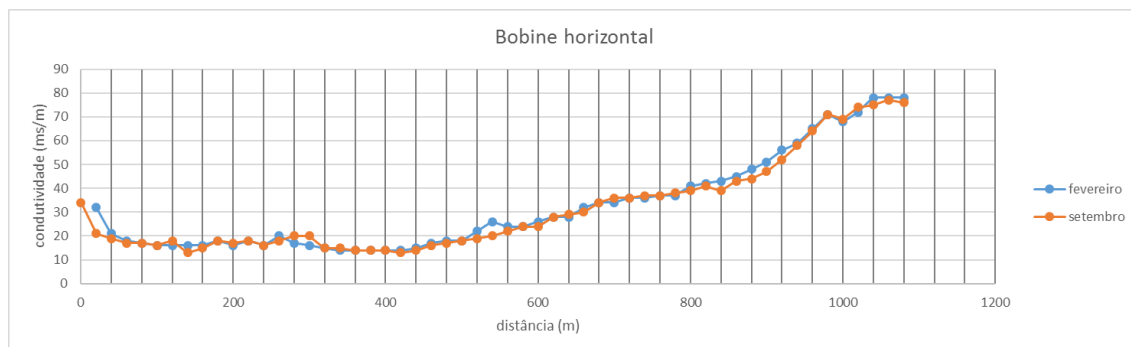


Figura 6.91 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho vala da Breja Oeste (NW -> SE) (bobine horizontal)

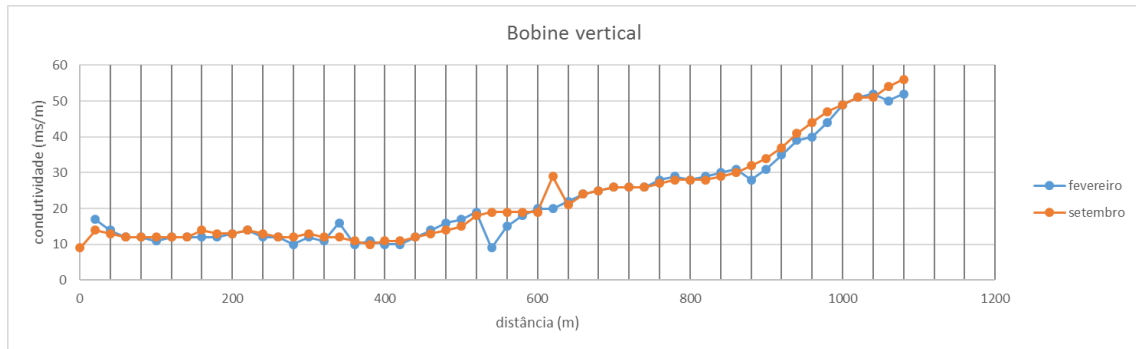


Figura 6.92 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho vala da Breja Oeste (NW -> SE) (bobine vertical)

6.7.12. Estrada M558-3 e rua da Mata (Oeste -> Este)

Em ambos os casos (figura 6.93 e 6.94), observa-se uma situação muito semelhante á observada no perfil efetuado no 'caminho capela do Deserto', sendo que os valores de condutividade medidos em fevereiro, são consideravelmente superiores aos medidos em setembro. Tal como foi referido anteriormente, esta variação poderá estar relacionada com o rebaixamento do nível freático.

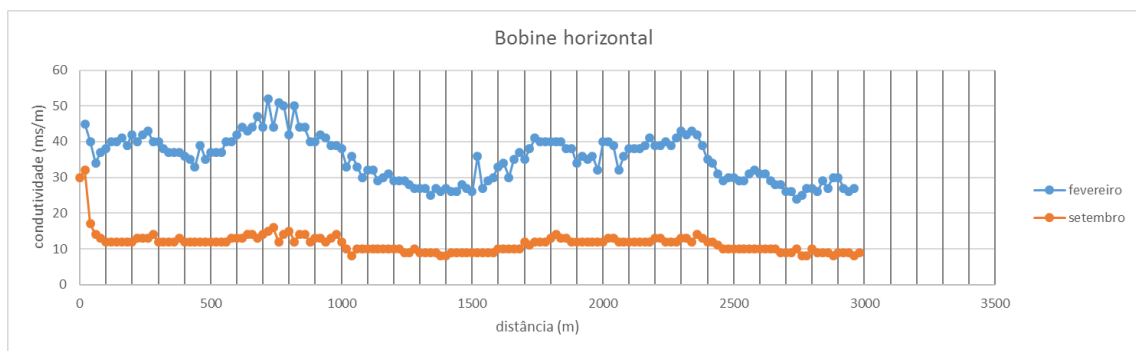


Figura 6.93 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada M558-3 e rua da Mata (Oeste -> Este) (bobine horizontal)

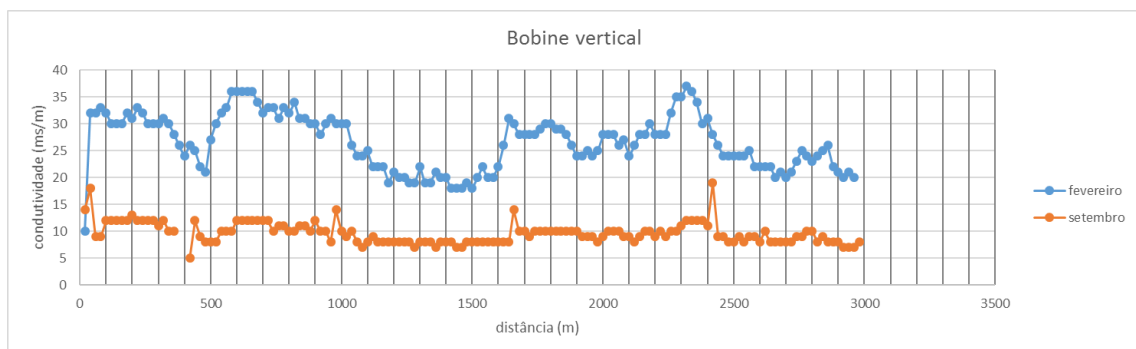


Figura 6.94 - Valores de condutividade aparente ao longo da Estrada M558-3 e rua da Mata (Oeste -> Este) (bobine vertical)

6.7.13. Caminho lagoa Oeste (Norte -> Sul)

Nos dois casos apresentados (figura 6.95 e 6.96), os valores de condutividade medidos nas duas campanhas, são muito semelhantes.

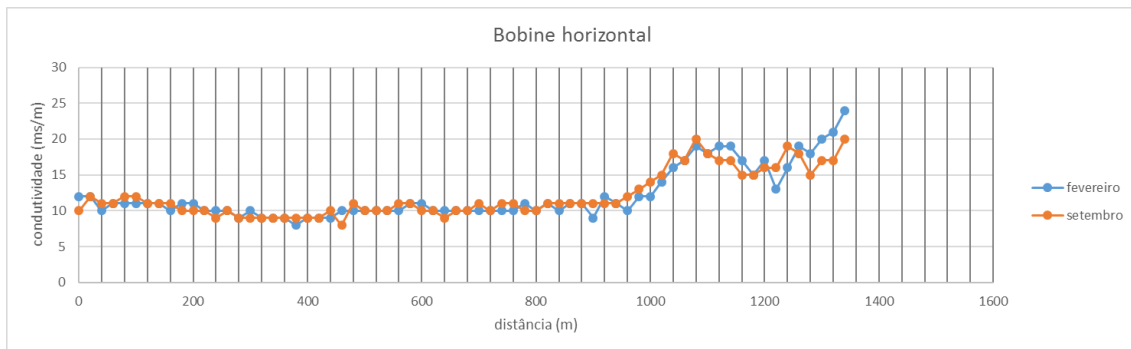


Figura 6.95 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Oeste (Norte -> Sul) (bobine horizontal)

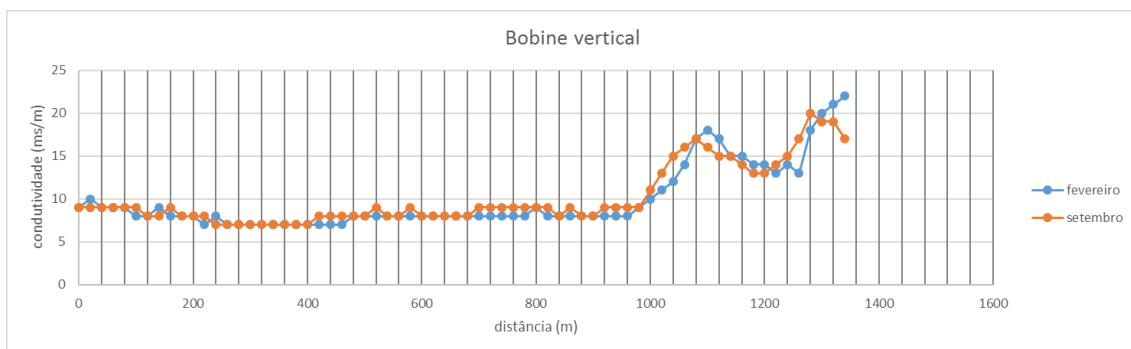


Figura 6.96 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Oeste (Norte -> Sul) (bobine vertical)

6.7.14. Caminho lagoa Sul (Oeste -> Este)

Nos dois casos apresentados (figura 6.97 e 6.98), os valores de condutividade medidos nas duas campanhas, são muito semelhantes. Apenas se verifica, para as bobines na vertical que os valores de condutividade medidos em setembro até aos 160 metros, são ligeiramente inferiores aos medidos em fevereiro.

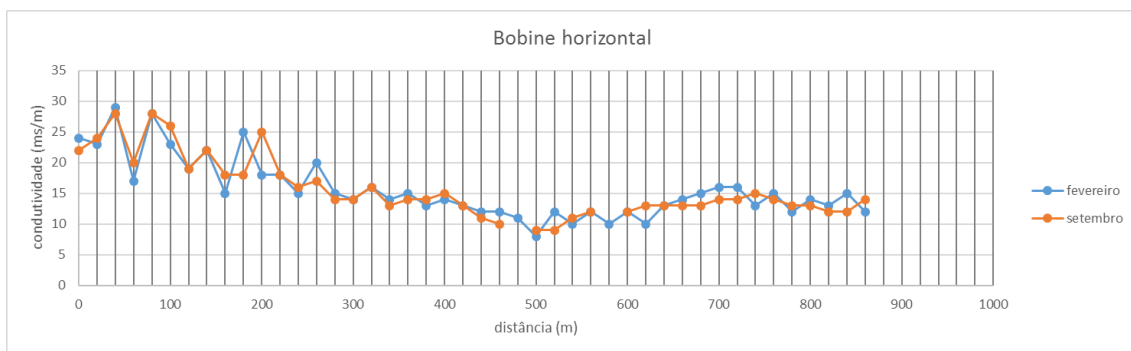


Figura 6.97 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Sul (Oeste -> Este) (bobine horizontal)

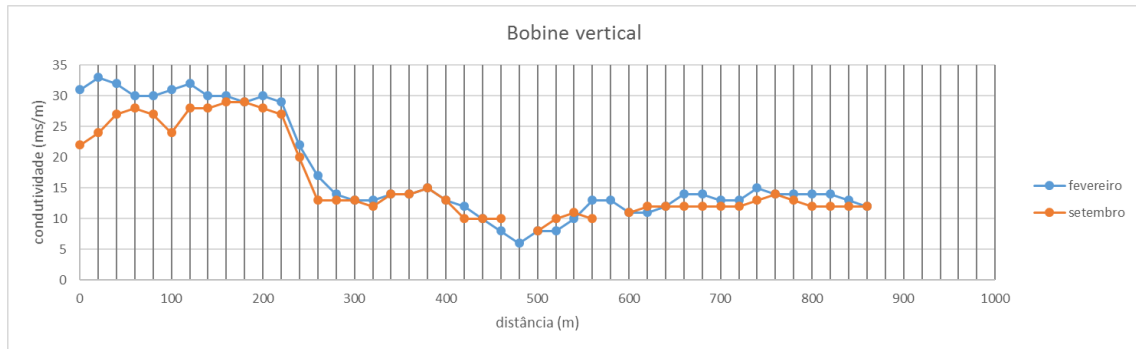


Figura 6.98 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Sul (Oeste -> Este) (bobine vertical)

6.7.15. Caminho lagoa Este (Sul -> Norte)

Nos dois casos apresentados (figura 6.99 e 6.100), os valores de condutividade medidos nas duas campanhas, são muito semelhantes. Apenas se verifica, para as bobines na vertical, que os valores de condutividade medidos em setembro, entre os 480 e os 720 metros são ligeiramente superiores aos medidos em fevereiro.

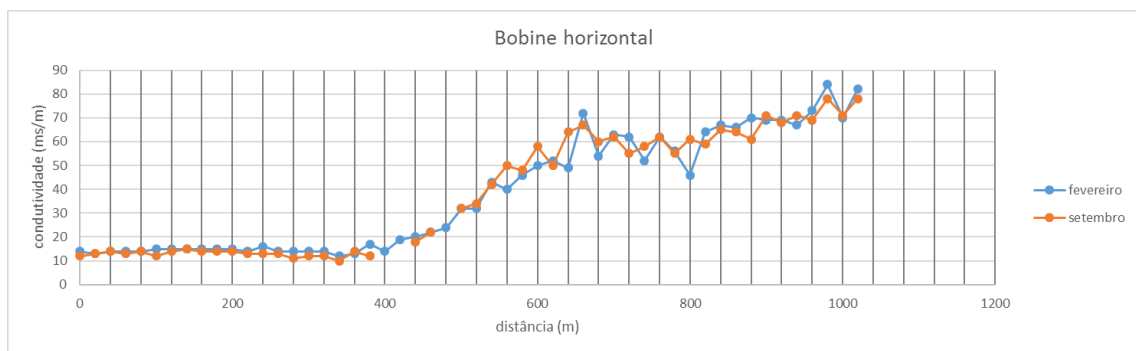


Figura 6.99 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Este (Sul -> Norte) (bobine horizontal)

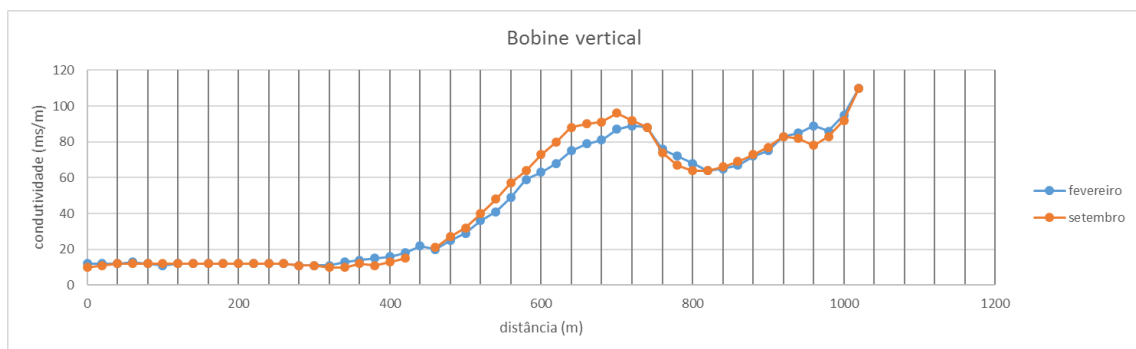


Figura 6.100 - Valores de condutividade aparente ao longo do Caminho lagoa Este (Sul -> Norte) (bobine vertical)

6.7.16. Rua do Canedo (Sul -> Norte)

Neste perfil observam-se algumas diferenças entre as duas campanhas estudadas. Nos dados recolhidos com as bobines na horizontal (figura 6.101) verifica-se que os dados recolhidos nas duas campanhas são bastante similares, exceto entre os 360 e os 450 metros, onde os valores de

condutividade medidos em fevereiro são superiores aos medidos em setembro. Nos dados recolhidos com as bobines na vertical (figura 6.102) observa-se que os dados recolhidos nas duas campanhas não são tão similares como os recolhidos com as bobines na horizontal. Observa-se que a partir dos 360 metros, os valores de condutividade medidos em fevereiro são quase sempre superiores aos medidos em setembro.

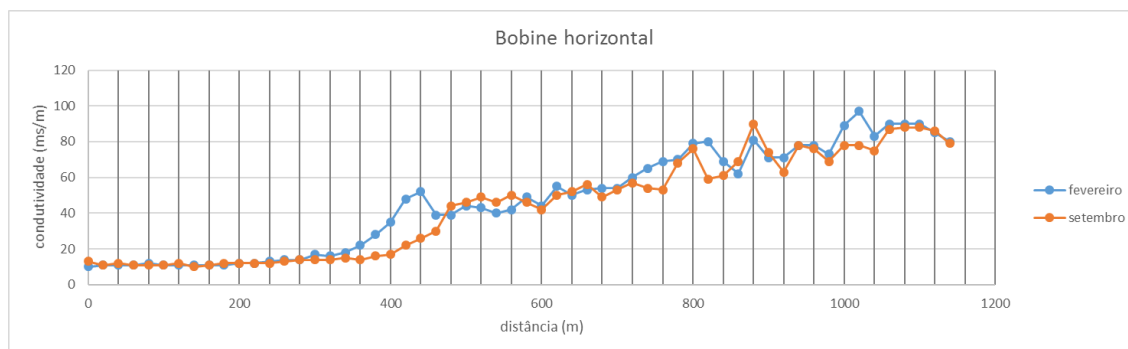


Figura 6.101 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua do Canedo (Sul -> Norte) (bobine horizontal)

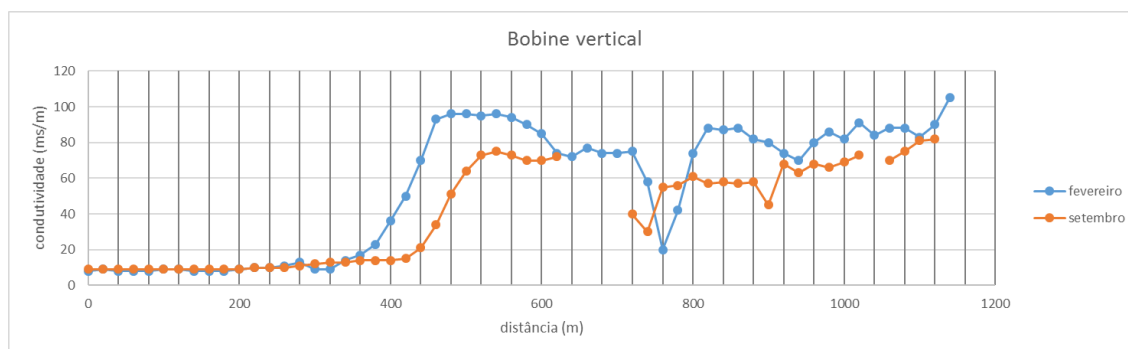


Figura 6.102 - Valores de condutividade aparente ao longo da Rua do Canedo (Sul -> Norte) (bobine vertical)

6.7.17. Conclusões e discussão dos dados

Desde já conclui-se que os resultados obtidos não estão de acordo com o esperado. Era esperado que os valores de condutividade medidos em setembro fossem superiores aos medidos em fevereiro, devido ao aumento da concentração de eventuais contaminantes, resultante da diminuição do volume de água no aquífero.

A situação esperada apenas acontece em três perfis:

- Rua da Urbanização (SW -> NE): apenas se verifica para os dados recolhidos com as bobines na vertical e apenas nas medições realizadas na parte final do perfil, sendo que nas restantes medições verifica-se o oposto. O facto de o perfil estar localizado numa zona povoada, não permite concluir que este comportamento observado nas medições realizadas, seja motivada pela variação sazonal;
- Rua Maj. Ferreira (Oeste -> Este): este perfil experimenta uma situação muito similar ao perfil anteriormente referido, mas neste caso observa-se que os valores de condutividade medidos em setembro são superiores aos medidos em fevereiro para ambas as geometrias de aquisição utilizadas;

- Estrada CQE (Sul -> Norte): observa-se que os valores de condutividade medidos em setembro são muito superiores aos medidos em fevereiro, apenas para a parte final do perfil, que coincide com a localização da vala da Breja. Visto que a variação dos valores de condutividade é muito elevada, é muito provável que esta esteja associada a uma eventual descarga efetuada na vala em questão. É importante referir que, nos restantes perfis realizados não se observa um comportamento similar a este, nem variações de condutividade medidas entre as campanhas tão elevadas.

Apesar de os dados recolhidos nas duas campanhas serem muito semelhantes, também se verifica que em duas situações ocorre exatamente o contrário do esperado: os valores de condutividade recolhidos em fevereiro são consideravelmente superiores aos recolhidos em setembro. Esta situação ocorre nos seguintes perfis:

- Caminho capela do Deserto (Este -> Oeste): observa-se que em ambas as geometrias de aquisição utilizadas, os valores de condutividade medidos em fevereiro são consideravelmente superiores aos medidos em setembro;
- Estrada M558-3 e rua da Mata (Oeste -> Este): observa-se o mesmo comportamento anteriormente referido.

Esta situação pode estar associada ao rebaixamento do nível freático, que conseqüentemente aumenta a distância entre a bobine emissora e o corpo condutor (neste caso a água). O que ocorre neste caso é que, com o aumento da distância do corpo condutor à bobine emissora, a corrente induzida no corpo condutor diminui, visto que a intensidade do campo magnético primário diminui com o aumento da distância da fonte.

Assim conclui-se que a utilização do equipamento EM-34 não é ideal para o estudo da influência sazonal nos valores de condutividade medidos, visto que se verificam duas variáveis que afetam as medições efetuadas: a concentração de contaminantes e a distância entre as bobines e o nível freático.

6.8. Síntese conclusiva

Através da realização da campanha de indução eletromagnética e o estudo conjunto com as campanhas do mesmo género realizadas na zona de estudo, foi possível com sucesso estudar a evolução da geometria da pluma de contaminação, sendo ainda possível retirar outras conclusões acerca da problemática de contaminação que afeta a zona.

Identificaram-se várias zonas nomeadas como contaminadas e foi possível ainda estudar a sua evolução espaço temporal:

- Vala da Breja: desde já verificou-se que se trata de uma pluma de contaminação diretamente relacionada com a localização da vala. Verificou-se que se trata de uma pluma de contaminação que apresenta uma maior expressão em níveis mais superficiais. Não se observaram grandes variações entre as campanhas de 1993 e fevereiro de 2016. Já entre as duas campanhas realizada em 2016, verificou-se um aumento brusco dos valores de condutividade medidos, o que poderá indicar que muito provavelmente foi efetuada uma descarga de origem industrial na vala no intervalo temporal entre as campanhas realizadas;

- Imediações do CQE (Oeste, SW e Sul): foram identificados vários focos de contaminação que estão muito provavelmente relacionados com o parque de lamas da Cires e a conduta manilhada. Concluiu-se também que a vala de S. Filipe não parece estar associada a esta pluma de contaminação. Observou-se que a pluma de contaminação tem se alastrado essencialmente na direção SW.
- A Este da lagoa de Veiros: talvez uma das zonas mais problemáticas devido à extensão da pluma de contaminação, que se estende desde da conduta manilhada, onde muito provavelmente existe uma rotura, até ao flanco Este da Lagoa de Veiros. Esta pluma de contaminação parece estar relacionada também com a vala do Canedo, que faz a ligação à lagoa.

Uma das observações muito importante feitas durante o estudo da evolução espaço temporal da pluma de contaminação através da análise das campanhas de indução eletromagnética, foi que o traçado proposto da conduta manilhada coincide, quase de uma forma perfeita, com os elevados valores de condutividade medidos.

Foram também estudadas e calculadas as velocidades de avanço/recuo da frente das plumas de contaminação associadas a dois focos de contaminação, previamente identificados, tendo sido possível diferencial as duas fontes devido às diferenças apresentadas na sua evolução espaço temporal. As duas zonas estudadas foram:

- Imediações do parque de lamas da Cires: observou-se que os valores de condutividade elevados têm vindo a regredir no espaço, enquanto que o contrário acontece para os valores de condutividade mais baixos. Este comportamento está muito provavelmente associado a um processo de dissolução dos contaminantes presentes no parque de lamas;
- A Este da Lagoa de Veiros: esta fonte foi classificada como ativa, uma vez que a maioria dos valores de condutividade considerados apresentam valores de velocidade positivos, o que corresponde a uma progressão gradual da frente da pluma de contaminação.

Este capítulo também tinha como objetivo o estudo do efeito da variação sazonal nas medidas de condutividade elétrica aparente, no entanto verificou-se que esta não é registada. Apesar disso, não se conclui que esta variação é inexistente. Conclui-se apenas que o aparelho usado não é o mais adequado.

7. Análise comparativa entre os dados das campanhas de hidroquímica e prospeção geofísica

7.1. Introdução

Como foi referido no capítulo 6, a condutividade elétrica medida através do método de indução eletromagnética depende da composição dos líquidos que preenchem os espaços vazios presentes nas formações geológicas estudadas. Neste caso, são esses líquidos o objeto de estudo deste trabalho, pelo que é essencial comparar os resultados provenientes das análises hidroquímicas com os resultados provenientes do método geofísico utilizado. A condutividade dos líquidos anteriormente referidos, depende da quantidade dos sais neles dissolvidos, ou seja, iões ou compostos iónicos, e ainda de outros elementos, tais como Cl e Na. Assim, para este capítulo pretende-se comparar a evolução da concentração dos compostos iónicos considerados no capítulo 6, com a evolução dos valores de condutividade medidos através do método de indução eletromagnética. Para tal, foram selecionadas três zonas, identificadas anteriormente como zonas bastante contaminadas, onde é possível fazer uma análise temporal conjunta dos dados provenientes das campanhas de hidroquímica e de indução eletromagnética.

7.2. Vala da Breja

Infelizmente apenas foram realizadas, nesta zona, análises hidroquímicas nos anos de 1993, 1994 e 2007. Assim a campanha de 1993 será comparada com as medições de condutividade realizadas também no ano de 1993. Enquanto que os resultados provenientes da campanha hidroquímica de 2007 serão comparados aos valores de condutividade medidos em 2006.

Relativamente aos valores de condutividade medidos através do método de indução eletromagnética, verifica-se que na campanha de 1993 mediram-se, nesta zona, condutividades cujos valores variam entre 20 e 30 ms/m para a bobine na horizontal, e entre 30 e 40 ms/m para a bobine na vertical. Na campanha de 2006 mediram-se condutividades cujos valores variam entre 40 e 60 ms/m para a bobine na horizontal, e entre 35 e 52 ms/m para a bobine na vertical. Podendo-se assim afirmar que os valores de condutividade medidos aumentaram entre as duas campanhas, no entanto é preciso ter em atenção que os pontos de medição realizados na campanha de 1993 localizam-se um pouco mais a jusante dos pontos de medição da campanha realizada em 2006.

Relativamente aos dados recolhidos nas campanhas de hidroquímica, verifica-se que em 1993, a amostra 11, localizada junto à vala, apresentou 2,21 mg/l de NO_3 , 90,9 mg/l de SO_4 e 1 mg/l de Cl. Na campanha de 2007, a amostra 29, cuja localização é muito próxima à localização da amostra 11 da campanha de 1993, apresentou 0,045 mg/l de NO_3 , 1080 mg/l de SO_4 e 34,8 mg/l de Cl. Assim, verifica-se que entre as duas campanhas, a concentração de NO_3 diminuiu, já a concentração de SO_4 e Cl aumentam.

Apesar das medições de condutividade da campanha realizada em 1993 não coincidirem com a localização da amostra 11 (figura 7.1), pode-se concluir que o aumento dos valores de condutividade está muito provavelmente relacionados com o aumento da concentração de SO_4 .

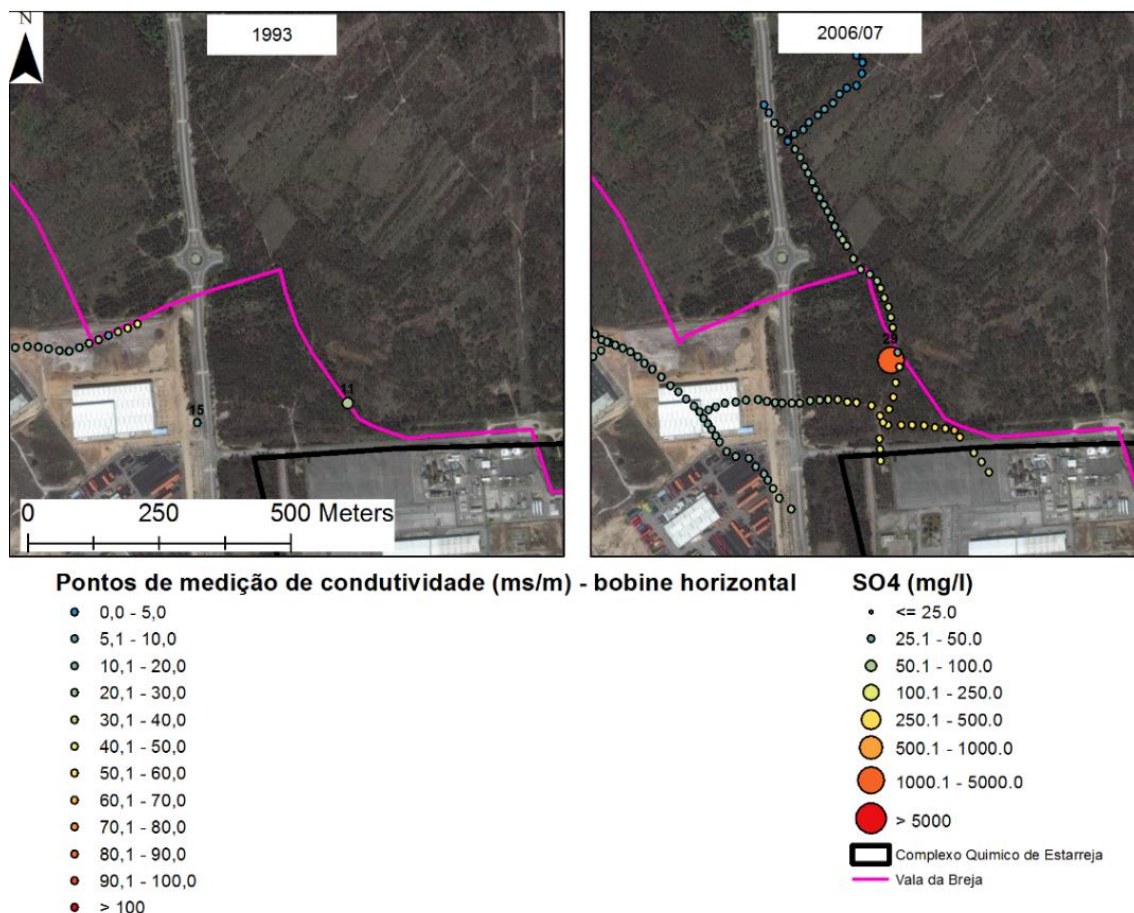


Figura 7.1 – Análise comparativa entre as concentrações de SO₄ e os valores de condutividade aparente (vala da Breja)

7.3. Imediatamente a SW do CQE (a Sul do parque de lamas da Cires)

Esta zona foi alvo de estudo em todas as campanhas de hidroquímica consideradas, o mesmo acontece com as campanhas de indução eletromagnética. Assim, a campanha de hidroquímica realizada em 1993 será comparada com a campanha de indução eletromagnética realizada no mesmo ano; a campanha de hidroquímica realizada em 2007 será comparada com a campanha de indução eletromagnética realizada em 2006; e a campanha de hidroquímica realizada em 2016 será compara à campanha de indução eletromagnética realizada em setembro do mesmo ano.

Esta zona engloba várias fontes de contaminação anteriormente identificadas, tais como: o parque de lamas da Cires, a conduta manilhada, o trecho da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE e o próprio CQE.

Relativamente aos valores de condutividade medidos através do método de indução eletromagnética, verifica-se que na campanha de 1993 mediram-se condutividades cujos valores variam entre 65 e 75 ms/m com as bobines na horizontal e na vertical. Na campanha realizada em 2007, mediram-se condutividades cujos valores variam entre 70 e 282 ms/m para a bobine na horizontal, e entre 80 e 140 ms/m para a bobine na vertical. Na campanha efetuada em setembro de 2016, mediram-se condutividades cujos valores variam entre 60 e 80 ms/m com as bobines na horizontal, e entre 50 a 110 ms/m para a bobine na vertical. Assim, pode-se concluir que os valores

de condutividade medidos aumentaram consideravelmente entre 1993 e 2007 e que diminuíram entre 2007 e 2016.

Relativamente aos dados recolhidos nas campanhas de hidroquímica, em 1993 foram recolhidas as amostras 30, 34, 35 e 28, cujas concentrações de NO_3 variam entre 78 e 325 mg/l, de SO_4 variam entre 168 e 251 mg/l, de Cl variam entre 155 e 821 mg/l e de Na variam entre 129 e 572 mg/l. Na campanha realizada em 2007, foram recolhidas as amostras 6, 7, 8 e 17, cujas concentrações de NO_3 variam entre 0,4 e 1 mg/l de SO_4 variam entre 238 e 906 mg/l, de Cl variam entre 1090 e 3900 mg/l e de Na variam entre 755 e 3420 mg/l. Na campanha de 2016, recolheram-se nesta zona as amostras 1, 13 e 56 (sendo que na amostra 1 não foi analisado a concentração de NO_3), cujas concentrações de NO_3 variam entre 13 e 71,8 mg/l, de SO_4 variam entre 46,6 e 139,3 mg/l, de Cl variam entre 51,4 e 113,1 mg/l e de Na variam entre 55,4 e 133,8 mg/l. Assim conclui-se que a concentração de NO_3 diminuiu consideravelmente entre 1993 e 2007 e aumentou entre 2007 e 2016; já as concentrações de SO_4 , Cl e Na, apresentam um comportamento completamente contrário, sendo que aumentou entre 1993 e 2007 e diminuiu entre 2007 e 2016.

Comparando os mapas de 1993 e o de 2006/2007 (figura 7.2, 7.3 e 7.4), verifica-se que no perfil coincidente, os valores de condutividade elétrica são mais elevados em 1993. Mas por outro lado, as concentrações de SO_4 , Cl e Na em 2007, podem ser justificadas pela direção da rede de fluxo que é NE- SW.

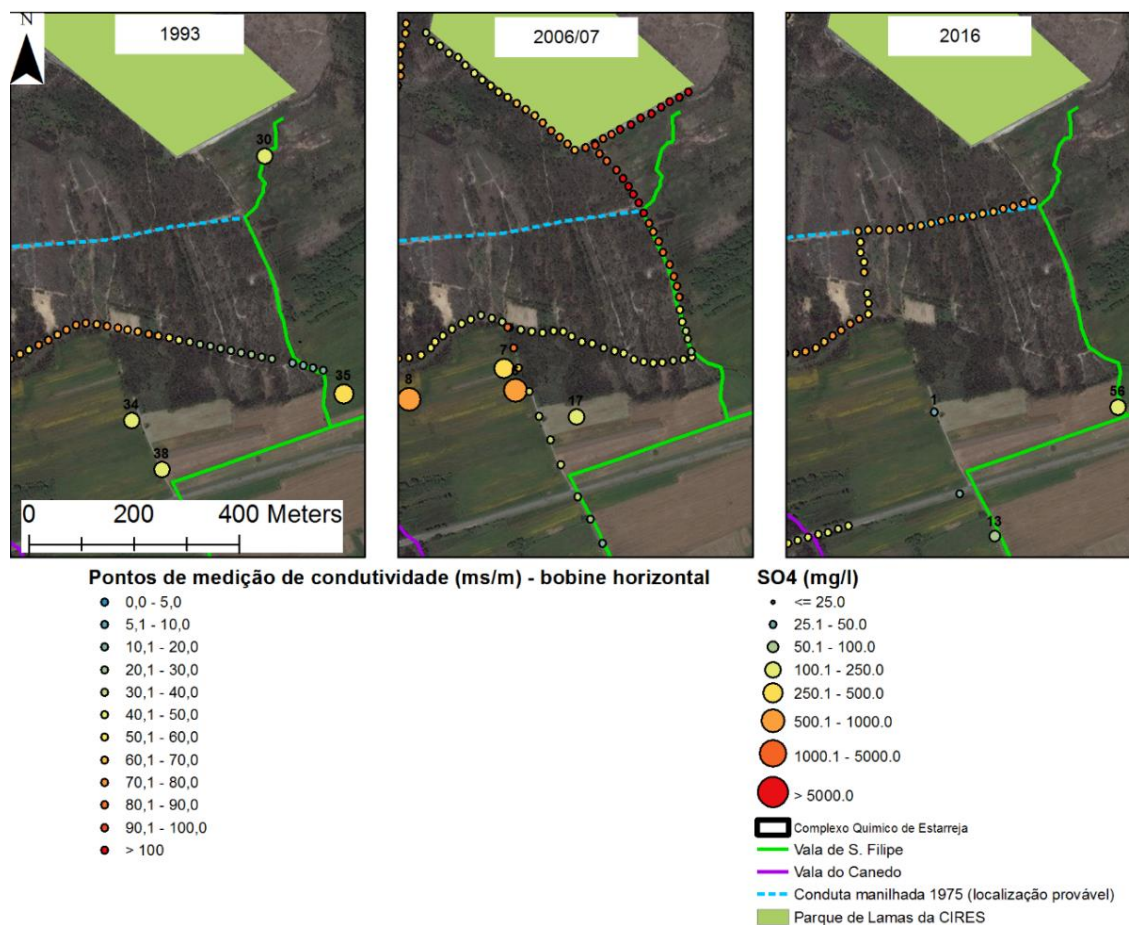


Figura 7.2 - Análise comparativa entre as concentrações de SO_4 e os valores de condutividade aparente (zona Sul do parque de lamas da Cires)



Figura 7.3 - Análise comparativa entre as concentrações de Cl e os valores de condutividade aparente (zona Sul do parque de lamias da Cires)

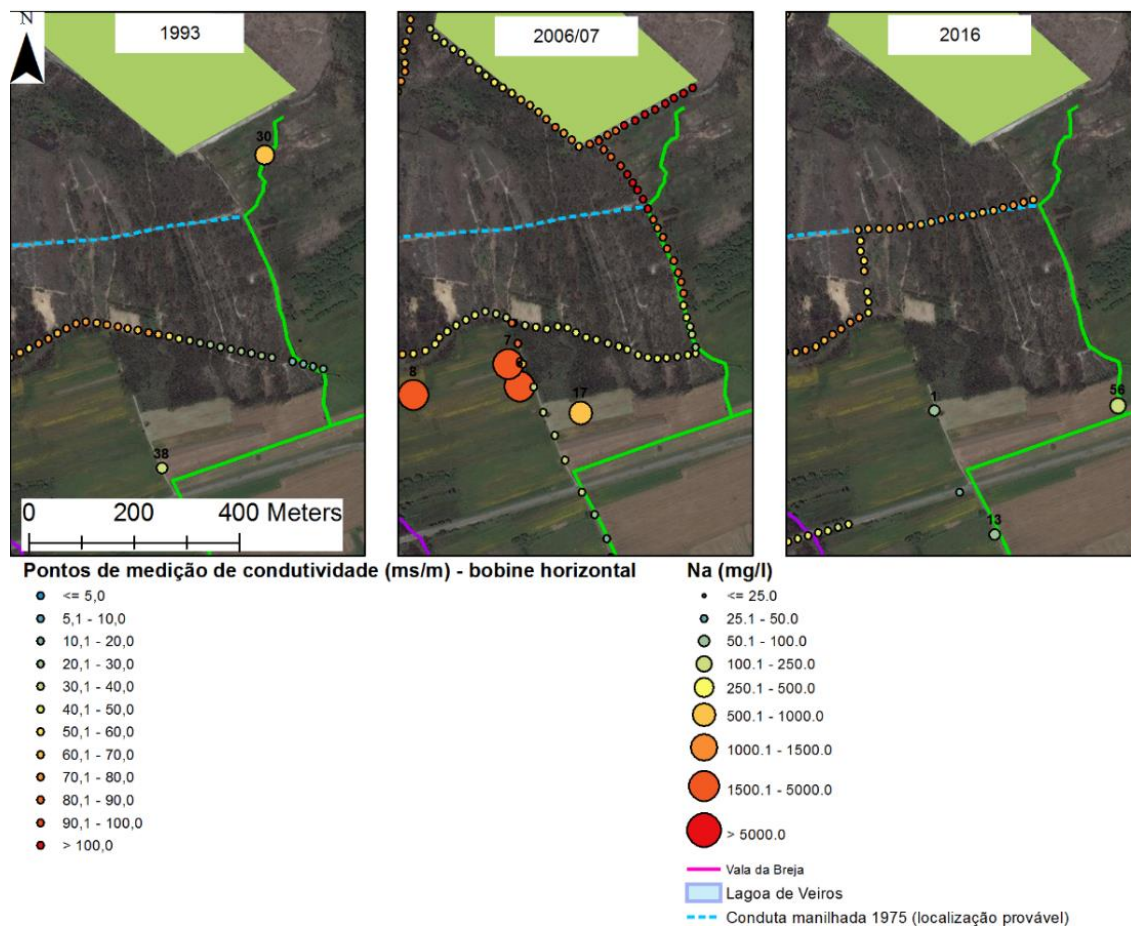


Figura 7.4 - Análise comparativa entre as concentrações de Na e os valores de condutividade aparente (zona Sul do parque de lamas da Cires)

7.4. Conduta manilhada (zona Oeste)

Esta zona centra-se no troço Norte-Sul do traçado da conduta manilhada proposto. Infelizmente esta zona não foi alvo de estudo na campanha de indução eletromagnética realizada em 1993, pelo que serão apenas comparadas as seguintes campanhas: campanha de hidroquímica realizada em 2006 com a campanha de indução eletromagnética realizada em 2007 e a campanha de hidroquímica realizada em 2016 com a campanha de indução eletromagnética realizada em setembro do mesmo ano.

Relativamente aos valores de condutividade medidos através do método de indução eletromagnética, verifica-se que na campanha de 2007 mediram-se condutividades cujos valores variam entre 80 e 210 ms/m com as bobines na horizontal e entre 70 e 90 com as bobines na vertical. Na campanha realizada em setembro de 2016, mediram-se condutividades cujos valores variam entre 65 e 265 ms/m para a bobine na horizontal, e entre 55 e 140 ms/m para a bobine na vertical. Apesar de os intervalos de valores mencionados serem mais ou menos semelhantes, através da análise efetuada no capítulo 6, verificou-se que no geral houve uma descida dos valores de condutividade entre estas duas campanhas para esta zona.

Relativamente aos dados recolhidos nas campanhas de hidroquímica, em 2006 foram consideradas as amostras 11, 12, 13, 14 e 15, cujas concentrações de NO_3 variam entre 2 e 47 mg/l de SO_4 variam entre 372 e 2130 mg/l, de Cl variam entre 669 e 14840 mg/l e de Na variam entre 408 e 10600 mg/l.

Na campanha realizada em 2016, considerou-se as amostras 7, 14, 41, 42, 43 e 55, sendo que nas amostras 14 e 43 não foi analisado a concentração de NO_3 , cujas concentrações de NO_3 variam entre 13,5 e 166 mg/l, de SO_4 entre 38,7 e 144,4 mg/l, de Cl variam entre 23,3 e 313 mg/l e de Na variam entre 30,9 e 206,3 mg/l. Assim, verifica-se um aumento da concentração de NO_3 , Cl e Na e uma diminuição da concentração de SO_4 .

Em conclusão verifica-se que a variação dos valores de condutividade está muito provavelmente relacionada com a variação da concentração de SO_4 , Cl e Na (figura 7.5, 7.6 e 7.7).

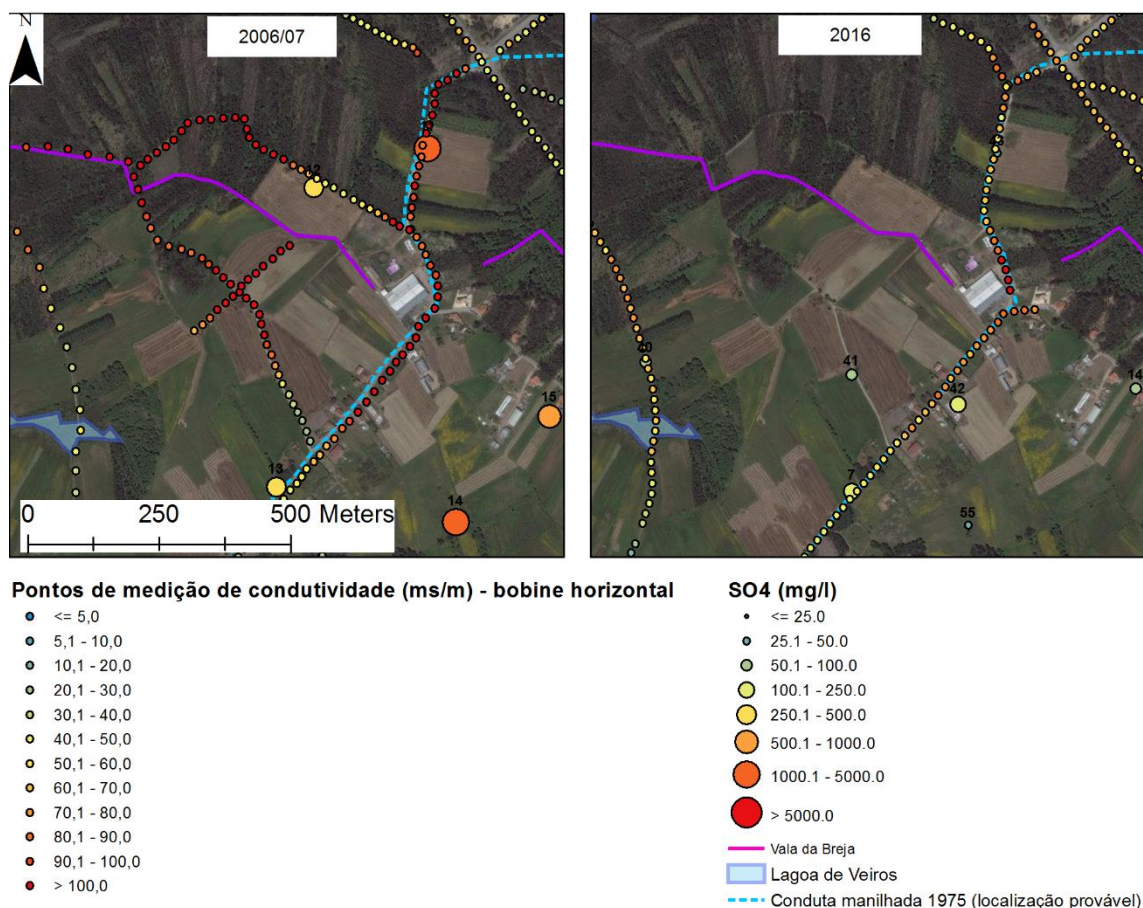


Figura 7.5 - Análise comparativa entre as concentrações de SO_4 e os valores de condutividade aparente (zona Oeste do traçado da conduta manilhada)

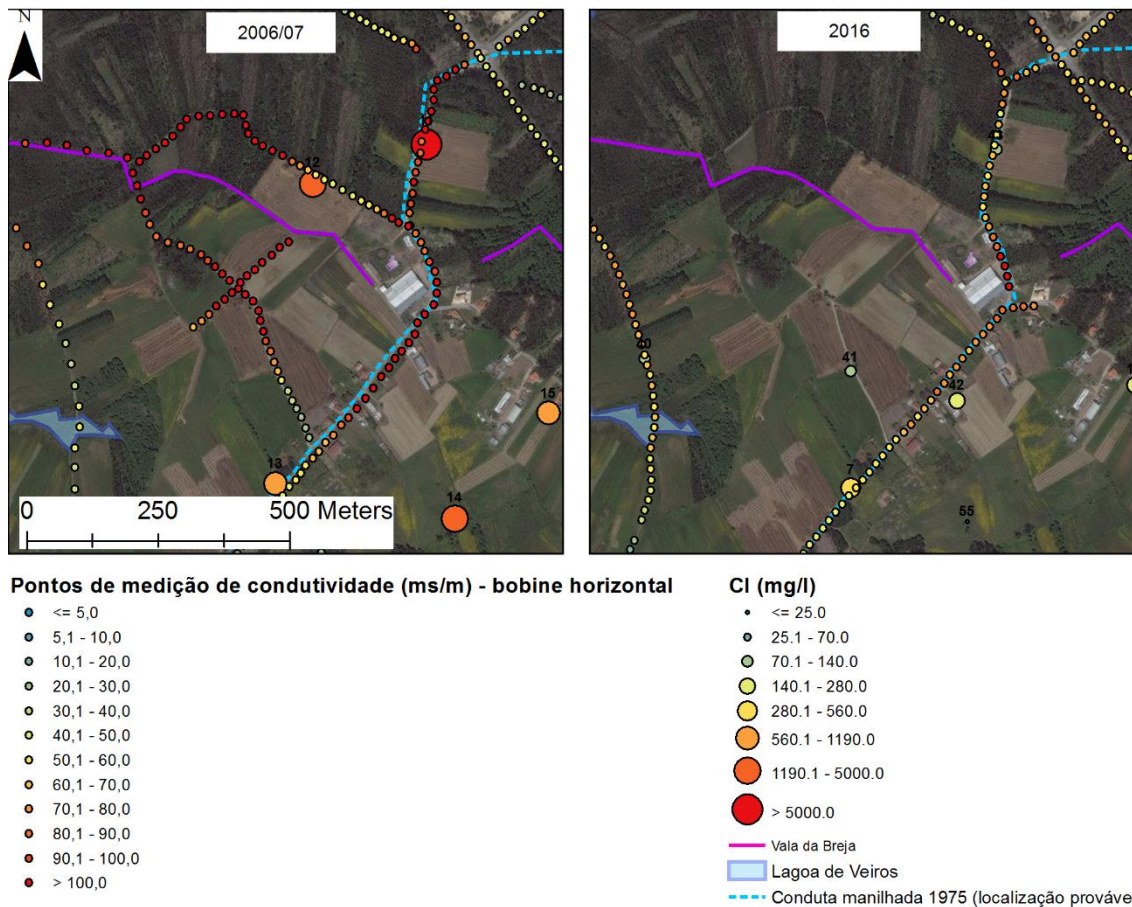


Figura 7.6 - Análise comparativa entre as concentrações de Cl e os valores de condutividade aparente (zona Oeste do traçado da conduta manilhada)

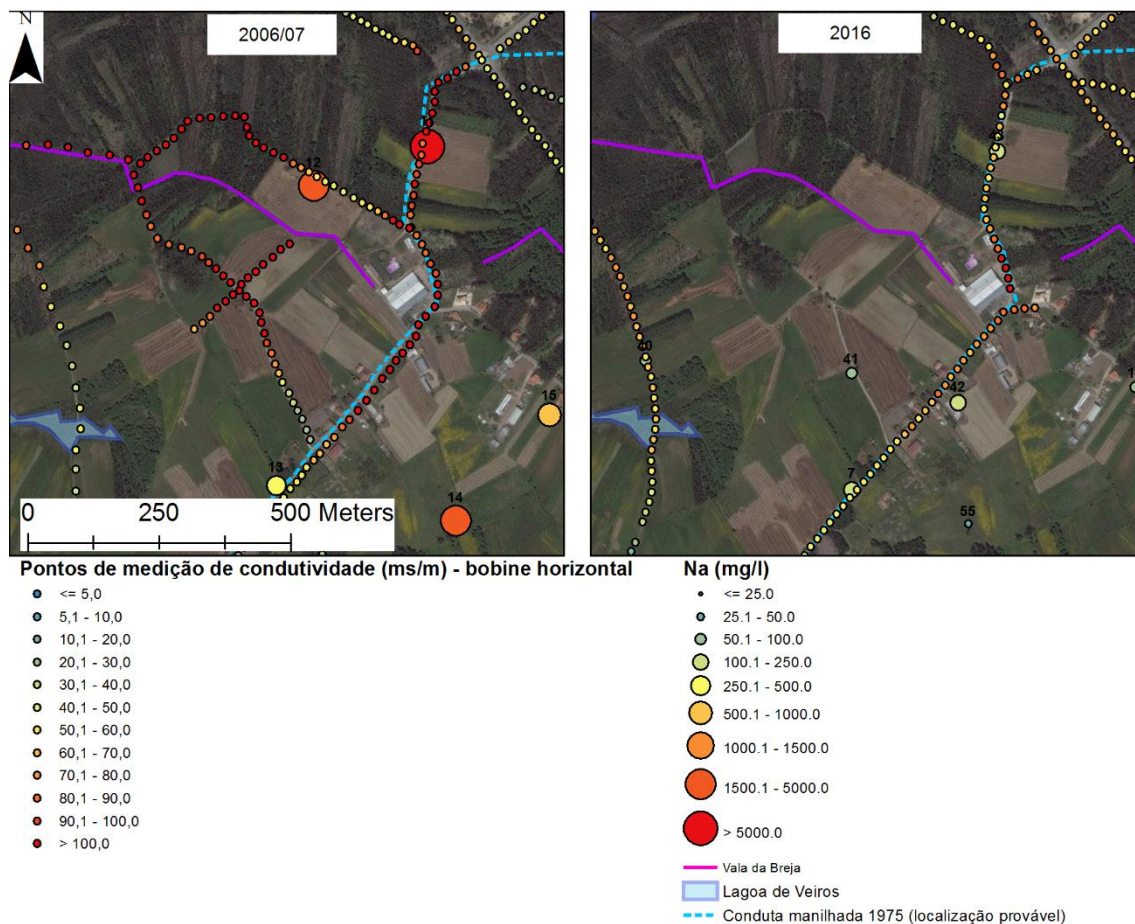


Figura 7.7 - Análise comparativa entre as concentrações de Na e os valores de condutividade aparente (zona Oeste do traçado da conduta manilhada)

7.5. Síntese conclusiva

Da análise realizada neste capítulo, foi possível demonstrar que as variações dos valores de condutividade entre as campanhas estudadas, dependem essencialmente da variação da concentração de SO_4 , Cl e Na. Por outro lado, as variações das concentrações de NO_3 parece não ter influência nas variações dos valores de condutividade medidos.

8. Conclusões

A problemática da contaminação das águas subterrâneas do sistema aquífero do Quaternário de Aveiro na zona de Estarreja é bastante conhecida, sendo até mesmo recorrentemente alvo de notícia através da imprensa jornalística regional e até mesmo nacional. Através da pesquisa bibliográfica realizada, principalmente através dos documentos publicados pela PACOPAR, verificou-se que as empresas do CQE têm vindo a reunir esforços para atenuar, e até mesmo eliminar, o seu impacto ambiental na região. Assim, foram identificadas as medidas efetuadas neste âmbito, que consistem essencialmente no melhoramento tecnológico nos vários processos de transformação industrial que ocorrem nas unidades fabris do CQE. Conclui-se que esta preocupação teve início na década de 90 e que se prolongou até a 2005, ano em que se procedeu à inauguração do novo aterro ERASE. Desde então não foi identificada nenhum tipo de obra ou avanço tecnológico que tenha como objetivo reduzir o impacto na qualidade das águas subterrâneas. Os esforços para a redução do impacto ambiental através de melhorias tecnológica implementadas pelas empresas do CQE, foram comparados com a quantidade de resíduos produzidos pelas próprias, tendo sempre em conta a produtividade de cada empresa. Conclui-se que as medidas implementadas pela Uniteca, que consistiram na implementação da tecnologia de membrana efetuada em 2002 e na construção de uma nova estação de tratamento e da desmercurização de todo o efluente industrial, tiveram reflexo positivo na redução de resíduos produzidos, principalmente nas emissões líquidas e na produção de resíduos sólidos perigosos. No entanto a produção total de resíduos sólidos tem vindo a aumentar, justificado pelo aumento da produção da empresa. A Quimigal apresenta uma redução considerável das emissões líquidas a partir de 1999, que está associada às melhorias no tratamento de efluentes e ainda à reutilização dos mesmos. A CIRES tem vindo a conseguir reciclar grande parte dos resíduos sólidos produzidos, no entanto, em relação á emissões líquidas, as iniciativas na redução das mesmas não têm um impacto brutal observado nas outras empresas. A Dow tem conseguido diminuir a quantidade de resíduos sólidos produzidos, no entanto as emissões líquidas têm vindo a aumentar gradualmente, tendo sido identificados vários problemas associados ao funcionamento da ETAR construída durante a década de 90.

Um dos primeiros estudos, auxiliados por métodos de prospeção geofísica, no âmbito da análise da degradação da qualidade das águas subterrâneas da zona envolvente ao CQE, foi realizado em 1975 (ACavaco, 1976). Este trabalho consistiu na realização de vários perfis de resistividade elétrica. Apesar do objetivo principal ter sido o estudo da pluma de contaminação, o autor do trabalho identificou várias falhas geológicas associadas ao substrato rochoso. O reprocessamento dos dados recolhidos em 1975, permitiu chegar a conclusões mais detalhadas sobre a localização e geometria destas falhas. Concluindo-se que estas têm influência na topografia local e no movimento das águas subterrâneas. A localização da Lagoa de Veiros está muito provavelmente associada á localização do *graben* identificado.

Para o estudo da evolução espaço temporal da pluma de contaminação, a interpretação conjunta de dados provenientes de campanhas de hidroquímica e geofísica foi o método utilizado. Assim, a relação entre os dois métodos utilizados foi explorada profundamente, não só através do tratamento dos dados, mas também através do planeamento e realização das diferentes campanhas. Verificou-se que ambos os métodos se completaram ao longo do trabalho realizado. No planeamento das campanhas realizadas, o método de prospeção geofísica utilizado é bastante útil na delimitação espacial da geometria da pluma de contaminação, demonstrando-se eficaz na predeterminação do planeamento das campanhas de hidroquímica, que apresenta uma natureza

de amostragem muito pontual. Por outro lado, do método geofísico utilizado, que não deixando de apresentar um processo de amostragem também ele pontual, permite estudar uma vasta área em relativamente pouco tempo e ter assim uma visão qualitativa acerca da geometria e intensidade da pluma de contaminação. No entanto, as últimas campanhas de hidroquímica e geofísica (2016) realizaram-se em simultâneo, visto que a área que abrange a pluma de contaminação já estava predeterminada através de campanhas de prospeção geofísica realizadas no passado. Para o estudo da evolução espaço temporal da pluma de contaminação, as duas campanhas realizadas (hidroquímica e geofísica) tiveram como objetivo principal avaliar e/ou estudar pontos de amostragem considerados em campanhas anteriores, e se possível, aumentar a densidade de amostragem. Assim, devido ao aumento da densidade de amostragem da última campanha de hidroquímica realizada, foram identificados novos focos de contaminação que não identificados e nem tinham sido considerados nas campanhas de geofísica, pelo que se procedeu ao alargamento de densidade de amostragem da campanha de geofísica realizada de forma a esta abranger as zonas afetadas pelos novos focos de contaminação identificados. Concluindo-se que o facto das duas campanhas terem sido realizadas em simultâneo, foi fundamental para o estudo detalhado da zona considerada.

Os novos focos de contaminação identificados correspondem muito provavelmente a eventuais roturas na conduta manilhada. A existência desta conduta foi previamente identificada através da pesquisa bibliográfica realizada. Foram analisados vários documentos que confirmaram a existência desta conduta construída em 1975 que teve como objetivo o abandono do despejo de efluentes industriais na vala de S. Filipe. Referenciada em vários estudos e até mesmo pelas próprias empresas do CQE, esta conduta manilhada faz a ligação entre o CQE e o Esteiro de Estarreja, no entanto, a totalidade da sua localização nunca foi conhecida publicamente. O traçado proposto da conduta manilhada foi definido através da análise dos dados provenientes da campanha de hidroquímica. Posteriormente, verificou-se que os dados da campanha de geofísica corroboraram a localização do traçado proposto. No entanto, através da análise separada dos dados da campanha de geofísica, nunca seria possível identificar a totalidade dos focos de contaminação associados ao traçado da conduta manilhada, visto que, apesar das zonas envolventes aos novos focos de contaminação identificados apresentarem valores elevados de condutividade elétrica aparente, estes não estão são considerados a valores anómalos, pelo que a sua identificação não seria possível através do uso único do método geofísico utilizado, uma vez que poderiam ser interpretados como o alastramento da pluma de contaminação associada a outros focos de contaminação facilmente identificados. Assim, concluiu-se que o estudo detalhado dos dados provenientes das diferentes campanhas se tornou eficaz na identificação dos focos de contaminação, ao se realizar primariamente a análise detalhada dos dados provenientes das campanhas de hidroquímica. Sendo assim possível identificar a natureza hidroquímica dos vários focos de contaminação, o que auxiliou uma posterior identificação destes através da análise detalhada dos dados das campanhas de geofísica consideradas.

Através da análise dos dados das campanhas de hidroquímica realizadas, verificou-se que a degradação da qualidade das águas subterrâneas atingiu o seu apogeu na campanha de 2007, tendo vindo a melhorar ligeiramente nas campanhas seguintes. No entanto, a atual existência de zonas bastante contaminadas é ainda um problema por resolver na região. Foram identificados vários focos de contaminação, sendo que a maior parte deles estão muito provavelmente associados a processos industriais. A zonas identificadas que se apresentam bastante contaminadas, são:

- Vala da Breja: caracterizada por apresentar concentrações muito elevadas de Cl, SO₄, Ca, Fe, Zn, Mn, Cd e Co e ainda valores de pH muito baixos. A causa da infeliz situação presente nesta zona está muito provavelmente associada ao despejo de efluentes por parte da Quimigal e Uniteca. A última campanha realizada nesta zona foi em 2007, pelo que o estudo da sua evolução temporal não teve continuação. No entanto, entre 1993 e 2007 não se verificou grandes variações do grau de contaminação nesta zona. Em trabalhos futuros é essencial o estudo desta zona, para tal deve-se proceder à localização dos pontos de amostragem considerados nas campanhas de 1993/94 e 2007;
- Troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE: zona caracterizada por apresentar concentrações elevadas de Cl, NO₃, SO₄, Na, Ca, Zn e Mn, apresentando também valores de pH muito baixos. No entanto verificou-se que o grau de contaminação desta zona tem vindo a diminuir nas últimas campanhas. Também se verificou que a agricultura tem um papel importante na degradação da qualidade das águas subterrâneas nesta zona;
- Rotura na conduta manilhada 1: zona caracterizada por apresentar concentrações muito elevadas dos seguintes elementos/composto: Cl, SO₄, Na, K, Ca, Fe, Zn, Mn e Co; para além disso os valores de pH são baixos, o que permitiu excluir o parque de lamas da Cires como eventual fonte de contaminação;
- Rotura da conduta manilhada 2: caracterizada por apresentar elevadas concentrações de Cl, SO₄, Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn, Cd e Co. Para além disso também apresenta valores de pH muito baixos. A concentração de alguns elementos/compostos foi observada nas últimas campanhas;
- Rotura da conduta manilhada 3: concentrações elevadas nesta zona são: Cl, SO₄, Na, K, Ca, Fe, Zn, Mn e Co e os valores de pH são baixos. Apresentando um comportamento semelhante às zonas referidas anteriormente;
- Vala onde desagua a conduta manilhada: verifica-se que esta vala apresenta-se bastante contaminada na campanha de 1989. Os elementos/composto que apresentam concentrações elevadas nesta zona são: Cl, SO₄, Na, Mg, Ca, Fe e Mn. Nas últimas campanhas verifica-se que alguns destes elementos/compostos têm vindo a diminuir a sua concentração;
- Fonte de contaminação não identificada: localizada imediatamente a Norte do Esteiro de Estarreja, esta fonte de contaminação apenas foi identificada nas últimas campanhas e apresenta uma evolução temporal completamente distinta das fontes de contaminação estudadas até então. Esta zona apresenta concentrações elevadas de Cl, SO₄, Na, K, Mg, Ca e Mn. Os valores de pH são de acordo com os valores *background*. No entanto verificaram-se aumentos bruscos na concentração de alguns elementos considerados, pelo que se conclui que esta fonte de contaminação está ativa. Tendo em consideração a direção e orientação da rede de fluxo, é possível concluir que a fonte de contaminação não se localiza muito longe do local identificado, visto que, outros pontos de amostragem considerado nas imediações do local, não apresentam concentrações elevadas dos elementos/composto considerado.

O estudo da qualidade da água para irrigação também foi realizado, visto que a agricultura apresenta um papel socioeconómicos muito importante na região e utiliza a água subterrânea para

a irrigação das culturas. Para avaliar a qualidade da água para irrigação, foi calculado o parâmetro SAR e os valores foram posteriores projetados em função da condutividade elétrica, sendo possível estudar o efeito de salinização e alcalinização das águas e avaliar a sua qualidade para irrigação. Concluiu-se que em 1989 existem várias amostras de boa qualidade, já nas restantes campanhas isso não se verifica. Observou-se também que entre 1989 e 2007, os valores de SAR e condutividade elétrica aumentaram bruscamente, sendo assim classificadas bastantes amostras da campanha de 2007 como de má qualidade. Os valores de SAR e condutividade elétrica têm vindo a diminuir nas últimas campanhas. A distribuição espacial das amostras de má qualidade ocorre preferencialmente nas zonas anteriormente identificadas.

Foi realizada uma análise estatística nos dados de hidroquímica, com o objetivo de agrupar as amostras através das suas similaridades. Para tal realizou-se uma análise de Cluster hierárquica para cada campanha. Em cada campanha, foi possível dividir as amostras em dois grupos, correspondentes ao tipo de contaminação: industrial ou agrícola. O grupo de amostras associado à contaminação agrícola caracterizam-se por apresentar elevadas concentrações de NO_3 , valores de pH mais ou menos neutros e valores de condutividade elétrica mais baixos. Já as amostras associadas a contaminação industrial são caracterizadas por apresentarem elevadas concentrações de Na, Cl, SO_4 , valores de condutividade elétrica muito elevados e valores de pH muito baixos. Verificou-se que as amostras associadas a contaminação industrial, localizam-se essencialmente nas zonas já referidas anteriormente.

Através da análise detalhada da evolução da pluma de contaminação através das campanhas de indução eletromagnética, que consistiu na projeção espacial e no cálculo de velocidades de avanço/recuo da frente da pluma de contaminação, foram identificadas três zonas bastante contaminadas. São essas as seguintes:

- Vala da Breja: observou-se que a contaminação está associada à vala da Breja, que muito provavelmente é utilizada para o despejo de efluentes industriais. A pluma de contaminação apresenta uma maior expressão em zonas mais superficiais. Para além disso, entre as duas campanhas realizadas em 2016, observou-se um aumento brusco dos valores de condutividade aparente, que se deve muito provavelmente a um despejo de efluentes industriais efetuado entre campanhas;
- Imediações do CQE (Oeste, SW e Sul): nesta zona foram identificadas duas fontes de contaminação: o parque de lamas da Cires e a conduta manilhada. Conclui-se que a vala de S. Filipe não parece ter grande influência nos valores de condutividade medidos. Através do cálculo das velocidades, verificou-se que esta zona é caracterizada como passiva, visto que as velocidades calculadas para valores de condutividade são “negativas”, ou seja, verifica-se um recuo espacial dos valores elevados de condutividade. Os valores de condutividade mais baixos apresentam um comportamento contrário, sendo que as velocidades calculadas são positivas. Assim, conclui-se que os valores de condutividade medidos têm vindo a diminuir e a alastrar-se espacialmente, o que muito provavelmente está associado a um processo de dissolução de resíduos;
- A Este da lagoa de Veiros: em conjunto com a zona referida anteriormente, esta zona é das mais preocupantes em termos de valores de condutividade medidos. No entanto verifica-se que a pluma de contaminação localizada nesta zona apresenta uma evolução distinta da pluma referida no ponto anterior. Verifica-se que a maioria das velocidades calculadas são

positivas, o que se reflete num aumento da geometria da pluma de contaminação, que está muito provavelmente associada a uma rotura na conduta manilhada identificada através da análise dos dados de hidroquímica. Em trabalhos futuros, dever-se-á proceder a um estudo mais detalhado desta zona. A pluma de contaminação estende-se até à Lagoa de Veiros, local de grande importância ecológica, visto albergar várias espécies de animais e plantas. A construção de piezómetros nesta zona parece ser um processo adequado para o estudo e monitorização da qualidade das águas subterrâneas nesta zona, sendo que deve ser adotada uma metodologia semelhante à realizada pela Teresa Leitão (1997).

Também foi estudado do efeito da variação sazonal nas medidas de condutividade elétrica aparente. Para tal foram comparadas medições coincidentes realizadas nas duas campanhas de 2016. No entanto verificou-se que esta é impercetível. Apesar disso, não se conclui que esta variação é inexistente. Conclui-se apenas que o aparelho usado não é o mais adequado.

A análise dos dados provenientes das campanhas de hidroquímica e de geofísica desenrolou-se de uma forma dependente, sendo essencial relacionar os dois métodos utilizados. Com o objetivo de verificar se existe alguma relação entre a variação dos valores da condutividade elétrica aparente e a concentração dos elementos/compostos, procedeu-se à comparação da condutividade aparente com as concentrações de SO_4 , NO_3 , Cl e Na. Foi possível demonstrar que as variações dos valores de condutividade entre as campanhas estudadas, dependem essencialmente da variação da concentração de SO_4 , Cl e Na.

No geral os objetivos propostos foram alcançados, sendo que a separação das fontes de contaminação apenas foi equacionada em duas hipóteses: industrial e agrícola. A tentativa de conseguir identificar a assinatura hidroquímica das principais empresas do CQE demonstrou-se um processo bastante complicado, visto que é muito provável que os efluentes líquidos tenham sido despejados em conjunto. Foram realizados avanços bastante significativos no conhecimento da zona, tanto a nível geológico, como na evolução da pluma de contaminação. A proposta do traçado da conduta manilhada responde a várias interrogações levantadas a quando a análise dos dados de hidroquímica, principalmente nas últimas campanhas. Um dos trabalhos futuros que deve ser realizado nesta zona é a confirmação da localização desta conduta. Este processo não deverá ser muito complicado, visto que existem dados de geo-radar que cruzam o traçado proposto

9. Bibliografia

ACAVACO, 1976. Prospeção Geofísica em Estarreja. Relatório final, obra nº 1175.

Atkins, W.S., (1997). Validation of ERASE proposed solution for the rehabilitation of contaminated soil and groundwater. Final report.

Bárdossy, G. (1997). Some fields of geomathematics as seen by a geologist (is there a bridge between geologists and mathematicians?). In: Glahn V. P. (ed), IAMG'97- Proceedings of the Third Annual Conference of the International association for Mathematical Geology, Part I, pp. 36-56

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.

Barrosa, L. (1985). Principais Fontes Poluentes da Ria de Aveiro com Origem na Zona de Estarreja, in "Jornadas da Ria de Aveiro", Volume I: Poluição da Ria de Aveiro, Aveiro, pp 73-86.

Castilho, A.M. (2008) Lagoa de Quiaios: Contribuição para o seu conhecimento Geológico e Hidrológico. Dissertação para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Geológica, na especialidade de Hidrogeologia e Recursos Hídricos. Coimbra 2008.

Condesso 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].

Condesso 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.

Costa, C., Jesus-Rydin, C., 2001. Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja-Portugal. Engineering Geology, 60:39–47.

Davis, J.C. (1986). Statistics and Data Analysis in Geology. Wiley, New York, 646 p.

ERASE. (2000). Estratégia de redução dos impactes ambientais associados aos resíduos industriais depositados no Complexo Químico de Estarreja. Estudo de impacte ambiental, memória geral.

ERASE. (2014). Remediação ambiental de vala hidráulica na envolvente do complexo químico de Estarreja, incluindo estrutura de confinamento (aterro) para solos contaminados a serem removidos da vala de S. Filipe. Relatório Final.

Esmeraldo, D.D. (1994). Memorando sobre o projeto ERASE, S.A., Empresa de Regeneração de Águas e de Solos de Esterreja. Câmara Municipal de Estarreja, 1994, 6 pp.

Fernandes, L.O. (2011). Complexidade, incertezas e vulnerabilidades: estudo de áreas contaminadas habitadas em Portugal e no Brasil. Faculdade de Economia da Universidade de Coimbra. Tese de Doutoramento na área científica de Sociologia.

Ferreira da Silva, E.A. (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.
- Ferreira, F.A. (1992). Métodos Eletromagnéticos de Prospeção Aplicados em Geologia de Engenharia. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Geologia de Engenharia. Lisboa 1992.
- Figueiredo, F.P. (2001). Gravimetria Aplicada à Organização Geométrica da Cobertura Meso-Cenozóica (Baixo Vouga). Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Geológica na especialidade de Geofísica Aplicada.
- Fogg, G.E.; Rolston, D.; Decker, D.; Louie, D.; Grismer, M. (1998). Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water*, 36, pp. 418-426.
- Griffioen, J. (2001). Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater. *Journal of Hydrology*, 254; 244-254.
- Halberg, G.R.; Keedny, D.R. (1993). Nitrate in W.M. Alley (Ed.), *Regional Groundwater Quality*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 297-322.
- Hall, A.; Casimiro Godinho, M. (1980). Concentration of trace metals from natural waters by freeze-drying prior to flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 113; 369 – 373 pp.
- IDAD. 2000. Estudo Impacte Ambiental, Projecto de Desenvolvimento Agrícola do Vouga – Bloco do Baixo Vouga Lagunar, 2000. Aveiro.
- Leitão, T.B.E. (1997). Metodologia para a reabilitação de aquíferos poluídos. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- LNEC (1994). Metodologias para a recuperação de águas subterrâneas e solos contaminados: Relatório Final. Lisboa: LNEC-Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Loke, M. H, Baker, R. D (1996). Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method: *Geophysical Prospecting*, 44, 131-152
- Loke, M. H., (2004). Tutorial: 2-D and 3-D electrical imaging surveys.
- Madison, R.J.; Burnett, J.O. (1985). Overview of the occurrence of nitrate in groundwater of the United States. *US Geol. Surv. Water Supply Pap.*, 2275 pp. 93-105
- Mantlik, F.; Senos Matias, M. J. (2010). Interpretation and modelling of regional gravity data of the Aveiro Basin (Northwest Portugal). *C. R. Geoscience* 342 (2010) 823 – 836 pp.
- Marques da Silva, M.A. (1990). Hidrogeología del sistema multiacuífero Cretácico del Bajo Vouga – Aveiro (Portugal). Dissertação de doutoramento. Universidade de Barcelona. Barcelona.
- Martinho Lourenço, J.M. (2006). Contribuição para o conhecimento do modelo geológico-estrutural da Bacia de Telões por métodos geofísicos integrados. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Dissertação apresentada à Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro para a obtenção do grau de Doutor em Geologia.

McLaughlin MJ, Singh BR (1999) Cadmium in soil and plants: a global perspective. In: 'Cadmium in soils and plants'. (Eds MJ McLaughlin, BR Singh). pp. 13-21. (The Netherlands: Kluwer Academic Publishing).

McNeill, J.D. (1980). Electromagnetic terrain conductivity measurements at low induction numbers. Geonics Limited technical notes TN-6. Ontario, Canada.

Nolan, B.T. (2001). Relating nitrogen sources and aquifer susceptibility to nitrate in shallow ground waters of the United States. *Ground Water*, 39, pp. 290-299.

Ongley, E.D.; Kandiah, A. (1998). Agriculture and water quality: new approaches to old problems. *Medit* nº 2/98, 19-25 pp.

Ordens, C.M., (2007). Estudo da contaminação do aquífero superior na região de Estarreja. Coimbra, Universidade de Coimbra. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Ciências da Terra, 150 p. 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.

Patinha, C., Reis, A.P., Dias, A.C., Abdulejelil, A.A., Noack, Y., Robert, S., Cave, M., Ferreira da Silva. (2015). The mobility and human oral bioaccessibility of Zn and Pb in urban dusts of Estarreja (N Portugal). *Environmental Geochemistry Health* 37:115.

Pereira, M.E., Duarte, A.C., 1994. Variabilidade das concentrações de mercúrio no Esteiro de Estarreja. In: Santana, F. et al. (Ed.) - 4.ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, vol. 3, Lisboa, Universidade Nova de Lisboa, p. 239-243.

Pinto, A.F. (2012). Sustentabilidade ambiental e económica da bovinicultura leiteira da Sub-região Alto Alentejo. Escola Superior Agrária de Elvas. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestrado em Agricultura Sustentável.

Reimann, C.; Filzmoser, P. (1999). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: Death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology*, Vol. 39(9), pp. 1001-1014

Ribeiro, O. (1988). As condições climáticas, in *Geografia de Portugal II. O Ritmo Climático e a Paisagem*. Ribeiro, O.; Lautensach, H.; Daveau, S.- editado por João Sá da Costa, Lda., Lisboa, 1988, pp. 371-385.

Senos Matias, M. J.; Marques da Silva, M. A.; Carvalho, R. e Teles Roxo, G. (1994). Estudo geofísico preliminar dos aquíferos quaternários a Oeste de Estarreja. *Atas da IV Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa, vol. I, 184 – 198 pp.

Senos Matias, M.J. (2001). Geofísica aplicada ao ambiente: objetivos, âmbito e alguns exemplos. *Comum. Inst. Geol. e Mineiro*, t. 88, 223-236.

Selvakumar, S.; Chandrasekar, N.; Kumar, G. (2017). Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. *Water Resources and Industry* 17, 26-33 pp.

Soares de Carvalho, G. (1985). A Evolução do Litoral (Conceito e aplicações) *Geonovas*, Ver. Da Ass. Pot. de Geol. Lisboa, 8/9:3-15.

Souza Brandão, V. (1914). A faixa Ocidental das phyllites porphyroblásticas do Precâmbrico do Distrito de Aveiro. Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, Tomo X: 78 – 143 pp.

SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E.; MCGRATH, S.P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. Environmental Pollution, v.113, p.111-120, 2001.

Tafnes, A.; Montenegro, S.M.; Montenegro, A.A; Rodrigues, A.F. (2012). Variabilidade espaço-temporal da condutividade elétrica da água subterrânea na região semiárida de Pernambuco. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Vol. 16, nº 5, 496-504 pp.

Taunt, N. (2001). A time-lapse electromagnetic survey of a contaminated aquifer at Estarreja. Northern Portugal. MSc. Thesis. University of Leeds, UK.iente, vol. I, I 84 - I 98 pp.

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.

Tiwari, A.K.; Singh, A.K. (2014). Hydrogeochemical Investigation and Groundwater Quality Assessment of Pratapgarh District, Uttar Pradesh. Journal Geological Society of India. Vol. 83, March 2014, pp. 329-232.

Tsutiya, M.T. (1999). Metais pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

van der Perk, M. (2006). Soil and Water Contamination: From Molecular to Catchment Scale. Taylor & Francis e-Library, 2007.

Venkatesan, G.; Swaminathan, G. (2009) Review of chloride and sulphate attenuation in ground water nearby solid-waste landfill sites, Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 17:1, 1-7.

Vrba, J. (1989). Protection and Pollution of Ground Water Resources. Department of Technical Co-Operation For Development, United Nations, Interregional Seminar on Water Quality Management in Developing Countries, ISWQM/SEM/4, 1989, 59 pp.

Zhang, B.; Song, X.; Zhang, Y.; Han, D.; Tang, C.; Yu, Y.; Ma, Y. (2012). Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen plain, Northeast China. Water Res. 46 (8), 2737-2748 pp.

Sites

<http://prtr.ec.europa.eu/#/home> visitado em 2016

<https://pt.climate-data.org> visitado em 2017

<https://www.pacopar.org/> visitado em 2017

<http://www.meteofermentelos.com/> visitado em 2017

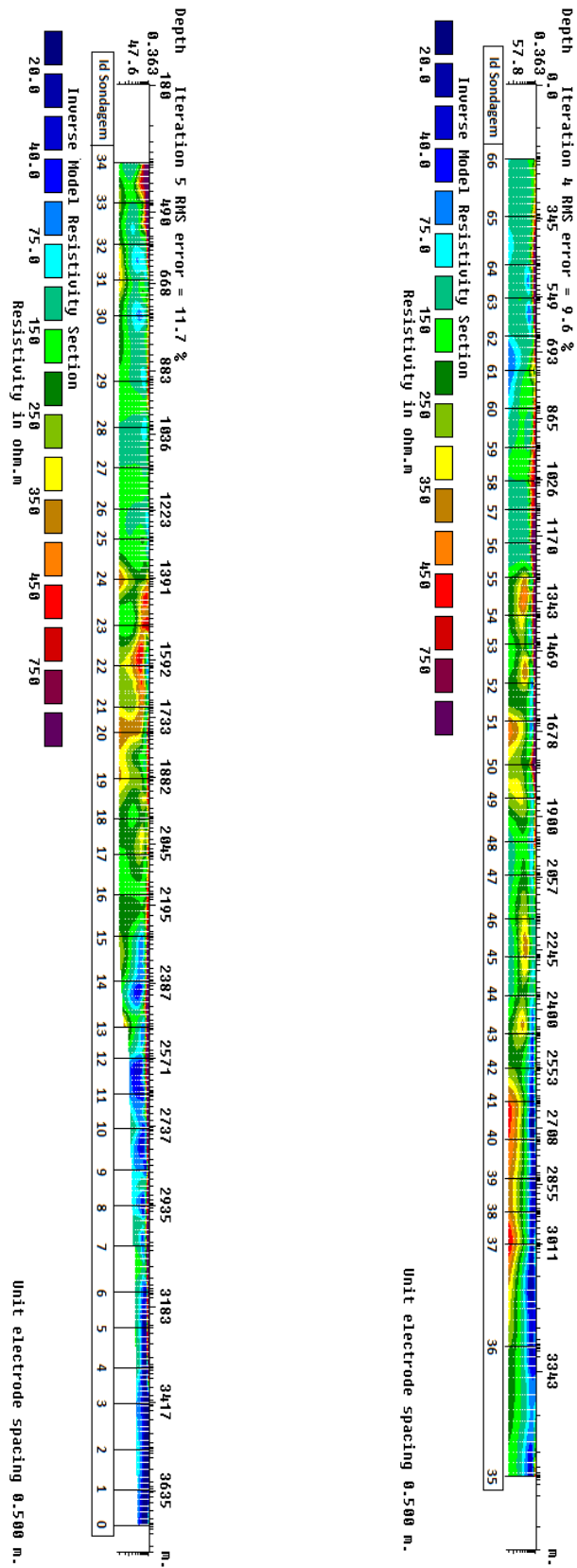
[http://www.fao.org/docrep/w2598e/w2598e04.htm#agricultural impacts on water quality](http://www.fao.org/docrep/w2598e/w2598e04.htm#agricultural%20impacts%20on%20water%20quality) visitado em 2017

Bibliografia

<http://www.geonics.com/pdfs/technicalnotes/tn6.pdf> visitado em 2017

10. Anexos

Anexo 1 – Secções de resistividade com escalas reais (perfil V à esquerda e perfil VI à direita)



Anexo 2 - Análise descritiva dos dados Hidroquímicos

pH

1989 - Distribuição espacial dos valores de pH (figura 5.5 – a))

Nesta campanha é observável uma pluma de contaminação, caracterizada por valores de pH muito baixos, que se estende desde do troço da vala de S. Filipe, que faz o acesso ao CQE, até ao cruzamento entre a vala do Canedo e o traçado da conduta manilhada. Esta anomalia é definida pelas amostras 53, 20, 19, 17, 50 e 51, cujos valores de pH são inferiores a 5. É muito provável que esta anomalia se deva a dois focos de contaminação distintos, sendo que as amostras 50 e 51, cujos valores de pH são 4,4 e 3,8 respetivamente, estão muito provavelmente associadas ao despejo de efluentes na vala de S. Filipe, enquanto que as amostras 53 e 20, com valores de pH de 4,5 e 4,1, estão muito provavelmente associadas a uma eventual rotura na conduta manilhada.

1993 - Distribuição espacial dos valores de pH (figura 5.5 – b))

Nesta campanha é possível identificar uma zona onde os valores de pH são muito elevados, trata-se do parque de lamas da Cires. Nas imediações deste parque localizam-se as amostras 17, 19, 29 e 30, todas com pH superiores a 8. Porém, esta alteração do pH, provocado pelo parque de lamas da Cires, não se alastra até a zona muito distantes, como se pode verificar pelos valores de pH das amostras 33, 27, 15 e 16, cujos valores de pH são inferiores a 6. Contrastando com os valores de pH presentes nas amostras adjacentes ao parque de lamas da Cires, a amostra 35 apresenta um pH inferior a 4. Esta amostra localiza-se no troço da vala de S. Filipe que faz a ligação ao CQE, local já identificado anteriormente como destino de muitos efluentes provenientes do CQE.

Em geral, observa-se que a maior parte das amostras apresenta um pH ácido, o que poderá estar muito provavelmente associado ao facto desta campanha ter sido realizada em novembro depois de dias de chuva. A água da chuva tem um pH naturalmente ácido, o que fez com que o valores de pH analisados sejam também eles ácidos.

1994 - Distribuição espacial dos valores de pH (figura 5.5 – c))

Nesta campanha observa-se novamente que as amostras localizadas nas imediações do parque de lamas da Cires apresentam valores de pH superiores a 8, sendo que nesta campanha a influência do parque de lamas da Cires alastra-se até à amostra 15, que na campanha anterior apresentava um pH ácido.

Tanto a zona da vala da Breja, onde se localizam as amostras 16, 11 e 3, como as imediações do antigo parque de lamas da Quimigal, amostras 5 e 4, como do troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE, amostras 33, 35, 34, 38 e 41, apresentam valores de pH ácido, como seria de esperar devido ao despejo de efluentes provenientes da Quimigal. Por outro lado, os valores de pH ácidos presente nas amostras 10 e 27 são surpreendentes, visto que se localizam numa zona considerada pouco contaminada. A origem destes valores de pH não é explicável através da água da chuva, a não ser que esta apresente valores de pH inferiores a 4, o que apenas se observa em casos de chuva extremamente ácida.

2007 - Distribuição espacial dos valores de pH (figura 5.5 – d))

Tal como nas campanhas anteriores, as amostras localizadas nas imediações do parque de lamas da Cires apresentam valores de pH muito elevados. Nesta campanha esse efeito apenas é visível na

amostra 10, com um valor de pH de 10,1. As restantes amostras de águas subterrâneas apresentam todas elas valores de pH ácidos, entre as quais se destacam as amostras 11 e 29, por apresentarem os valores de pH mais baixos: 4,47 e 4,4 respetivamente. A amostra 29 localiza-se na vala da Breja, zona já anteriormente identificada; e a amostra 11 localiza-se também a um ponto já discutido anteriormente, por estar localizado muito próximo a uma eventual rotura na conduta manilhada.

2014 - Distribuição espacial dos valores de pH (figura 5.5 – e)

Nesta campanha destacam-se as amostras 17 e 9, por apresentarem os valores de pH mais baixos da campanha: 1,82 e 2,45 respetivamente. Estas amostras localizam-se numa zona já identificada anteriormente, tendo sido concluído que é muito provável que a conduta manilhada esteja danificada nesta zona.

2015 - Distribuição espacial dos valores de pH (figura 5.5 – f)

A amostra 17 volta a apresentar um pH muito ácido, mas cujo valor é superior ao observado na campanha anterior: subiu de 1,82 para 3,36; o mesmo acontece com a amostra 9. Também a amostra 30 apresenta um valor de pH muito baixo (3,39), cuja origem é desconhecida.

2016 - Distribuição espacial dos valores de pH (figura 5.5 – g)

A amostra 17 volta a apresentar um pH muito ácido, com um valor muito semelhante ao observado na campanha anterior: 3,65. Também a amostra 45 apresenta um valor de pH muito baixo (3,5), confirmando assim que a pluma de contaminação se alastra ao longo da conduta manilhada.

Cloretos

1989 - Distribuição espacial dos teores de Cl (figura 5.7 – a)

As amostras recolhidas nesta campanha não apresentam concentrações muito elevadas de Cl. No entanto são identificadas três zonas onde se observam concentrações de Cl superiores ao dobro do VMR para rega:

1. Imediatamente a SW do CQE: nesta zona localizam-se as amostras 51 (220 mg/l) e 60 (181 mg/l). As elevadas concentrações de Cl observadas nos pontos de amostragem referidos anteriormente, estão muito provavelmente associadas ao troço da vala de S. Filipe que faz a ligação ao CQE. É importante realçar a elevada concentração de Cl do ponto de amostragem 51, que se deve á extrema proximidade da vala de S. Filipe, não restando dúvidas que esta serviu para transportar efluentes com elevadas concentrações de Cl.
2. Imediatamente a Norte do esteiro de Estarreja: esta anomalia parece dever-se a duas fontes de contaminação distintas: a vala de S. Filipe e a conduta manilhada. Ao longo da vala de S. Filipe observa-se um grupo de amostras (31, 33, 26, 54, 40, 60, 37, 36, 59 e 35) cujas concentrações de Cl variam entre 75 mg/l e 237 mg/l. Através da interpolação dos pontos, conclui-se claramente que a anomalia é influenciada pela vala de S. Filipe, sendo que a pluma de contaminação se expande à medida que se aproxima do esteiro de Estarreja. Este comportamento poderá estar associado a dois factos: a vala de S. Filipe está subterrada e entubada a Norte das amostras 31 e 32, o que impede que a contaminação se alastre nessa zona; a Sul dessas amostras observa-se o comportamento referido anteriormente, que poderá estar muito provavelmente associado à direção e orientação

da rede de fluxo, que faz com que a contaminação se alastre, desde da vala de S. Filipe, na direção SW. As amostras localizadas ao longo da vala, onde desagua a conduta manilhada, parecem influenciar a geometria da pluma de contaminação existente no local, evidenciando-se assim que esta pode ser um segundo foco de contaminação nesta zona. Ao longo desta vala localizam-se as amostras 11 (231 mg/l), 10 (206 mg/l), 25 (123 mg/L) e 39 (225 mg/l). Importante realçar os elevados valores das amostras 11 e 39, que se localizam muito próximas à localização da vala.

Na vala do Canedo: localiza-se a amostra 20 que apresenta 220 mg/l de Cl. Este elevado valor poderá estar associado ou à vala do Canedo ou a uma eventual rotura da conduta manilhada, sendo a segunda hipótese a mais plausível, já que a anomalia é pontual e as amostras localizadas ao longo da vala do Canedo não apresentam valores tão elevados. Comparativamente à campanha anterior, não é possível verificar a evolução da pluma de contaminação localizada a Norte do Esteiro de Estarreja, que anteriormente foi associada à vala de S. Filipe e à conduta manilhada.

1993 - Distribuição espacial dos teores de Cl (figura 5.7 – b))

A análise da figura 5.7 – b), permite identificar dois focos principais de contaminação, que se apresentam estreitamente unidos entre si. O foco de contaminação principal é junto ao CQE, onde se localizam as amostras 19 e 16, que apresentam concentrações de Cl de 14516 mg/l e 36540 mg/l, respetivamente. Esta pluma de contaminação parece estender-se ao longo do traçado da conduta manilhada até ao outro foco de contaminação. O outro foco de contaminação, já identificado na campanha anterior, localiza-se no cruzamento entre a vala do Canedo e o traçado da conduta manilhada. É possível verificar que as concentrações de Cl associadas a esta anomalia aumentaram drasticamente em relação à campanha anterior. Em 1989 a amostra 20 apresentava 220 mg/l, em 1993 a amostra 26, localizada na mesma zona, apresenta 3003 mg/l, ou seja, a concentração aumentou mais de 13 vezes. O ponto de amostragem 7 (851 mg/l), localizado imediatamente a Este da lagoa de Veiros, parece influenciar a geometria da pluma de contaminação, sugerindo que esta se estende preferencialmente para Oeste, ao longo da vala do Canedo, em direção à lagoa de Veiros.

1994 - Distribuição espacial dos teores de Cl (figura 5.7 – c))

Apesar de serem observadas novamente as duas plumas de contaminação identificadas na campanha anterior, é possível observar algumas diferenças em relação à campanha anterior. Os pontos de amostragem localizados no interior do perímetro do CQE, apresentam concentrações de Cl ligeiramente inferiores às apresentadas na campanha anterior. O ponto 19, que em 1993 apresentava 14516 mg/l, em 1994 apresenta 12778 mg/l, ou seja, a concentração de Cl diminuiu. O mesmo acontece com o ponto 16, que desceu de 36540 mg/l para 23618 mg/l. A ligação entre as duas anomalias é agora muito mais estreita do que a observada na campanha de 1993. O estreitamento da ligação dos dois focos de contaminação é verificado pela descida das concentrações da amostra 17, que desceu de 461 mg/l para 68,5 mg/l, da amostra 30, que desceu de 821 mg/l para 206 mg/l, e da amostra 29, que desceu de 1011 mg/l para 644 mg/l. Em contrapartida, a amostra 27, localizada um pouco mais a Oeste, apresenta uma concentração muito superior à apresentada na campanha anterior: subiu de 481 mg/l para 786 mg/l. Tal facto deveu-se à deslocação da anomalia, que em 1993 se localizava no cruzamento entre a vala do Canedo e o traçado da conduta manilhada, e agora se localiza na vala do Canedo, próximo à lagoa de Veiros. Este deslocamento é verificado por uma descida drástica da concentração de Cl na amostra 26, que

desceu de 3003 mg/l para 337 mg/l, e por um aumento registado na amostra 7, que subiu de 851 mg/l para 3673 mg/l.

2007 - Distribuição espacial dos teores de Cl (figura 5.7 – d))

Nesta campanha é possível observar novamente a ligação entre os dois focos de contaminação anteriormente identificados. O foco de contaminação associado ao CQE, apresenta concentrações de Cl inferiores às registadas nas duas últimas campanhas, tal facto deve-se muito provavelmente ao desmantelamento do parque de lamas da Uniteca. O outro foco de contaminação volta a localizar-se junto ao traçado da conduta manilhada, mas um pouco mais a Norte do que o observado na campanha de 1993, não restando assim dúvidas que este foco de contaminação está associado a uma eventual rotura na conduta manilhada e não à vala do Canedo. O foco de contaminação é definido pela amostra 11 com 14840 mg/ de Cl, uma concentração muito mais elevada do que as registadas nesta zona nas outras campanhas. A pluma de contaminação parece alastrar-se preferencialmente para Sul e a sua geometria é claramente influenciada pelas amostras 15 e 14, que apresentam 1190 mg/ e 2200 mg/l, respetivamente. As elevadas concentrações de Cl presentes nas amostras 31 (521 mg/l) e 20 (284 mg/l), sugerem que a pluma de contaminação também se alastra em direção à lagoa de Veiros, muito provavelmente através da vala do Canedo, e posteriormente pela vala de Veiros. Observa-se um alongamento da geometria da pluma de contaminação para Norte, mas que se deve à ausência de pontos de amostragem nessa zona, o que claramente afetou o processo de interpolação. A ligação entre os dois focos de contaminação é definida pelas amostras 8 (3770 mg/l), 6 (3800 mg/l) e 7 (3900mg/l). As concentrações de Cl bastante elevadas, registadas nos pontos de amostragem anteriormente referidos, sugerem que a pluma de contaminação se alastrou para Sul, muito provavelmente desde a conduta manilhada, alcançando o cruzamento entre a vala do Canedo e a vala de S. Filipe. Próximo a esta zona localiza-se a amostra 18 com 984 mg/l, um valor muito elevado e nunca antes observado nesta zona.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Cl (figura 5.7 – e))

Para esta campanha, optou-se por não se proceder à interpolação dos pontos de amostragem, visto que a densidade de amostragem é muito baixa. Apesar disso, são observadas duas zonas que apresentam elevadas concentrações de Cl. Uma delas, já identificada na campanha anterior, localiza-se próximo ao cruzamento entre as valas de S. Filipe e da do Canedo. Esta anomalia é definida principalmente pela amostra 18, que apresenta 1784 mg/l de Cl, um valor muito superior ao registado na campanha anterior na mesma zona. A outra anomalia localiza-se no traçado da conduta manilhada, numa zona que já não era estudada desde da campanha de 1989. Esta anomalia é definida pelas amostras 17 e 9, que apresentam 3831 mg/l e 2421 mg/l. As elevadas concentrações nestes pontos de amostragem estão muito provavelmente associadas a uma eventual rotura na conduta manilhada.

2016 - Distribuição espacial dos teores de Cl (figura 5.7 – f))

Na interpolação dos pontos de amostragem desta campanha, optou-se por não se considerar o ponto 31, devido ao elevado efeito de borda provocado pelo elevado valor correspondente a este ponto de amostragem. A anomalia associada a uma eventual rotura da conduta manilhada volta a ser observada. Através da amostragem do ponto 45 (2853 mg/l), é possível verificar que a pluma de contaminação local se estende através do traçado da conduta manilhada. Em comparação à campanha anterior, é possível verificar que as concentrações dos pontos de amostragem 17 e 9 diminuíram: a amostra 17 diminui de 3831 mg/l para 2903 mg/l, e a amostra 9 diminui de 2421

mg/l para 1394 mg/l. Esta descida das concentrações de Cl está muito provavelmente relacionada com a expansão da pluma de contaminação. Também é observado que a geometria da pluma de contaminação é influenciada pelas amostras 7 (312 mg/l) e 42 (249 mg/l), localizadas ao longo do traçado da conduta manilhada.

A amostra 31 apresenta a concentração de Cl mais elevada da campanha: 5728 mg/l. Devido ao facto desta amostra apresentar valores muito superiores aos observados na campanha de 1989 na mesma zona, conclui-se que é muito provável que, entretanto, se tenha instalado uma nova fonte de contaminação nesta zona.

Nitratos

1989 - Distribuição espacial dos teores de NO₃ (figura 5.9 – a))

esta campanha a distribuição espacial dos pontos de amostragem com elevadas concentrações de NO₃, não parece estar associada a algum tipo de vala de escoamento ou a poluição industrial. A distribuição dos pontos com elevadas concentrações de NO₃ é mais ou menos uniforme, distribuindo-se quase por toda a área estudada. Tal facto está associado à intensa atividade agrícola praticada durante a década de 80. Os valores associados a este tipo de contaminação distribuem-se entre 50 mg/l e 100 mg/l. É possível que as elevadas concentrações registadas nas amostras 51, 43 e 30 possam estar associadas a contaminação industrial, visto que se localizam no troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE, mas como a vala se localiza em terrenos agrícolas, é provável que esta zona seja afetada por dois tipos de contaminação diferentes.

1993 - Distribuição espacial dos teores de NO₃ (figura 5.9 – b))

Nesta campanha observa-se nitidamente a ausência de contaminação na zona NW. Esta zona corresponde a uma área florestada, onde as concentrações de NO₃ são inferiores a 25 mg/l. Por outro lado, a zona SW da área de estudo, apresenta vários pontos de amostragem com concentrações superiores a 50 mg/l, muito provavelmente associadas a contaminação agrícola, visto que estes pontos de amostragem se localizam em terrenos agrícolas.

Para além disso, também se observa uma pluma de contaminação de origem industrial, associada ao CQE, que se estende pelo troço da vala de S. Filipe que provêm do CQE. No interior do perímetro do CQE, localizam-se as amostras 16 e 19, com 215 mg/ e 223 mg/l respetivamente. As amostras 35 (a mais elevada da campanha) e 38 apresentam valores de 325 mg/ e 211 mg/l respetivamente. Estas elevadas concentrações estão muito provavelmente associadas a descargas de efluentes por parte da Quimigal na vala de S. Filipe.

1994 - Distribuição espacial dos teores de NO₃ (figura 5.9 – c))

Em 1994, os pontos de amostragem 16 e 19, que na campanha anterior apresentavam valores de concentração de NO₃ de 215 mg/ e 223 mg/l respetivamente, atualmente apresentam 43,7 mg/l e 35,6 mg/l, ou seja, verifica-se uma descida muito acentuada da concentração de NO₃ nestes pontos de amostragem. Em contrapartida, na amostra 12 verifica-se um aumento da concentração de NO₃: em 1993 apresentava 45,5 mg/l e em 1994 apresenta 299 mg/l. Estas variações sugerem que a pluma de contaminação se alastrou para Norte. O mesmo se verifica na direção Sul, onde se localizam as amostras 35 e 30, anteriormente associadas a uma pluma de contaminação causada pelo despejo de efluentes na vala de S. Filipe. Estas amostras mostram um aumento significativo da concentração de NO₃ de 1993 para 1994: a amostra 35 subiu de 325 mg/l para 527 mg/l e a amostra

30 de 78 mg/l para 714 mg/l. A variação drástica da concentração de NO_3 observada na amostra 30 indica que muito provavelmente ocorreram despejos de efluentes na vala de S. Filipe. A geometria da pluma de contaminação é influenciada pela amostra 28, porém trata-se apenas de uma deficiência na interpolação dos pontos de amostragem.

2007 - Distribuição espacial dos teores de NO_3 (figura 5.9 – d))

Nesta Na campanha de 2007, a maioria das amostras apresentam valores da concentração de NO_3 inferiores VMR para consumo humano e nenhuma apresenta concentração de NO_3 superior ao VMR para rega.

2014 - Distribuição espacial dos teores de NO_3 (figura 5.9 – e))

Nesta A distribuição espacial das concentrações de NO_3 na campanha 2014, é semelhante à da campanha de 1989: não se verifica nenhuma associação entre as elevadas concentrações de NO_3 e qualquer vala de escoamento. Para além disso, os valores de concentração de NO_3 não ultrapassam os 150 mg/l, sendo a sua origem provável a agricultura.

20016 - Distribuição espacial dos teores de NO_3 (figura 5.9 – f))

Tal como na campanha anterior, os elevados valores de concentração de NO_3 não parecem estar associados a qualquer tipo de vala de escoamento. As elevadas concentrações estão muito provavelmente associadas a atividades agrícolas, sendo que a zona a NE da lagoa de Veiros apresenta vários pontos de amostragem com elevadas concentrações de NO_3 .

Sulfatos

1989 - Distribuição espacial dos teores de SO_4 (figura 5.11 – a))

Desde já é notória a influência da agricultura nos teores de SO_4 : observa-se um grupo de amostras (7, 4, 3, 42, 28, 55, 24, 58, 57, 1 e 27) que apresenta concentrações inferiores a 50 mg/l. Este grupo de amostras localiza-se numa zona onde a atividade agrícola tem menos impacto, sendo que grande parte desta área é composta por zonas florestais. No resto da área estudada, quase todas as amostras apresentam concentrações superiores a 50 mg/l, sendo que os pontos de amostragem com concentrações entre 50 mg/l e 100 mg/l estão muito provavelmente associados a práticas agrícolas. Enquanto as zonas afetadas pela contaminação industrial são caracterizadas por concentrações de SO_4 superiores a 100 mg/l. Estas zonas são basicamente as mesmas que as identificadas na análise da distribuição espacial dos cloretos:

- Imediatamente a Norte do Esteiro de Estarreja junto à vala de S. Filipe: as amostras 37, 60, 59 e 34, cujas concentrações de SO_4 variam entre 136 e 211 mg/l, formam uma pluma de contaminação que parece estar associada à vala de S. Filipe. Esta pluma, tal como acontece com os cloretos, verifica um aumento da sua expansão com a proximidade do esteiro de Estarreja;
- Junto ao local onde termina a conduta manilhada: neste local localiza-se foco de contaminação definida pelas amostras 11, 10 e 25, cujas concentrações de SO_4 variam entre 113 e 250 mg/l, sendo que a amostra 11, que se localiza muito próximo ao local onde a conduta manilhada desagua, apresenta a segunda concentração mais elevada de SO_4 de toda a campanha;

- No troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE: nesta zona localiza-se a amostra que apresenta a concentração de SO_4 mais elevada da campanha, trata-se da amostra 51 com 297 mg/l. Esta pluma de contaminação parece estender-se ao longo da vala do Canedo, onde se localizam as amostras 18, 19 e 20, cujas concentrações variam entre 122 e 162 mg/l.
- É importante também referir as elevadas concentrações observadas nos pontos de amostragem 14 e 22, com 107 e 101 mg/l, respetivamente. Estes pontos de amostragem localizam-se ao longo do traçado da conduta manilhada e podem estar associados a eventuais roturas da conduta ou então associadas a atividades agrícolas.

1993 - Distribuição espacial dos teores de SO_4 (figura 5.11 – b))

Nesta campanha são facilmente identificadas duas plumas de contaminação, ambas com origem no CQE, comportamento muito semelhante ao observado nos cloretos. Uma das plumas de contaminação parece ter origem na zona sul do CQE, onde se localizam as amostras 19 e 32, com 900 e 388 mg/l, respetivamente. A pluma de contaminação alastra-se na direção SW, através do troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE, aí localizam-se as amostras 30, 35, 34 e 38, cujas concentrações de SO_4 variam entre 168 e 251 mg/l. A pluma estende-se até ao ponto de amostragem 26 (477 mg/l), muito provavelmente através da vala do Canedo e/ou da conduta manilhada, sendo que esta última opção é a mais provável, devido à elevada concentração de SO_4 na amostra 26, que poderá indicar uma eventual rotura da conduta manilhada na zona em questão. Outro foco de contaminação parece ter origem na zona Norte do CQE, mais precisamente junto à localização do antigo parque de lamas da Quimigal, onde se localiza a amostra 12 com 665 mg/l. Esta pluma de contaminação estende-se na direção NW através da vala da Breja.

1994 - Distribuição espacial dos teores de SO_4 (figura 5.11 – c))

Na distribuição espacial dos SO_4 é muito semelhante à dos cloretos. A pluma de contaminação identificada anteriormente, que se estendia desde do CQE na direção SW até ao ponto de amostragem 26, parece ter-se dividido em duas plumas de contaminação distintas. Tal facto, deve-se à variação das concentrações de SO_4 nos pontos de amostragem 26 e 7: no ponto 26 desceu de 477 para 196 mg/l e o ponto 7 aumentou de 56,8 para 1489 mg/l. Este facto pode dever-se a uma movimentação das elevadas concentrações de SO_4 desde o ponto 26 para o ponto 7, mas a disparidade entre os valores de concentração entre ponto 26 em 1993, com 477 mg/l, e o ponto 7 em 1994, com 1489 mg/l, sugere que tenha ocorrido uma descarga diretamente na vala do Canedo entre 1993 e 1994, muito provavelmente através da tubagem referida por Barradas em 1997.

O foco da pluma de contaminação associada ao CQE, ao contrario do que acontece na campanha anterior, não se encontra dividida em dois focos distintos, muito devido ao drástico aumento da concentração de SO_4 na amostra 16, que subiu de 16,7 mg/l para 3310 mg/l. Na generalidade, verificou-se um grande aumento da concentração de SO_4 , em comparação com a campanha anterior, nas amostras localizadas dentro ou próximas ao CQE: a amostra 19 aumentou de 900 mg/l para 1944 mg/l, a amostra 11, localizada na vala da Breja, aumentou de 90,9 mg/l para 12185 mg/l e a amostra 12, localizada junto ao antigo parque de lamas da Quimigal, aumentou de 665 mg/l para 1450 mg/l. A pluma de contaminação, cujo foco se localiza no CQE, alastra-se em duas direções: uma para NW, através da vala da Breja, onde, para além da amostra 11 já referida, se localizam também as amostras 3, com 743 mg/l, e a amostra 2, com 383 mg/l. A outra direção é

SW, através do troço da vala de S. Filipe que faz o acesso a CQE, aí localizam-se a amostra 35, com 419 mg/l, e a amostra 38, com 355 mg/l.

2007 - Distribuição espacial dos teores de SO_4 (figura 5.11 – d))

Nesta campanha são identificadas três zonas claramente contaminadas através de elevadas concentrações de SO_4 . As zonas são:

- Na vala da Breja: como foi observado nas campanhas anteriores, ao longo desta vala localiza-se uma pluma de contaminação de origem industrial. Apesar de não ser possível estudar toda a sua extensão nesta campanha, o ponto de amostragem 29, localizado junto a esta vala numa zona mais proximal ao CQE, apresenta 1080 mg/l de SO_4 , o que demonstra que a pluma de contaminação identificada nas campanhas anteriores, ainda subsiste na zona em questão. Porém, também é possível verificar que as concentrações de SO_4 nesta zona têm vindo a diminuir, pois a amostra 11 da campanha de 1994, localizada próxima à amostra 29 da campanha de 2007, apresenta uma concentração de SO_4 muito mais elevada: 12185 mg/l.
- Imediatamente a Norte do troço da vala de S. Filipe, que faz o acesso ao CQE: esta pluma de contaminação é definida pelas elevadas concentrações de SO_4 apresentadas pelas amostras 8 e 6, que apresentam respetivamente concentrações de 906 e 784 mg/l. As elevadas concentrações presentes nestes pontos amostrais poderão estar associados ao troço da vala de S. Filipe ou a outra fonte de contaminação localizada a Norte dos pontos de amostragem em questão, nomeadamente a conduta manilhada.
- No traçado da conduta manilhada: a elevada concentração de SO_4 presente na amostra 11, com 2130 mg/l, parece indicar uma eventual rotura na conduta manilhada. Este foco de contaminação forma uma pluma de contaminação que se alastra para Sul até à amostra 14 e 15, que apresentam respetivamente concentrações de 1940 e 897 mg/l.

Os restantes pontos de amostragem apresentam concentrações elevadas de SO_4 , entre 100 e 250 mg/l, que estão muito provavelmente associadas a práticas agrícolas.

2014 - Distribuição espacial dos teores de SO_4 (figura 5.11 – e))

A distribuição espacial dos pontos de amostragem com elevadas concentrações de SO_4 é muito similar à que foi observada para os cloretos. São observadas duas zonas contaminadas:

- Junto à conduta manilhada: as amostras 17 e 9, com 1379,8 e 859,3 mg/l respetivamente, estão muito provavelmente associadas a uma rotura na conduta manilhada.
- Próximo à vala de S. Filipe: a elevada concentração presente na amostra 18, com 915,8 mg/l, poderá estar associada à vala de S. Filipe ou a uma vacaria existente no local.

Novamente a distribuição dos pontos de amostragem com elevadas concentrações de SO_4 é muito semelhante à apresentada pelos cloretos. O foco de contaminação associada à conduta manilhada é novamente observado, através das amostras 17, 9 e 45, cujas concentrações de SO_4 variam entre 719,2 e 1023,2 mg/l. A pluma de contaminação parece estender-se na direção SE, o que coincide com a orientação do traçado da conduta manilhada. Tal como acontece com os cloretos, a amostra 31, localizada próximo ao esteiro de Estarreja, apresenta uma concentração de SO_4 muito elevada:

2336,8 mg/l. Esta elevada concentração está muito provavelmente associada a um foco de contaminação ainda não identificado, visto que as concentrações de SO_4 são muito superiores às registadas na campanha de 1989.

Sódio

1989 - Distribuição espacial dos teores de Na (figura 5.13 – a))

A distribuição espacial dos pontos de amostragem que apresentam elevadas concentrações de Na é muito semelhante à observada na dos cloretos e sulfatos. São observadas três zonas contaminadas:

- A norte do esteiro de Estarreja: como foi observado na análise dos cloretos e sulfatos, observa-se uma pluma de contaminação localizada imediatamente a Norte do esteiro de Estarreja. Esta pluma de contaminação parece estar associada a dois focos de contaminação diferentes. Ao longo da vala onde desagua a conduta manilhada, localizam-se as amostras 11, 10 e 39, cujas concentrações variam entre 114 e 146 mg/l. A outra fonte de contaminação é a vala de S. Filipe, ao longo da qual se localizam as amostras 54, 60 e 34, cujas concentrações de Na variam entre 101 e 132 mg/l.
- No troço da vala de S. Filipe, que faz o acesso ao CQE: nesta zona localizam-se as amostras 51 e 50, que apresentam 131 e 119 mg/l de Na, respetivamente.
- Junto ao cruzamento entre a vala do Canedo e a conduta manilhada: próximo a esta zona localizam-se as amostras 20 e 19, que apresentam 137 e 115 mg/l respetivamente.

1993 - Distribuição espacial dos teores de Na (figura 5.13 – b))

Apesar desta campanha apenas apresentar 5 pontos de amostragem, é possível verificar que três deles apresentam concentrações de Na superiores a 100 mg/l e localizam-se em zonas identificadas na campanha anterior como zonas contaminadas. A amostra 30 e 38, que apresentam 572 e 129 mg/l respetivamente, localizam-se no troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE, sendo que a amostra 30 apresenta uma concentração muito elevada devido à sua extrema proximidade ao CQE. A amostra 26, que apresenta 371 mg Na /l, localiza-se no cruzamento entre a conduta manilhada e vala do Canedo. Em relação à campanha anterior é possível observar que a concentração de Na aumentou nesta zona, em 1989 a amostra 20, localizada na mesma zona, apresentava 137 mg/l e em 1993, a amostra 26, apresenta 371 mg/l.

1994 - Distribuição espacial dos teores de Na (figura 5 .13– c))

Nesta campanha é possível observar que as concentrações de Na diminuíram: o ponto 30 diminuiu de 572 mg/l para 217,7 mg/l, o ponto 26 de 371 mg/l para 179 mg/l e o ponto 38 de 129 mg/l para 93,3 mg/l.

2007 - Distribuição espacial dos teores de Na (figura 5.13 – d))

Nesta campanha é possível observar uma pluma de contaminação com uma geometria muito semelhante à observada na análise dos cloretos. A pluma de contaminação é devida a dois focos distintos:

- O CQE: a amostra 10, localizada nas imediações do perímetro do CQE, apresenta uma concentração de Na de 3510 mg/l, um valor muito mais elevado do que o apresentado em 1994 na mesma zona (572 mg/l);
- Uma rotura na conduta manilhada: esta rotura localiza-se muito provavelmente junto à amostra 11, que apresenta a concentração de Na mais elevada da campanha (10600 mg/l). Esta rotura está a provocar uma pluma de contaminação que se estende com maior intensidade para Sul, onde se localiza a amostra 14, que apresenta 1940 mg/l. A pluma de contaminação também se estende para Oeste em direção à lagoa de Veiros, através da vala do Canedo, junto à qual se localiza a amostra 12, que apresenta uma concentração de Na de 1590 mg/l.

É possível observar que os dois focos de contaminação se unem através de uma pluma de contaminação regional, que se estende desde do CQE, até ao ponto de rotura da conduta manilhada através do próprio traçado da conduta manilhada. Os pontos de amostragem que demonstram esta união são: 6, 7 e 8, localizados a Sul da conduta manilhada, cujas concentrações variam entre 2670 e 3420 mg/l. A origem das elevadas concentrações nestes pontos de amostragem poderia estar associada à vala de S. Filipe, mas o fato da concentração de Na presente na amostra 16 (249 mg/l), localizada muito próxima à vala de S. Filipe, ser relativamente mais baixa, sugere que as elevadas concentrações tenham origem noutra fonte de contaminação, que será muito provavelmente a conduta manilhada.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Na (figura 5.13 – e))

Tal como já tinha sido observado para os cloretos e sulfatos, as amostras 17 e 9 apresentam concentrações muito elevadas de Na: 2410 e 1940 mg/l respetivamente. Como já foi referenciado anteriormente, estas elevadas concentrações devem-se muito provavelmente a uma rotura na conduta manilhada.

2015 - Distribuição espacial dos teores de Na (figura 5.13 – f))

Nesta campanha são observadas novamente elevadas concentrações nos pontos de amostragem 17 e 9, porém verificou-se uma diminuição das concentrações quando comparadas com a campanha anterior: a amostra 17 diminuiu de 2410 para 1966,6 mg/l e a amostra 9 de 1940 para 827 mg/l. Observa-se também um ponto de amostragem, localizado imediatamente a Norte do esteiro de Estarreja, que apresenta uma concentração de Na muito elevada, trata-se da amostra 31 com 1295,5 mg/l. Esta zona já não era estudada desde a campanha de 1989, sendo que esta área foi identificada nessa campanha como uma zona contaminada devido à vala de S. Filipe, porém os valores de concentração de Na nessa campanha nesta zona, eram muito mais baixos (entre os 101 e 132 mg/l), sendo assim possível concluir que a elevada concentração de Na verificado nesta campanha, se poderá dever muito provavelmente a uma nova fonte de contaminação não identificada.

2016 - Distribuição espacial dos teores de Na (figura 5.13 – g))

Nesta campanha volta-se a observar os mesmos focos de contaminação da campanha anterior e, como já foi referido anteriormente, a distribuição espacial dos pontos de amostragem com elevadas concentrações é muito semelhante à observada nos cloretos e sulfatos. A pluma de contaminação associada a uma eventual rotura da conduta manilhada volta a ser observada, sendo

que houve variações nas concentrações medidas nos pontos 9 e 17: enquanto o ponto 9 diminuiu de 827 para 799 mg/l, o ponto 17 aumentou de 1966,6 para 2169 mg/l. A amostragem no ponto 45, com 1791, 5 mg/l de Na, demonstra que a pluma de contaminação se estende ao longo do traçado da conduta manilhada. Entretanto, a amostra 31, localizada imediatamente a Norte do esteiro de Estarreja, verificou um aumento drástico da concentração de Na: aumentou de 1295,5 para 2366,8 mg/l. A origem deste aumento é desconhecida.

Potássio

1989 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.15 – a))

A distribuição espacial dos pontos de amostragem com elevadas concentrações de K não parece estar associada algum tipo de vala de escoamento. As elevadas concentrações de K devem-se muito provavelmente a atividades agrícolas, visto que a maior parte dos pontos de amostragem que apresentam elevadas concentrações de K localizam-se em campos agrícolas. A amostra 40 é a que apresenta a concentração de K mais elevada de todo o estudo (111 mg/l).

1993 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.15 – b))

Não se verificam amostras com concentrações de K muito superiores ao VMR para rega.

1994 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.15 – c))

Nesta campanha observam-se duas amostras com concentrações de K elevadas, trata-se da amostra 30, com 32,2 mg/l, e a amostra 26, com 21,7 mg/l. As elevadas concentrações nestes pontos de amostragem devem estar, muito provavelmente, relacionadas com o traçado da conduta manilhada.

2007 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.15 – d))

A distribuição espacial dos pontos de amostragem com elevadas concentrações de K é muito semelhante à apresentada pelo sódio. Tal como já tinha sido observado na campanha anterior, verifica-se uma pluma de contaminação associada à conduta manilhada com dois focos de contaminação distintos: um associado ao CQE, definido pela amostra 10 com 37 mg/l, e outro associado a uma eventual rotura da conduta manilhada, definido pela amostra 11, que apresenta 97 mg/l.

2014 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.15 – e))

Tal como foi observado na análise do sódio, cloretos e sulfatos, verifica-se um foco de contaminação associado à conduta manilhada, definido pela amostra 17, com 50 mg/l, e pela amostra 9, com 45 mg/l.

2015 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.15 – f))

Em comparação com a campanha anterior, as amostras 17 e 9, associadas a uma eventual rotura da conduta manilhada, experimentaram uma diminuição das concentrações de K: a amostra 17 diminuiu de 50 para 24,4 mg/l, e a amostra 9 de 45 para 11 mg/l. Em contrapartida, o ponto de amostragem 7, que não foi analisado na campanha anterior, mas que também se localiza junto ao traçado da conduta manilhada, apresenta uma concentração de K muito elevada: 60,6 mg/l. É provável que a elevada concentração de K neste ponto esteja associada à conduta manilhada ou a

atividades agrícolas. Tal como acontece com o sódio, verifica-se uma concentração muito elevada na amostra 31 (40,7 mg/l), cuja fonte de contaminação é desconhecida.

2016 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.15 – g))

Nesta campanha observa-se uma pluma de contaminação localizada a SE da lagoa de Veiros, que se deve a duas fontes de contaminação diferentes: atividade agrícolas e a uma eventual rotura da conduta manilhada. As amostras 8, 35 e 46, cujas concentrações de K variam entre 23,9 e 28,8 mg/l, estão muito provavelmente associadas a atividades agrícolas. Já as amostras 17 e 7, com 23,4 e 26,6 mg/l, devido à proximidade da conduta manilhada, poderão estar muito provavelmente associadas a eventuais roturas nesta conduta. A amostra 31 volta a apresentar uma concentração de K muito elevada, tendo experimentado um aumento da sua concentração em relação à campanha anterior: aumentou de 40,7 mg/l para 57,1 mg/l. O aumento de concentração de K nesta amostra é de origem desconhecida.

Magnésio

1989 - Distribuição espacial dos teores de Mg (figura 5.17 – a))

Tal como já foi observado na análise dos cloretos, sulfatos e sódio, nesta campanha observa-se uma pluma de contaminação a Norte do esteiro de Estarreja, que parece associada a dois focos de contaminação distintos. Um dos focos é a conduta manilhada que desagua numa vala que faz a ligação ao esteiro de Estarreja. Ao longo desta vala localizam-se as amostras 11, 10, 25 e 39, cujas concentrações de Mg variam entre 24 e 50 mg/l, sendo que as amostras 11 e 39 apresentam as concentrações mais elevadas, devido à sua extrema proximidade da vala. A outra fonte de contaminação é a vala de S. Filipe. A amostra 34, localizada próximo ao local onde desagua esta vala, apresenta a concentração de Mg mais elevada da campanha: 77 mg/l.

Observa-se também que as zonas agrícolas têm influência nas concentrações de Mg, sendo que os valores associados a este tipo de contaminação variam entre 5 e 30 mg/l, sendo que em alguns locais estas podem ser ligeiramente superiores a 30 mg/l. Em contrapartida, são observadas duas zonas onde as concentrações são inferiores a 5 mg/l. Estas zonas correspondem a áreas florestadas.

1994 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.17 – b))

Esta campanha não apresenta amostras com concentrações superiores a 15 mg/l.

2007 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.17 – c))

Nesta campanha apenas se observa um foco de contaminação, este é definido pela amostra 11 com 35 mg/l, e está muito provavelmente associado a uma rotura na conduta manilhada, tal como já tinha sido concluído na análise dos cloretos, sulfatos, sódio e potássio. A ausência de amostra no local onde desagua a conduta manilhada não permite a observação da pluma de contaminação observada na campanha de 1989.

2014 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.17 – d))

Nesta campanha apenas se regista uma amostra com concentração superior a 15 mg/l. Trata-se da amostra 17 com 18,9 mg/l. A elevada concentração de Mg nesta amostra está associada muito provavelmente a uma rotura na conduta manilhada, tal como já tinha sido concluído na análise dos cloretos, sulfatos, sódio e potássio.

2015 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.17 – e))

Tal como na campanha anterior, volta-se a observar um valor de concentração elevado na amostra 17: 18,9 mg/l. A amostra 31 apresenta uma concentração muito elevada de Mg: 131,8 mg/l. Este ponto de amostragem, tal como já foi observado anteriormente, também apresenta elevadas concentrações de potássio, sódio, sulfatos e cloretos.

2016 - Distribuição espacial dos teores de K (figura 5.17 – f))

Verifica-se novamente uma concentração elevada na amostra 17, com 21,8 mg/l. O mesmo acontece com a amostra 31, que experimentou um aumento drástico em relação à campanha anterior: aumentou de 131,8 mg/l para 226,8 mg/l. As amostras localizadas ao longo da vala de S. Filipe não apresentam concentrações de Mg superiores a 10 mg/l, sugerindo que esta vala não poderá ser a causa da elevada concentração na amostra 31. É muito provável que a elevada concentração nesta amostra seja devido a uma fonte de contaminação ainda não identificada.

Cálcio

1989 - Distribuição espacial dos teores de Ca (figura 5.19 – a))

Desde já, verifica-se que os valores de concentração de Ca são superiores ao valor de background em grande parte da área estudada, o que reflete a influência da atividade agrícola na contaminação através de elevadas concentrações de Ca. Para além disso, é observada uma pluma de contaminação associada ao local onde a conduta manilhada desagua, tal como já tinha sido observado na análise dos cloretos, sulfatos, sódio e magnésio. Próximo a este localizam-se as duas amostras que apresentam as concentrações de Ca mais elevadas desta campanha: a amostra 11, com 95,1 mg/l, e a amostra 10 com 83,7 mg/l.

1993 - Distribuição espacial dos teores de Ca (figura 5.19 – b))

Apesar de as amostras 22 e 38 apresentarem concentrações elevadas de Ca, porém não é possível concluir se estas concentrações de Ca se devam a contaminação industrial ou a contaminação exclusivamente agrícola. A baixa concentração de Ca presente na amostra 30, que se localiza muito perto CQE e da vala de S. Filipe, pode levar a concluir que o CQE não tem influência na contaminação através de Ca, porém o despejo de efluentes na vala de S. Filipe, por parte do CQE, pode ser realizado através de uma outra ramificação da vala de S. Filipe, localizada mais a Sul.

1994 - Distribuição espacial dos teores de Ca (figura 5.19 – b))

Nesta campanha verifica-se um aumento considerável das concentrações de Ca nas amostras 30 e 38, que aumentaram de 19,8 para 30,1 mg/l e de 92,5 para 113,2 mg/l respetivamente. Estas amostras localizam-se junto à vala de S. Filipe e este aumento estará muito provavelmente associado a contaminação industrial. O facto da concentração de Ca aumentar na amostra 30 e esta se localizar numa zona florestar confirma que a contaminação através de cálcio não se deve a apenas a atividades agrícolas.

2007 - Distribuição espacial dos teores de Ca (figura 5.19 – c))

Nesta campanha observa-se uma pluma de contaminação que já tinha sido identificada nas análises anteriormente realizadas, onde se conclui que esta pluma de contaminação estará muito provavelmente associada a uma rotura na conduta manilhada, que se localizará muito próximo ao

ponto de amostragem 11, que apresenta 278 mg/l. Esta pluma de contaminação estende-se para Sul até à amostra 14, com 280 mg/l. O aumento da concentração da amostra 11 para a 14 poderá estar associado ao facto de a amostra 14 se localizar numa zona agrícola. Apesar desta pluma de contaminação já ter sido observada na análise de outros elementos, para este elemento a geometria da pluma de contaminação é um pouco diferente devido às elevadas concentrações presentes nas amostras 8 e 9, que apresentam 159 e 120 mg/l respetivamente. Este comportamento apenas tinha sido observado, de uma forma mais subtil, na distribuição espacial dos sulfatos, o que poderá indicar estes dois elementos provêm da mesma fonte de contaminação.

Importante também referir a elevada concentração na amostra 29 (120 mg/l), localizado junto à vala da Breja. O mesmo apenas tinha sido observado na distribuição espacial dos sulfatos.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Ca (figura 5.19 – d))

Tal como foi observado na análise espacial do magnésio, potássio, sódio, sulfatos e cloretos, as amostras 17 e 9 apresentam elevadas concentrações de Ca: 291 mg/l e 225 mg/l respetivamente. Tal como já tinha sido concluído anteriormente, estas elevadas concentrações devem-se a uma eventual rotura da conduta manilhada.

2015 - Distribuição espacial dos teores de Ca (figura 5.19 – e))

Tal como na campanha anterior, as amostras 17 e 9 apresentam concentrações muito elevadas, porém observou-se uma diminuição das concentrações de Ca em relação à campanha anterior: a amostra 9 diminuiu de 225 para 135,5 mg/l e a amostra 17 de 291 para 217,8 mg/l. A amostra 31, tal como já se observou na análise da distribuição espacial de magnésio, potássio e sódio, apresenta uma concentração muito elevada: 170,3 mg/l. A elevada concentração de Ca neste ponto de amostragem está muito provavelmente associada a uma fonte de contaminação desconhecida.

2016 - Distribuição espacial dos teores de Ca (figura 5.19 – f))

Tal como na campanha anterior, as amostras 17, 9 e 31 apresentam elevadas concentrações de Ca, sendo que a amostra 9 experimentou uma ligeira diminuição da concentração: diminuiu de 135,5 para 128,5 mg/l. Já na amostra 17 verifica-se um aumento considerável: de 217,8 para 292,95 mg/l. Para além disso, verifica-se que a pluma de contaminação associada a estes pontos se estende ao longo do traçado da conduta manilhada, como se pode verificar através da elevada concentração da amostra 45, que apresenta 133,8 mg/l de Ca. A amostra 31 também experimentou um considerável aumento da concentração de Ca em relação à campanha anterior: aumentou de 170,3 mg/l para 290 mg/l.

Para além disso, tal como se verificou com o potássio e sulfatos, observa-se uma pluma de contaminação localizada a SE da lagoa de Veiro, que estará muito provavelmente associada a atividades agrícolas.

Ferro

1989 - Distribuição espacial dos teores de Fe (figura 5.21 – a))

Nesta campanha identificam-se claramente quatro zonas contaminadas:

- Zona Norte de traçado da conduta manilhada: a amostra 20, com 1,2 mg/l, e a amostra 53, com 0,7 mg/l, poderão indicar uma zona de rotura da conduta manilhada.

- Troço da vala de S. Filipe que faz a ligação ao CQE: as amostras 51, 30 e 44, cujas concentrações de Fe variam entre 0,57 e 1,26, definem uma pluma de contaminação que se parece estender na direção SW.
- Imediatamente a Norte do esteiro de Estarreja: esta é talvez a zona mais preocupantes. Nesta zona foram identificadas duas fontes de contaminação distintas: a vala onde desagua a conduta manilhada e a vala de S. Filipe. Como se pode verificar, esta afeta a geometria da pluma de contaminação. As amostras 25 e 39, com 5,61 e 3,15 mg/l localizam-se junto à vala onde desagua a conduta manilhada. Já as concentrações presentes nas amostras 38, 60 e 59, cujas concentrações de Fe variam entre 0,31 e 11 mg/l estão muito provavelmente associadas à vala de S. Filipe.
- CQE: apenas a amostra 52 apresenta uma concentração de Fe elevada: 2,07 mg/l.

1993 - Distribuição espacial dos teores de Fe (figura 5.21 – b))

Nesta campanha, volta-se a verificar um ponto de amostragem com elevada concentração de Fe localizado junto ao traçado da conduta manilhada, trata-se do ponto 26, cuja concentração é de 27 mg/l, um valor muito mais elevado ao registado em 1989 na mesma zona (amostra 20 com 1,2 mg/l de Fe). Também o troço da vala de S. Filipe, que faz a ligação ao CQE, apresenta amostras com concentrações de Fe elevadas: as amostras 38, 35 e 30, cujas concentrações variam entre 0,3 e 0,5 mg/l, valores um pouco mais baixos do que os registados na campanha anterior na mesma zona.

Esta campanha permite estudar a vala da Breja, local onde se localiza a amostra 2 que apresenta uma concentração de Fe de 5,7 mg/l. Para além disso, verificam-se concentrações de Fe elevadas nas amostras 27 (2,62 mg/l) e 25 (5 mg/l), cujas as origens são desconhecidas.

2007 - Distribuição espacial dos teores de Fe (figura 5.21 – c))

Nesta campanha observam-se duas plumas de contaminação:

- Conduta manilhada: uma extensa pluma de contaminação que provavelmente está associada a mais do que um foco de contaminação. Esta pluma é definida pelas amostras 14, 15, 9, 11, 12, 8 e 6, cujas concentrações de Fe variam entre 9,05 e 31 mg/l. O foco de contaminação, que já foi anteriormente identificado, localiza-se junto à amostra 11, que apresenta 26 mg/l de Fe, e está muito provavelmente associada a uma rotura na conduta manilhada. Esta pluma de contaminação parece alastrar-se em duas direções: para Sul, até à amostra 14, com 31 mg/l, e, com menos intensidade, para Oeste, através da vala do Canedo, onde se localiza a amostra 12, com 9,75 mg/l. O facto da amostra 14 apresentar uma concentração superior à amostra 11, poderá indicar que existe uma outra rotura na conduta a Sul da amostra 11. O outro foco de contaminação também poderá estar associado a uma rotura na conduta manilhada, localizada a Norte das amostras 8 e 6, que apresentam 23 e 24 mg/l respetivamente. Esta pluma de contaminação parece alastrar-se em duas direções: SW até às amostras 9 e 15, com 15 e 9,05 mg/l respetivamente, e com menos intensidade na direção Sul até à amostra 18, que apresenta 7,31 mg/l de Fe. Esta última anomalia também poderia ser associada ao troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE, mas o facto de as amostras 16 e 17, localizadas junto a esta vala, apresentarem concentrações mais baixas, 0,11 e 0,53 mg/l respetivamente, indica a provável existência de outro foco de contaminação.

- Vala da Breja: a amostra 29, que apresenta 167 mg/l de Fe, comprova que esta foi usada para o despejo de efluentes ricos em Fe, com origem muito provável no CQE. Como tinha sido observado na campanha anterior, esta pluma de contaminação parece estende-se até zonas mais distantes do CQE.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Fe (figura 5.21 – d))

Nesta campanha é possível identificar novamente uma eventual rotura na conduta manilhada, localizada junto às amostras 17 e 9, que apresentam concentrações de Fe elevadas: 18,4 e 4 mg/l respetivamente.

2015 - Distribuição espacial dos teores de Fe (figura 5.21 – e))

As concentrações presentes nas amostras colhidas nesta campanha são inferiores 0,4 mg/l.

2016 - Distribuição espacial dos teores de Fe (figura 5.21 – f))

As concentrações presentes nas amostras colhidas nesta campanha são inferiores 1,5 mg/l.

Zinco

1989 - Distribuição espacial dos teores de Zn (figura 5.23 – a))

As amostras que apresentam elevadas concentrações de Zn localizam-se todas em zonas mais proximais ao CQE, nomeadamente junto ao troço da vala de S. Filipe, que faz o acesso ao CQE, e ao longo da vala do Canedo. Estas amostras formam uma pluma de contaminação que poderá ter mais do que um foco de contaminação associado. As amostras 51 e 50, que apresentam 2,8 e 4 mg/l, são as que apresentam as concentrações de Zn mais elevadas da campanha e localizam-se ambas junto ao troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE, sendo assim possível concluir que esta vala foi muito provavelmente utilizada para transportar efluentes ricos em Zn provenientes do CQE, tal como Leitão (1997) já tinha referido. Este foco de contaminação forma uma pluma que parece estender-se em duas direções:

- Oeste: acompanhando a vala do Canedo, onde se localizam as amostras 19 e 18, que apresentam 0,58 e 0,52 mg/l respetivamente.
- Sul: a pluma de contaminação alastra-se através das amostras 30 e 45, que apresentam concentrações de Zn de 0,85 e 0,31 mg/l.

É importante referenciar que a pluma não se alastra ao longo da vala de S. Filipe. Também é muito provável que as amostras 20, 21 e 16, cujas concentrações de Zn variam entre 0,32 e 0,61 mg/l, estejam associadas a outro foco de contaminação, que muito provavelmente tem origem numa eventual rotura na conduta manilhada.

1993 - Distribuição espacial dos teores de Zn (figura 5.23 – b))

Nesta campanha é possível observar a anomalia identificada anteriormente que parece ter dois focos de contaminação distintos:

- CQE: a amostra 32, com 10 mg/l de Zn, parece ser a origem da pluma de contaminação que se propaga ao longo do troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE. Junto a esta vala

localizam-se as amostras 35, 34 e 38, cujas concentrações de Zn variam entre 2,64 e 5,47 mg/l.

- Conduta manilhada: a elevada concentração em relação à campanha anterior, presente na amostra 26, indica que a probabilidade de existir uma rotura na conduta manilhada nesta zona é muito grande. A concentração nesta zona verificou um grande aumento entre as campanhas de 1989 e 1993, subindo de 0,61 mg/l para 16 mg/l.

Para além desta pluma de contaminação, observa-se também na zona NW ao CQE uma outra pluma de contaminação que parece acompanhar a vala da Breja. Junto a esta vala localizam-se as amostras 12 e 2, que apresentam concentrações de Zn de 42 e 194 mg/l respetivamente. A amostra 12 apresenta a concentração de Zn mais elevada deste estudo e localiza-se imediatamente a Oeste do local onde, à data da realização da campanha, se localizava o antigo parque de lamas da Quimigal, sendo este o provável foco de contaminação que origina a pluma que se estende ao longo da vala de Breja, pelo menos até à amostra 2, que é a amostra que apresenta a terceira concentração de Zn mais elevada deste estudo.

1994 - Distribuição espacial dos teores de Zn (figura 5.23 – c))

Apesar de apresentar muitas menos amostras que a campanha anterior, esta campanha permite estudar a evolução da pluma de contaminação localizada a SW do CQE. A amostra 38 experimentou uma diminuição da concentração de Zn, diminuiu de 4,92 para 2,1 mg/l. Apesar disso, a pluma de contaminação associada ao troço da vala de S. Filipe, que faz o acesso ao CQE, parece estar a alastrar-se para Sul, como se pode verificar através do aumento da concentração de Zn na amostra 22, que aumentou de 0,26 para 0,56 mg/l. O foco de contaminação, associado a uma eventual rotura na conduta manilhada, também regista uma diminuição da concentração, como pode ser verificado através da amostra 26, que diminuiu de 16 mg/l para 1,1 mg/l. Infelizmente, devido à ausência de amostras, não é possível verificar em que direções esta pluma de contaminação se alastrou.

2007 - Distribuição espacial dos teores de Zn (figura 5.23 – d))

Optou-se por não se realizar a interpolação entre os pontos de amostragem devido aos valores outliers que influenciam a geometria das plumas de contaminação, calculada através da interpolação, de uma forma que muito provavelmente não corresponde à realidade.

A pluma de contaminação que se localiza ao longo da vala da Breja, volta a ser observável através da amostra 29, que apresenta uma concentração de Zn de 50 mg/l.

A pluma de contaminação localizada a SW do CQE parece ter sofrido alterações apreciáveis desde a última campanha. As amostras 8, 7, 6 e 17, que apresentam concentrações de Zn elevadas (entre 1 e 9,06 mg/l), localizam-se junto ao troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE. Apesar disso, é muito provável que esta vala tenha deixada de ser usada para o despejo de efluentes ricos em Zn, visto que a amostra 16, localizada a poucos metros da vala, apresenta uma concentração em Zn muito baixa (0,19 mg/l). Assim sendo, é muito provável que as elevadas concentrações de Zn neste grupo de amostras seja causado por uma outra fonte de contaminação, cuja localização deverá ser a Norte destas amostras, muito provavelmente uma outra rotura na conduta manilhada. A pluma de contaminação parece alastrar-se para Sul, como é possível verificar através das elevadas

concentrações de Zn presentes nas amostras 4, 1 e 3, cujas concentrações de Zn variam entre 0,62 e 1,13 mg/l.

O outro foco de contaminação, localizado próximo ao cruzamento entre a vala do Canedo e o traçado da conduta manilhada, volta a ser observável, através da elevada concentração de Zn presente na amostra 11 (47,1 mg/l). Esta amostra localiza-se um pouco mais a Norte do que as amostra 26 da campanha de 1994, sendo assim possível concluir que a eventual rotura da conduta se localiza próximo à amostra 11 da campanha de 2007. A pluma de contaminação provocada por este foco de contaminação, parece alastrar-se em duas direções:

- Oeste: em direção à lagoa de Veiros como é possível observar através da elevada concentração de Zn presente na amostra 12: 7,46 mg/l;
- Sul: as amostras 13, 14, 15 e 23 apresentam concentrações de Zn que variam entre 0,714 e 1,3 mg/l.

Para além das zonas referenciadas anteriormente, também a amostra 20, localizada junto à vala de Veiros, apresenta uma concentração de Zn muito elevada (5,68 mg/l). A origem da elevada concentração de Zn nesta amostra é desconhecida, mas é possível que os efluentes despejados na lagoa de Veiros no passado, estejam a contaminar a zona a Sul da lagoa.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Zn (figura 5.23 – e)

Apesar do número diminuto de amostras nesta campanha, é possível identificar um foco de contaminação, já identificado na análise realizadas anteriormente, localizado junto ao traçado da conduta manilhada. Este foco de contaminação é caracterizado pelas amostras 17 e 9, cujas concentrações de Zn são de 1,18 e 1,2 mg/l respetivamente. Também as amostras 18 e 20 apresentam concentrações de Zn relativamente elevadas: 0,86 e 0,56 mg/l respetivamente. A origem das elevadas concentrações de Zn presentes nestas amostras poderá ter origem no alastramento da pluma de contaminação, anteriormente localizada no troço da vala de S. Filipe. Outra fonte de contaminação, como por exemplo a exploração bovina localizada junto a estes pontos de amostragem, também poderá ser uma hipótese para explicar as elevadas concentrações de Zn nestas amostras.

2015 - Distribuição espacial dos teores de Zn (figura 5.23 – f)

As amostras colhidas nesta campanha não apresentam concentrações de Zn superiores a 0,25 mg/l.

2016 - Distribuição espacial dos teores de Zn (figura 5.23 – g)

Nesta campanha é observável duas plumas de contaminação:

- Localizada a Sul do cruzamento entre a vala do Canedo e o traçado da conduta manilhada: esta pluma de contaminação poderá estar muito provavelmente associada a dois focos de contaminação distintos. A amostra 14, com 0,63 mg/l, localiza-se a Sul da vala do Canedo e é muito provável que a elevada concentração de Zn presente nesta amostra provenha do alastramento da pluma de contaminação anteriormente localizada em zona mais proximais do CQE, tal como pode ser observado através da interpolação realizada entre esta amostra e a amostra 1, que apresenta 0,34 mg/l. Já as concentrações de Zn apresentadas pelas amostras 7 e 42, 1,99 e 0,8 mg/l respetivamente, devem-se muito provavelmente à rotura da conduta manilhada discutida nas campanhas anteriores. Esta diferenciação da fonte de

contaminação destas três amostras é impulsionada pelo facto das concentrações de Zn presentes nas amostras 7 e 42 serem mais elevadas do que a presente na amostra 14.

- No traçado da conduta manilhada (a Sul da pluma de contaminação referenciada anteriormente): apesar das amostras 17 e 9 já não apresentarem concentrações muito elevadas, é muito provável, como foi verificado nas campanhas anteriores, que a conduta manilhada esteja danificada nessa zona, provocando a pluma de contaminação localizada nessa zona. A pluma de contaminação tem-se vindo a alastrar, como é possível observar através das concentrações de Zn presentes nas amostras 35 e 45 (1,07 e 1,13 mg/l).

Cádmio

1989 - Distribuição espacial dos teores de Cd (figura 5.25 – a))

A maior parte das amostras colhidas nesta campanha apresentam concentrações de Cd inferiores ao VMA para consumo humano. Porém, as amostras 51 e 40, cujas concentrações de Cd são de 0,021 e 0,011 mg/l respetivamente, parecem estar associadas a algum tipo de contaminação, sendo que as atividades agrícolas são as causas mais prováveis pelas elevadas concentrações de Cd presente na amostra 40. Já a elevada concentração de Cd presente na amostra 51, visto localizar-se a poucos metros da vala de S. Filipe, pode estar associada a algum tipo de contaminação industrial.

1993 - Distribuição espacial dos teores de Cd (figura 5.25 – b))

Não apresenta amostras com concentrações de Cd superiores ao VMA para consumo humano. 2007 - Distribuição espacial dos teores de Cd (figura 12 – c)) Nesta campanha verifica-se novamente que a maioria das amostras colhidas apresenta concentrações de Cd inferiores ao VMA para consumo humano, sendo exceção as amostras 11, 7 e 29. A amostra 29, que apresenta 0,0524 mg/l de Cd, a concentração mais elevada de Cd deste estudo, localiza-se na vala da Breja. Como já foi verificado para outros elementos, esta vala foi usada para o despejo de efluentes cuja fonte é muito provavelmente a Quimigal. As elevadas concentrações de Cd presentes nas amostras 7 e 11 (0,0372 e de 0,0928 mg/l respetivamente), estão muito provavelmente associadas a eventuais roturas na conduta manilhada, localizada um pouco mais a Norte destes pontos de amostragem.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Cd (figura 5.25 – d))

Não apresenta amostras com concentrações de Cd superiores ao VMA para consumo humano.

2015 - Distribuição espacial dos teores de Cd (figura 5.25 – e))

Não apresenta amostras com concentrações de Cd superiores a 0,01 mg/l. 2016 - Distribuição espacial dos teores de Cd (figura 12 – f))

Não apresenta amostras com concentrações de Cd superiores ao VMA para consumo humano.

Manganês

1989 - Distribuição espacial dos teores de Mn (figura 5.27 – a))

Como se pode observar na figura 11 – a), existem várias zonas contaminadas com elevadas concentrações de Mn. Uma pluma de contaminação estende-se desde do CQE ao longo do troço da vala de S. Filipe, que faz o acesso ao CQE, e posteriormente ao longo da vala do Canedo até ao

traçado da conduta manilhada. É muito provável que esta extensa pluma de contaminação tenha sido provocada por diferentes tipos de contaminação. Uma das fontes de contaminação está muito provavelmente associada ao CQE, como se pode verificar através das elevadas concentrações das amostras localizadas nas imediações do seu perímetro, nomeadamente nas amostras 49 e 52, cujas concentrações de Mn são de 0,26 e de 0,23 mg/l. Esta pluma de contaminação estende-se ao longo do troço da vala de S. Filipe, como se pode verificar pelas elevadas concentrações de Mn presentes nas amostras 50, 51 e 30, que variam entre 0,26 e 0,71 mg/l, sendo assim possível concluir que esta vala foi muito provavelmente usada para o despejo de efluentes com elevadas concentrações de Mn. Mais a Oeste, no cruzamento da vala do Canedo e do traçado da conduta manilhada, localiza-se a amostra 20, que apresenta 0,51 mg/l de Mn. A elevada concentração presente nesta amostra está muito provavelmente associada a uma rotura da conduta manilhada, tal como já foi verificado na análise de outros elementos. As amostras 19, 18, 17, 16, 21 e 22, também apresentam concentrações elevadas de Mn (entre 0,1 e 0,3 mg/l), porém não é possível concluir que as elevadas concentrações nestas amostras se devam exclusivamente a fontes de contaminação industrial, sendo provável que sejam provocadas em conjunto por atividades agrícolas e industriais. Já a amostra 24, que apresenta 0,41 mg/l de Mn, não parece estar associada a nenhum tipo de estrutura usada pelo CQE para transportar efluentes, pelo que a origem da elevada concentração de Mn nesta amostra se deva, muito provavelmente, unicamente a atividades agrícolas.

Outra pluma de contaminação observável, localiza-se no local onde desagua a conduta manilhada. Ao longo da vala onde esta desagua, localizam-se as amostras 11 e 26, com concentrações de Mn de 0,3 e 0,31 mg/l respetivamente, que definem a pluma de contaminação claramente associada à conduta manilhada. As amostras 59 e 34, com 0,18 e 0,16 mg/l respetivamente, formam outra pluma de contaminação que parece alongar-se em direção à pluma de contaminação descrita anteriormente, porém é muito improvável que as duas plumas de contaminação não estejam relacionadas, visto que a pluma de contaminação associada à conduta manilhada deverá dispersar-se ao longo da vala onde o efluente é despejado. Assim, é muito provável que as elevadas concentrações de Mn presentes nas amostras 59 e 34 tenham origem agrícolas.

1993 - Distribuição espacial dos teores de Mn (figura 5.27 – b))

Apesar de nesta campanha apenas ter sido calculada a concentrações de Mn em quatro amostras, é possível verificar a evolução, desde a campanha anterior, em dois focos de contaminação anteriormente identificados:

- Troço da vala de S. Filipe que faz o acesso ao CQE: junto a esta vala localiza-se a amostra 38, cuja concentração de Mn é de 0,55 mg/l. É possível concluir que as concentrações de Mn nesta zona diminuíram em relação à campanha anterior, visto que a concentração da amostra 51, pertencente à campanha de 1989 e localizada na mesma zona, apresentava um concentração de 0,71 mg/l.
- Cruzamento entre a vala do Canedo e o traçado da conduta manilhada: neste local localiza-se a amostra 26, que apresenta 0,69 mg/l. Tal como foi anteriormente discutido, é muito provável que a conduta esteja danificada junto a este ponto de amostragem. Em comparação à campanha anterior, é possível verificar que a concentração de Mn aumentou nesta zona, visto que a amostra 20 da campanha de 1989, apresentava uma concentração de Mn de 0,51 mg/l.

Para além das amostras referenciadas anteriormente, também a amostra 25 apresenta uma concentração de Mn elevada (0,23 mg/l), cuja origem é desconhecida.

2007 - Distribuição espacial dos teores de Mn (figura 5.27 – c))

Nesta campanha é complicado diferenciar as zonas influenciadas por contaminação industrial das influenciadas por contaminação agrícola, visto que a maior parte das amostras apresentam concentrações de Mn muito elevadas. Porém é indiscutível que as amostras 11 e 29, ou seja, as amostras que apresentam concentrações de Mn mais elevadas, estejam associadas a contaminação industrial. A amostra 29, que apresenta 1,13 mg/l, localiza-se na vala da Breja. Esta vala apenas atravessa zonas florestais, pelo que as atividades agrícolas podem ser ignoradas como eventual fonte de contaminação. Assim, é possível concluir que esta vala foi utilizada para o despejo de efluentes com elevadas concentrações de Mn. Esta situação já foi verificada anteriormente para outros elementos, sendo a Quimigal a principal causadora da contaminação presente nesta vala. A amostra 11, que apresenta uma concentração de Mn de 1,85 mg/l, também se localiza numa zona anteriormente identificada como um foco de contaminação industrial associado a uma eventual rotura na conduta manilhada. A pluma de contaminação originada por esta rotura parece alastrar-se para Sul, como se pode verificar através da concentração de Mn presente na amostra 14 (0,72 mg/l). Também as amostras 17 e 18, com concentrações de Mn de 0,54 e 0,67 mg/l respetivamente, poderão estar associadas a contaminação industrial, porém também é muito provável que os processos agrícolas tenham um papel importante.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Mn (figura 5.27 – d))

Nesta campanha é novamente observável a influência da agricultura nas elevadas concentrações de Mn presentes em algumas amostras. Porém, as amostras 17 e 9, que apresentam concentrações de Mn de 1,18 e 1,2 mg/l, localizam-se junto a um foco de contaminação industrial já anteriormente identificado, associado a uma eventual rotura na conduta manilhada.

2015 - Distribuição espacial dos teores de Mn (figura 5.27 – e))

Novamente as amostras 17 e 9 apresentam concentrações de Mn muito elevadas. Porém é possível verificar que as concentrações diminuíram em relação à última campanha: a amostra 9 diminuiu de 1,2 mg/l para 0,51 mg/l e a amostra 17 de 1,8 mg/l para 0,69 mg/l. As amostras 30, 8, 4, 31, 25 e 29, também apresentam concentrações de Mn muito elevadas, porém é muito provável que estas amostras sejam influenciadas por atividades agrícolas.

2016 - Distribuição espacial dos teores de Mn (figura 5.27 – f))

Nesta campanha é observável uma extensa pluma de contaminação que se prolonga desde das amostras 17 e 9 até à amostra 31, porém é muito provável que esta pluma de contaminação seja causada por dois tipos de contaminação distintos. Como foi verificado anteriormente, as elevadas concentrações de Mn presentes nas amostras 17 e 9, que apresentam concentrações de Mn de 0,77 e 0,49 mg/l respetivamente, devem-se a uma eventual rotura na conduta manilha. A pluma de contaminação provocada por esta rotura alastra-se pelo menos até à amostra 45, que apresenta 0,52 mg/l de Mn. Por outro lado, as amostras 51, 57 e 31, cujas concentrações de Mn variam entre 0,19 e 0,57 mg/l, estão muito provavelmente associadas a atividades agrícolas. O mesmo se aplica às amostras 56, 7 e 8, cujas concentrações de Mn variam entre 0,1 e 0,22 mg/l.

Cobalto

1989 - Distribuição espacial dos teores de Co (figura 5.28 – a))

Como se pode verificar, os pontos de amostragem que apresentam elevadas concentrações de Co distribuem-se quase por toda a área estudada. Devido a esta distribuição muito característica, aliada à ausência de pontos de amostragem anómalos, é possível concluir que as concentrações de Co elevadas tenham sido causadas por processos agrícolas. 2007 - Distribuição espacial dos teores de Co (figura 13 – b)) Ao contrário da campanha anterior, nesta campanha foram identificados dois focos de contaminação que estão muito provavelmente associados a contaminação industrial. A amostra 29, que apresenta 0,0364 de Co, localiza-se na vala da Breja. Tal como já foi verificado anteriormente, esta vala foi usada para despejar efluentes industriais cuja origem é muito provavelmente a Quimigal. Também a amostra 11 apresenta uma concentração de Co muito elevada (0,208 mg/l), e parece estar associada a uma eventual rotura na conduta manilhada, tal como já foi observado anteriormente. As restantes amostras com concentrações superiores a 0,05 mg/l, estão muito provavelmente associadas a atividades agrícolas.

2014 - Distribuição espacial dos teores de Co (figura 5.28 – c))

As amostras que apresentam concentrações de Co mais elevadas são as amostras 9 e 17, com concentrações de Co de 0,02 e 0,029 mg/l respetivamente. Estas amostras localizam-se junto à conduta manilhada, num local já anteriormente identificado, sendo muito provável que a conduta esteja danificada junto a esses pontos de amostragem.

2015 - Distribuição espacial dos teores de Co (figura 5.28 – d))

As amostras 17 e 9 voltam a apresentar concentrações de Co relativamente elevadas, porém observou-se uma diminuição em relação à campanha anterior: a amostra 9 diminui de 0,02 mg/l para 0,011 mg/l e a amostra 17 de 0,029 mg/l para 0,021 mg/l. As restantes amostras cujas concentrações são superiores a 0,01 mg/l estão muito provavelmente associadas a atividades agrícolas.

2016 - Distribuição espacial dos teores de Co (figura 5.28 – e))

As amostras 17 e 9 voltam mais uma vez a apresentar concentrações de Co elevadas, com 0,0137 e 0,01 mg/l respetivamente. Nesta campanha é possível observar que a pluma de contaminação, com origem provável numa rotura na conduta manilhada localizada junto aos pontos de amostragem referenciados anteriormente, que se alastra pelo menos até à amostra 48, que apresenta uma concentração de Co de 0,0148 mg/l. Também a amostra 14 apresenta uma concentração de Co relativamente elevada (0,0117 mg/l), mas ao contrário das amostras referenciadas anteriormente, a origem provável da contaminação presente nesta amostra é a agricultura.

Anexo 3 - Resultados das análises hidroquímicas (2016)

id	M	P	nivel	Cond	pH	Temp	HCO3
	WGS_1984_Complex_UTM_Zone_29N		(m)	us/cm		°C	
1	535078	4513191	3	500	4.54	16.5	0
7	533847	4512664	2.65	1375	6.05	20.7	0.23
8	533555	4512441	2.5	927	6.26	18.7	0.47
9	533840	4512438	3.6	4610	4.5	21	0
13	535193	4512956	2	613	6.83	18.7	0.4
14	534388	4512859	2.6	612	4.51	19.9	0
17	533842	4512417	3	9740	3.65	20.1	0
27	533447	4512018	2.65	324	5.5	20	0.1
31	535500	4510957	1.1	13230	6.32	19.2	0.4
32	534740	4512437	3.8	438	6.31	17.2	0.6
33	534837	4512266	4.2	316	6.36	18.2	0.37
35	533705	4512311	2.2	1320	6.1	18.7	0.27
36	535107	4512100	2	682	6.07	18	0.2
38	533107	4512004	2.2	665	6.81	19	0.41
39	533138	4512599	2.77	418	6.5	19.6	0.68
40	533455	4512910	1.8	758	6.76	19.1	0.45
41	533847	4512885	2.3	826	6.22	20.7	0.4
42	534049	4512829	3	1208	5.94	21.2	0.14
43	534124	4513307	2.33	412	6.02	19.4	0.5
45	533920	4512325	3.65	9020	3.5	17.5	0
46	533747	4512205	3	331	6.28	13.9	0.31
47	535064	4512607	2	1090	7.23	15.8	0.68
48	535043	4512394	1.9	246	6.43	17.3	0.35
49	535275	4512002	1.4	471	6.5	19.3	0.6
50	534494	4512654	3.1	410	6.25	18.5	0.3
51	534685	4511711	1.6	850	5.03	17.5	0.08
52	534465	4511490	1.3	494	6.44	17.9	0.22
53	534034	4511866	2.1	102	5.14	15.8	0.08
54	533797	4512523	3.3	288	6.46	16.3	0.16
55	534069	4512599	2.9	247	6.43	17.3	0.2
56	535427	4513200	1.5	980	7.75	20.3	1.45
57	535317	4511433	2.2	477	6.77	16.5	0.8

id	cota	Piez	Cl	NO3	SO4	7 Li [He]	23 Na [He]
	m	m	ppm	ppm	ppm	Conc. [ppb]	Conc. [ppm]
1	16.5	13.5	113.1	0.0	46.6	6.06	84.65
7	11	8.4	313.0	144.6	116.9	1.60	201.11
8	11	8.5	105.8	149.3	117.6	1.65	77.10
9	11.2	7.6	1394.1	0.0	719.2	8.51	798.97
13	15.4	13.4	51.5	71.8	72.3	0.96	55.43
14	13.4	10.8	156.0	0.0	51.0	4.45	97.44
17	11.2	8.2	2903.2	0.0	1023.2	32.51	2169.03
27	10	7.4	44.7	4.5	60.2	4.59	34.29
31	2.9	1.8	5728.2	63.0	3037.0	45.70	2366.769
32	14.2	10.4	36.3	31.5	44.7	0.48	50.49
33	14	9.8	29.9	7.3	40.1	4.78	29.63
35	9	6.8	178.6	240.9	86.9	1.93	150.97
36	13	11.0	116.1	5.7	91.0	0.66	116.06
38	8	5.8	82.8	65.2	72.3	3.73	73.23
39	7	4.2	18.0	30.3	33.3	0.49	29.63
40	7	5.2	83.7	136.4	72.9	0.89	72.00
41	11.7	9.4	108.4	166.0	66.3	0.72	85.69
42	12.47	9.5	249.0	84.4	144.4	2.77	206.29
43	8.633	6.3	118.3	0.0	38.7	1.55	185.30
45	11.8	8.2	2853.4	0.0	878.8	9.02	1791.50
46	9	6.0	24.9	21.1	42.0	1.08	25.13
47	14	12.0	53.1	46.1	36.2	1.74	29.66
48	14	12.1	16.5	22.9	17.0	0.78	14.34
49	9.3	7.9	20.0	12.3	27.4	0.23	34.34
50	13.73	10.6	53.3	11.9	45.2	1.02	47.78
51	7	5.4	152.0	62.9	130.8	2.45	113.57
52	6.1	4.8	62.3	37.6	60.7	4.22	46.70
53	10	7.9	17.0	0.0	13.2	2.12	13.86
54	11	7.7	22.0	15.0	33.1	0.51	26.58
55	11	8.1	23.3	13.5	41.4	0.63	30.93
56	17	15.5	51.4	13.0	139.3	4.51	133.84
57	6	3.8	46.4	0.0	52.6	0.82	40.01

id	24 Mg [He]	27 Al [He]	39 K [He]	44 Ca [He]	51 V [He]	52 Cr [He]
	Conc. [ppm]	Conc. [ppb]	Conc. [ppm]	Conc. [ppm]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]
1	1.38	3247.84	2.69	7.60	0.06	0.34
7	8.36	71.54	26.59	56.52	0.19	0.49
8	15.48	8.88	26.36	86.78	0.19	0.22
9	10.28	3488.43	18.34	128.50	0.12	0.50
13	9.19	10.85	8.41	73.53	1.37	-0.13
14	1.67	4136.26	1.96	13.02	0.05	0.43
17	21.85	5781.11	23.35	292.95	0.10	0.44
27	7.55	190.83	6.69	20.30	0.31	0.49
31	226.82	9.27	57.09	290.03	0.26	0.98
32	3.26	70.47	7.10	37.92	0.31	0.30
33	4.45	104.10	11.94	25.16	0.21	0.42
35	15.05	39.10	28.76	83.61	0.12	0.18
36	4.81	14.18	6.53	31.37	0.34	0.16
38	8.70	16.34	2.30	56.49	0.64	0.19
39	7.14	80.52	7.32	45.77	0.92	0.56
40	7.42	7.42	12.52	76.44	0.15	0.24
41	9.17	18.21	7.87	63.18	0.08	0.20
42	5.23	98.74	11.48	48.56	0.23	0.40
43	4.22	17.76	7.45	42.20	0.88	0.39
45	12.45	3505.49	17.08	133.84	0.22	1.04
46	4.68	8.70	23.87	24.87	0.41	0.15
47	6.49	66.49	6.82	41.55	0.43	0.37
48	4.02	48.76	10.19	29.51	1.09	0.25
49	7.55	20.36	13.84	48.35	1.49	0.30
50	4.78	55.52	10.61	28.81	0.13	0.33
51	9.73	25.15	12.25	43.60	0.05	0.12
52	8.40	37.98	8.48	44.10	0.96	0.16
53	1.52	183.42	1.10	4.97	0.02	0.20
54	2.70	4.35	4.40	30.34	0.12	0.04
55	1.89	9.46	2.93	22.42	0.41	0.11
56	7.87	82.80	12.36	49.47	4.05	1.25
57	6.19	8.50	9.24	48.17	0.32	0.26

id	55 Mn [He]	56 Fe [He]	59 Co [He]	60 Ni [He]	63 Cu [He]	66 Zn [He]
	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]
1	28.99	111.20	4.78	5.21	1.91	338.99
7	100.96	17.47	5.39	2.61	2.82	1992.81
8	119.09	11.58	0.21	0.38	0.55	6.11
9	487.05	43.29	9.98	3.39	1.75	444.21
13	5.72	21.09	-0.31	0.15	-4.48	50.30
14	22.27	52.44	11.74	3.91	1.13	627.57
17	774.57	1458.87	13.72	4.37	-16.10	199.09
27	81.84	36.58	2.16	1.54	1.24	8.41
31	570.25	20.93	4.41	8.55	3.79	83.19
32	4.96	12.09	0.58	0.63	2.13	13.72
33	43.85	48.15	1.51	2.91	3.63	57.17
35	19.24	7.65	2.89	2.46	15.05	1073.98
36	57.38	138.02	0.14	0.32	0.55	5.19
38	4.62	3.64	0.52	0.68	0.94	175.02
39	7.98	43.34	0.24	1.07	3.14	31.62
40	20.43	12.43	0.25	0.39	1.33	48.35
41	8.70	4.83	1.02	0.46	1.02	202.02
42	66.40	18.92	1.09	5.30	3.28	803.67
43	38.04	197.35	0.44	1.32	4.46	20.07
45	522.01	640.22	14.81	4.73	1.98	1129.75
46	1.61	5.62	0.09	0.45	1.13	9.38
47	41.07	53.46	0.43	0.33	1.11	11.25
48	7.20	20.99	0.24	1.18	2.23	48.96
49	16.30	13.81	0.11	0.26	0.76	0.92
50	60.46	27.16	1.52	0.69	0.65	11.96
51	353.36	1280.86	3.99	1.13	0.86	230.14
52	37.53	4.63	0.27	0.42	0.98	47.19
53	40.61	49.01	0.75	0.20	0.16	3.74
54	14.36	17.53	0.08	2.26	0.21	2.27
55	4.89	4.07	0.12	0.33	0.59	13.45
56	222.75	224.10	2.11	3.29	-7.59	1.86
57	190.25	15.23	0.32	0.55	1.01	8.09

id	75 As [He]	78 Se [He]	98 Mo [He]	107 Ag [He]	114 Cd [He]	118 Sn [He]
	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]
1	0.16	0.45	0.19	0.06	1.04	0.02
7	0.07	0.29	0.23	0.02	2.30	0.03
8	0.14	0.30	0.22	0.01	-0.03	0.05
9	0.48	2.19	0.13	0.05	0.61	0.03
13	290.43	4.14	5.59	0.54	-1.60	0.15
14	0.58	0.40	0.13	0.00	0.55	0.11
17	-3.78	2.98	3.96	0.02	-1.93	0.19
27	0.35	0.31	0.15	0.00	0.12	0.02
31	0.98	0.54	0.71	0.19	0.74	0.06
32	0.38	0.76	1.44	0.00	-0.03	0.02
33	0.43	0.24	0.17	0.00	0.04	0.07
35	0.11	0.37	0.10	0.00	1.95	0.01
36	1.01	0.31	0.33	0.00	0.01	0.01
38	0.06	0.99	0.33	0.01	0.09	0.03
39	0.41	0.64	0.77	0.01	-0.05	0.03
40	0.05	0.14	0.16	0.00	0.06	0.02
41	0.05	0.50	0.11	0.00	0.14	0.03
42	2.02	0.40	0.11	0.00	0.95	0.02
43	1043.75	2.82	1.46	0.00	0.00	0.02
45	0.80	1.32	0.07	0.06	0.20	0.04
46	0.36	0.54	0.14	0.01	0.05	0.02
47	0.27	0.22	0.22	0.00	-0.05	0.03
48	1.00	0.73	1.26	0.00	0.03	0.02
49	4.98	1.45	0.77	0.00	-0.05	0.01
50	-0.02	0.22	0.12	0.00	0.02	0.03
51	-0.15	0.73	0.05	0.00	1.17	0.02
52	-0.05	0.44	0.24	0.01	0.02	0.02
53	0.00	0.06	0.04	0.00	-0.04	0.02
54	-0.04	0.04	0.08	0.00	-0.05	0.01
55	0.13	0.15	0.07	0.00	0.04	0.01
56	253.82	2.05	2.79	-0.01	-1.12	0.23
57	0.55	0.24	0.17	0.00	-0.06	0.05

id	121 Sb [He]	135 Ba [He]	182 W [He]	197 Au [He]	205 Tl [He]	208 Pb [He]
	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]
1	0.30	86.34	0.22	2.00	0.67	-0.03
7	0.11	49.73	0.20	1.28	0.10	-0.48
8	0.14	88.05	0.20	0.68	0.01	-0.56
9	0.04	20.29	0.16	1.12	0.25	0.98
13	7.38	29.50	4.17	6.55	-2.10	-19.20
14	0.04	72.67	0.11	0.40	-0.05	0.89
17	0.05	25.86	3.45	10.92	-2.62	-18.19
27	0.07	50.59	0.11	0.24	-0.05	-0.55
31	0.26	142.15	0.09	1.37	0.19	-0.49
32	0.30	7.02	0.08	0.17	-0.05	-0.50
33	0.18	12.86	0.08	0.16	-0.04	-0.16
35	0.10	102.47	0.07	0.28	0.68	-0.49
36	0.35	30.50	0.07	0.21	-0.08	-0.40
38	0.08	23.43	0.13	0.17	-0.05	-0.55
39	0.32	9.45	0.07	0.09	-0.05	-0.40
40	0.10	74.39	0.07	0.17	0.04	-0.41
41	0.07	18.03	0.05	0.18	0.01	-0.58
42	0.13	28.25	0.05	0.21	-0.02	-0.43
43	5.82	53.31	0.13	0.19	-0.01	-0.06
45	0.06	18.78	0.06	0.52	0.00	2.28
46	0.07	41.53	0.07	0.08	0.00	-0.63
47	0.15	33.59	0.06	0.10	-0.03	-0.52
48	0.47	5.92	0.06	0.07	-0.07	-0.57
49	1.14	32.67	0.05	0.09	0.08	-0.61
50	0.06	35.66	0.04	0.11	-0.05	-0.53
51	0.03	32.79	0.04	0.13	0.40	-0.62
52	0.13	39.09	0.05	0.13	-0.03	-0.53
53	0.02	20.56	0.04	0.06	-0.08	-0.58
54	0.07	19.71	0.04	0.06	-0.06	-0.54
55	0.06	11.82	0.04	0.06	-0.06	-0.62
56	2.81	100.75	0.88	0.49	-1.58	-12.13
57	0.13	21.06	0.03	0.07	-0.08	-0.62

id	209 Bi [He]	232 Th [He]
	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]
1	-0.10	0.03
7	-0.10	0.07
8	-0.11	0.02
9	-0.08	0.02
13	-3.43	0.04
14	-0.11	0.01
17	-3.59	0.08
27	-0.12	0.02
31	0.02	0.02
32	-0.10	0.09
33	-0.11	0.06
35	-0.12	0.01
36	-0.12	0.01
38	-0.12	0.01
39	-0.12	0.11
40	-0.13	0.01
41	-0.13	0.01
42	-0.13	0.04
43	-0.12	0.02
45	-0.05	0.02
46	-0.11	0.07
47	-0.12	0.05
48	-0.12	0.06
49	-0.13	0.02
50	-0.13	0.02
51	-0.13	0.00
52	-0.13	0.01
53	-0.13	0.00
54	-0.13	0.00
55	-0.13	0.00
56	-2.51	0.08
57	-0.13	0.01

Anexo 5 - Valores de condutividade elétrica obtidos com o equipamento Geonics EM34-3 (campanha de fevereiro)

M	P	CEA com a bobine na horizontal (mS/m)	CEA com a bobine na horizontal (mS/m)
534950	4514592	24	32
534949	4514612	26	34
534954	4514631	32	34
534960	4514651	36	36
534967	4514669	40	46
534971	4514689	41	40
534976	4514708	38	40
534982	4514728	36	35
534985	4514747	34	36
534982	4514767	33	31
534977	4514786	32	29
534973	4514806	34	31
534968	4514825	35	25
534962	4514844	32	30
534954	4514863	28	26
534936	4514872	26	24
534921	4514885	22	21
534224	4513518	65	72
534213	4513535	56	68
534203	4513552	50	72
534192	4513569	44	52
534180	4513585	41	54
534169	4513601	40	51
534158	4513618	38	47
534147	4513635	34	44
534135	4513651	32	40
534123	4513667	30	40
534111	4513683	30	41
534100	4513700	32	42
534088	4513716	33	41
534077	4513732	32	41
534065	4513748	30	39
534054	4513765	28	36
534043	4513782	24	33
534031	4513798	22	32
534019	4513814	21	30
534008	4513830	19	26

533996	4513847	18	24
533985	4513863	15	20
533974	4513880	12	19
533963	4513897	12	18
533952	4513913	12	17
533940	4513929	11	16
533928	4513945	11	15
533916	4513961	10	15
533904	4513977	9	14
533892	4513994	10	14
533880	4514009	9	12
533868	4514025	8	12
533856	4514041	8	11
533844	4514057	8	10
533832	4514073	8	12
533820	4514089	7	10
533809	4514106	8	9
533796	4514121	8	10
533784	4514137	8	10
533773	4514154	8	9
533761	4514170	8	9
533749	4514186	6	8
533737	4514202	6	8
533725	4514218	6	8
533713	4514234	6	7
533701	4514250	6	8
533689	4514266	7	8
533677	4514282	6	6
533664	4514298	7	8
533651	4514313	6	8
533640	4514329	7	8
533628	4514345	7	9
533617	4514362	7	9
533606	4514378	8	9
533593	4514394	7	9
533581	4514410	8	8
533568	4514425	7	8
533557	4514442	8	8
533545	4514458	6	7
533534	4514474	6	7
533522	4514490	6	7
533509	4514506	5	6
533497	4514522	5	6

533486	4514538	6	6
533474	4514555	6	6
533463	4514571	6	7
533452	4514588	5	6
533440	4514604	5	7
533428	4514620	6	7
533417	4514636	6	7
533406	4514653	7	8
533393	4514668	6	8
533380	4514684	5	8
533369	4514700	6	7
533356	4514716	6	7
533344	4514732	6	6
533332	4514748	5	8
533320	4514764	7	7
533309	4514780	6	8
533297	4514797	7	8
533285	4514812	7	8
533273	4514828	6	7
533262	4514845	6	8
533250	4514861	7	8
533238	4514877	7	7
533226	4514893	6	12
533215	4514910	7	14
533204	4514927	7	10
533193	4514943	7	12
533182	4514960	4	10
533170	4514976	9	10
533159	4514992	10	12
533148	4515009	10	10
533137	4515026	9	10
533126	4515042	9	10
533115	4515059	12	14
533104	4515076	9	19
533091	4515091	10	30
534953	4514572	22	31
534933	4514569	21	33
534914	4514565	24	33
534894	4514561	25	22
534875	4514557	25	23
534855	4514552	24	32
534836	4514545	23	30
534828	4514527	22	30

534824	4514508	21	30
534823	4514488	20	29
534822	4514468	18	28
534822	4514448	17	27
534823	4514428	18	28
534823	4514408	19	29
534824	4514388	20	32
534824	4514368	24	40
534825	4514348	25	43
534825	4514328	26	44
534825	4514308	25	41
534826	4514288	26	54
534827	4514268	28	57
534829	4514248	28	59
534829	4514228	31	61
534830	4514208	39	62
534831	4514188	36	71
534833	4514168	77	80
534833	4514148	76	72
534835	4514128	79	85
534836	4514108	74	74
534837	4514088	50	140
534838	4514068	50	150
534836	4514048	64	160
534831	4514029	82	80
534821	4514011	89	70
534810	4513995	84	66
534799	4513978	83	78
534786	4513963	86	66
534772	4513948	92	64
534758	4513934	100	66
534743	4513921	90	66
534728	4513908	88	72
534712	4513895	69	73
534697	4513883	50	73
534681	4513871	51	74
534665	4513859	49	180
534649	4513846	68	290
534634	4513833	64	235
534619	4513820	70	210
534604	4513807	46	88
534589	4513794	48	72
534574	4513781	47	71

534559	4513767	47	70
534544	4513754	46	70
534529	4513741	45	70
534515	4513727	46	70
534499	4513714	48	70
534484	4513701	50	75
534469	4513688	54	74
534453	4513676	53	72
534438	4513663	56	75
534422	4513650	55	71
534407	4513637	54	70
534391	4513625	51	72
534375	4513613	51	67
534359	4513601	52	71
534344	4513588	54	68
534328	4513576	52	64
534313	4513563	48	70
534297	4513551	48	76
534281	4513539	50	68
534266	4513525	48	66
534250	4513514	48	62
534235	4513501	46	62
533516	4515400	17	32
533532	4515389	14	21
533547	4515375	12	18
533564	4515364	12	17
533581	4515354	11	16
533597	4515341	12	16
533613	4515330	12	16
533631	4515321	12	16
533649	4515312	12	18
533666	4515301	13	16
533684	4515293	14	18
533701	4515282	12	16
533718	4515271	12	20
533733	4515259	10	17
533749	4515247	12	16
533765	4515235	11	15
533781	4515222	16	14
533797	4515210	10	14
533812	4515197	11	14
533826	4515183	10	14
533841	4515170	10	14

533854	4515155	12	15
533867	4515140	14	17
533880	4515124	16	18
533895	4515111	17	18
533909	4515097	19	22
533925	4515084	9	26
533942	4515074	15	24
533959	4515064	18	24
533977	4515055	20	26
533995	4515046	20	28
534012	4515036	22	28
534029	4515025	24	32
534046	4515015	25	34
534063	4515005	26	34
534081	4514996	26	36
534098	4514986	26	36
534116	4514976	28	37
534133	4514966	29	37
534150	4514955	28	41
534167	4514945	29	42
534184	4514934	30	43
534201	4514924	31	45
534218	4514914	28	48
534235	4514903	31	51
534252	4514893	35	56
534270	4514882	39	59
534285	4514870	40	65
534302	4514858	44	71
534317	4514846	49	68
534332	4514832	51	72
534346	4514818	52	78
534361	4514805	50	78
534376	4514791	52	78
534390	4514777	52	80
534405	4514764	50	79
534420	4514750	55	80
534409	4514733	56	82
534396	4514718	57	84
534382	4514704	56	86
534366	4514691	52	87
534351	4514679	48	75
534335	4514667	44	68
534315	4514661	42	68

534297	4514654	39	61
534279	4514645	38	57
534261	4514636	37	58
534243	4514627	36	54
534225	4514618	36	56
534208	4514609	35	57
534190	4514599	35	57
534172	4514591	34	55
534154	4514582	32	49
534138	4514570	29	44
534121	4514559	24	41
534108	4514544	25	36
534099	4514526	25	36
534091	4514508	24	33
534082	4514490	24	33
534076	4514471	25	33
534072	4514451	24	30
534067	4514432	25	36
534063	4514412	25	32
534049	4514398	24	36
534051	4514378	25	38
534046	4514358	25	37
534035	4514342	28	42
534031	4514322	32	42
534020	4514305	32	47
534002	4514297	32	46
533990	4514281	32	44
533977	4514266	32	42
533958	4514263	30	44
533940	4514254	32	40
533922	4514245	32	39
533905	4514235	31	33
533897	4514216	28	30
533881	4514204	28	39
533864	4514194	26	30
533847	4514184	23	26
533830	4514173	23	27
533812	4514164	22	29
533798	4514150	21	26
533775	4514120	20	27
533761	4514105	21	26
533748	4514090	20	27
533732	4514078	21	30

533714	4514068	22	30
533696	4514061	26	27
533678	4514051	25	29
533660	4514042	24	26
533643	4514033	23	27
533624	4514025	24	27
533606	4514017	25	25
533588	4514008	23	24
533570	4514000	21	26
533551	4513993	20	26
533533	4513985	21	28
533514	4513979	20	28
533496	4513970	22	29
533477	4513962	22	31
533458	4513959	22	31
533438	4513962	22	32
533418	4513966	25	31
533399	4513970	24	29
533379	4513974	24	29
533359	4513977	24	30
533340	4513982	24	30
533320	4513986	24	29
533301	4513990	26	31
533281	4513994	28	34
533261	4513998	31	35
533242	4514002	30	39
533222	4514005	34	42
533202	4514009	36	43
533183	4514012	37	42
533163	4514014	35	43
533143	4514019	35	41
533124	4514022	32	39
533104	4514025	28	40
533084	4514030	28	39
533065	4514033	28	39
533045	4514037	30	41
533025	4514038	28	39
533005	4514041	28	38
532986	4514044	26	38
532966	4514048	24	38
532946	4514049	27	36
532926	4514052	26	32
532907	4514056	28	39

532887	4514058	28	40
532867	4514056	28	40
532847	4514054	25	32
532827	4514051	24	36
532809	4514043	25	35
532792	4514032	24	36
532776	4514020	24	34
532761	4514007	26	38
532746	4513993	28	38
532732	4513979	29	40
532718	4513965	29	40
532704	4513950	30	40
532690	4513936	30	40
532677	4513921	29	40
532669	4513903	28	41
532652	4513892	28	38
533775	4514120	20	27
533761	4514105	21	26
533748	4514090	20	27
533732	4514078	21	30
533714	4514068	22	30
533696	4514061	26	27
533678	4514051	25	29
533660	4514042	24	26
533643	4514033	23	27
533624	4514025	24	27
533606	4514017	25	25
533588	4514008	23	24
533570	4514000	21	26
533551	4513993	20	26
533533	4513985	21	28
533514	4513979	20	28
533496	4513970	22	29
533477	4513962	22	31
533458	4513959	22	31
533438	4513962	22	32
533418	4513966	25	31
533399	4513970	24	29
533379	4513974	24	29
533359	4513977	24	30
533340	4513982	24	30
533320	4513986	24	29
533301	4513990	26	31

533281	4513994	28	34
533261	4513998	31	35
533242	4514002	30	39
533222	4514005	34	42
533202	4514009	36	43
533183	4514012	37	42
533163	4514014	35	43
533143	4514019	35	41
533124	4514022	32	39
533104	4514025	28	40
533084	4514030	28	39
533065	4514033	28	39
533045	4514037	30	41
533025	4514038	28	39
533005	4514041	28	38
532986	4514044	26	38
532966	4514048	24	38
532946	4514049	27	36
532926	4514052	26	32
532907	4514056	28	39
532887	4514058	28	40
532867	4514056	28	40
532847	4514054	25	32
532827	4514051	24	36
532809	4514043	25	35
532792	4514032	24	36
532776	4514020	24	34
532761	4514007	26	38
532746	4513993	28	38
532732	4513979	29	40
532718	4513965	29	40
532704	4513950	30	40
532690	4513936	30	40
532677	4513921	29	40
532669	4513903	28	41
532652	4513892	28	38
532632	4513894	28	35
532615	4513904	28	37
532598	4513915	30	35
532582	4513927	31	30
532565	4513937	26	34
532547	4513945	22	33
532528	4513951	20	30

532508	4513956	20	29
532489	4513962	22	27
532469	4513963	20	36
532449	4513963	18	26
532429	4513965	19	27
532410	4513960	18	28
532390	4513957	18	26
532371	4513951	18	26
532352	4513945	20	27
532333	4513937	20	26
532314	4513931	21	27
532297	4513922	19	25
532278	4513915	19	27
532259	4513908	22	27
532241	4513900	19	27
532222	4513892	19	28
532204	4513885	20	29
532185	4513877	20	29
532168	4513868	21	29
532149	4513861	19	31
532130	4513853	22	30
532114	4513842	22	29
532096	4513833	22	32
532077	4513826	25	32
532059	4513817	24	30
532041	4513809	24	33
532024	4513798	26	36
532006	4513790	30	33
531987	4513782	30	38
531969	4513773	30	39
531950	4513768	31	39
531931	4513762	30	41
531913	4513755	28	42
531894	4513747	30	40
531875	4513740	30	40
531857	4513733	31	44
531839	4513724	31	44
531820	4513718	34	50
531801	4513710	32	42
531788	4513695	33	50
531778	4513678	31	51
531769	4513660	33	44
531762	4513641	33	52

531751	4513625	32	44
531739	4513609	34	47
531722	4513597	36	44
531705	4513586	36	43
531688	4513577	36	44
531670	4513567	36	42
531652	4513558	36	40
531634	4513550	33	40
531617	4513540	32	37
531599	4513531	30	37
531580	4513524	27	37
531561	4513517	21	35
531544	4513507	22	39
531526	4513499	25	33
531508	4513490	26	35
531489	4513484	24	36
531470	4513478	26	37
531451	4513471	28	37
531432	4513465	30	37
531413	4513460	31	38
531393	4513455	30	40
531374	4513449	30	40
531355	4513445	30	43
531335	4513442	32	42
531315	4513438	33	40
531296	4513432	31	42
531277	4513425	32	39
531259	4513417	30	41
531240	4513410	30	40
531222	4513402	30	40
531203	4513396	32	38
531184	4513390	33	37
531165	4513384	32	34
531145	4513380	32	40
531126	4513375	10	45
534247	4513485	44	66
534259	4513470	43	63
534271	4513454	46	62
534284	4513438	49	60
534296	4513422	47	68
534308	4513407	46	64
534321	4513391	49	67
534333	4513375	50	64

534346	4513359	48	65
534358	4513344	47	65
534370	4513328	46	59
534383	4513312	44	58
534395	4513297	43	56
534407	4513281	42	56
534420	4513265	41	57
534432	4513249	40	53
534444	4513234	40	54
534457	4513218	38	55
534469	4513202	37	54
534481	4513186	36	52
534493	4513170	36	51
534506	4513154	37	54
534518	4513139	39	55
534530	4513123	42	58
534543	4513107	44	60
534555	4513092	46	63
534567	4513076	48	64
534579	4513060	51	66
534592	4513044	53	66
534604	4513029	53	66
534617	4513013	54	66
534629	4512997	52	64
534641	4512982	53	66
534654	4512966	52	65
534665	4512949	52	62
534678	4512934	53	64
534690	4512918	51	63
534703	4512903	50	63
534715	4512887	52	60
534728	4512871	48	61
534740	4512856	44	55
534752	4512840	40	50
534765	4512824	37	45
534778	4512809	35	41
534789	4512792	33	40
534801	4512776	29	40
534813	4512760	27	36
534825	4512744	32	30
534836	4512728	26	30
534848	4512712	26	35
534861	4512696	10	43

534873	4512680	15	41
534885	4512664	20	30
534897	4512648	21	33
534909	4512632	20	30
534922	4512617	20	35
534934	4512601	21	36
534947	4512586	78	44
534959	4512570	66	36
534972	4512555	78	33
534985	4512540	70	28
535000	4512526	95	43
535015	4512513	12	50
535029	4512499	24	42
535044	4512486	28	28
535059	4512472	22	24
535073	4512458	25	24
535088	4512444	7	25
535102	4512431	18	34
535117	4512417	20	30
535132	4512403	20	30
535146	4512390	18	30
535161	4512377	15	30
535176	4512363	0	0
535191	4512350	0	0
534303	4513433	50	64
534322	4513428	42	58
534341	4513422	40	60
534360	4513415	42	59
534379	4513408	46	61
534398	4513401	48	64
534416	4513392	44	58
534434	4513384	40	55
534453	4513377	48	53
534470	4513367	36	54
534486	4513355	36	54
534503	4513344	38	54
534501	4513364	40	54
534500	4513384	40	56
534498	4513404	40	54
534496	4513423	40	50
534494	4513443	40	54
534490	4513463	40	54
534486	4513482	39	54

534482	4513502	40	56
534502	4513503	41	52
534522	4513502	44	70
534542	4513502	50	95
534561	4513503	60	90
534581	4513504	70	85
534601	4513505	45	75
534621	4513507	45	62
534641	4513509	45	64
534661	4513511	47	64
534681	4513513	49	63
534701	4513514	51	62
534721	4513516	50	58
534741	4513518	46	59
534761	4513519	46	63
534781	4513521	46	61
534801	4513523	47	56
534821	4513525	46	62
534840	4513528	46	60
534860	4513530	47	63
534880	4513532	49	64
534900	4513534	50	62
534920	4513535	50	66
534940	4513537	49	65
534960	4513538	51	64
534980	4513540	52	68
535000	4513542	54	68
535019	4513545	58	68
535039	4513547	62	68
535059	4513550	58	72
535079	4513553	57	72
535098	4513557	58	70
535118	4513560	59	62
535138	4513563	58	67
535158	4513567	60	64
535177	4513572	62	69
535197	4513576	64	65
535216	4513582	67	70
535235	4513587	76	78
535254	4513592	90	86
534709	4512925	54	58
534729	4512930	52	54
534748	4512935	50	56

534767	4512941	42	52
534786	4512946	48	50
534806	4512952	41	50
534825	4512957	36	46
534844	4512963	35	46
534863	4512968	30	38
534883	4512973	28	42
534902	4512979	30	38
534921	4512985	32	44
534940	4512991	30	30
534959	4512996	27	34
534978	4513002	28	38
534997	4513008	25	34
535017	4513013	32	32
535036	4513019	28	30
535055	4513024	28	22
535074	4513030	23	25
535093	4513036	21	25
535113	4513042	22	24
535132	4513047	20	19
535151	4513053	20	20
535170	4513058	19	20
535190	4513063	20	18
535209	4513069	20	18
535228	4513075	18	20
535247	4513081	16	18
535266	4513087	14	12
535285	4513093	13	15
535304	4513099	10	13
535323	4513105	9	14
535342	4513111	11	7
535362	4513116	10	5
535381	4513122	8	9
535400	4513128	11	13
535419	4513135	9	9
535438	4513139	8	5
534999	4512500	31	80
534983	4512488	24	70
534968	4512475	26	68
534950	4512466	25	60
534932	4512456	25	48
534915	4512447	22	42
534897	4512437	22	50

534880	4512428	22	37
534862	4512418	19	43
534845	4512407	20	44
534828	4512397	14	42
534811	4512387	24	35
534793	4512377	27	38
534776	4512368	26	38
534759	4512357	25	37
534742	4512346	24	40
534724	4512337	23	38
534706	4512330	32	44
534686	4512324	38	47
534667	4512319	39	39
534648	4512314	30	37
534628	4512309	28	39
534609	4512305	19	45
534590	4512299	10	76
534571	4512293	11	83
534551	4512288	38	41
534534	4512279	32	32
534518	4512266	43	28
534501	4512255	36	31
534485	4512244	62	35
534470	4512231	52	37
534454	4512218	120	45
534439	4512206	140	40
534423	4512194	84	44
534408	4512180	91	36
534392	4512168	70	34
534378	4512154	60	44
534363	4512140	54	54
534351	4512124	72	39
534342	4512106	71	29
534338	4512087	72	29
534334	4512067	67	35
534331	4512047	54	35
534327	4512028	50	33
534324	4512008	50	28
534322	4511988	51	37
534321	4511968	56	37
535032	4512523	19	21
535049	4512533	38	38
535067	4512542	50	27

535084	4512553	50	18
535100	4512564	50	18
535118	4512574	57	20
535136	4512582	67	26
535153	4512593	18	46
535171	4512601	17	60
535191	4512606	15	44
535209	4512613	18	36
535228	4512619	18	38
535247	4512625	15	42
535266	4512632	6	57
535285	4512639	4	54
535304	4512645	12	50
535323	4512652	10	55
535342	4512657	10	38
535361	4512663	6	55
535380	4512669	3	60
535399	4512674	38	78
535419	4512680	20	50
535438	4512685	28	44
535457	4512690	58	48
535477	4512694	50	31
533174	4512159	24	20
533154	4512162	19	18
533135	4512167	18	22
533115	4512171	17	23
533095	4512175	22	23
533076	4512179	23	23
533056	4512184	19	24
533037	4512187	16	23
533017	4512191	16	20
532997	4512195	17	19
532978	4512199	16	18
532958	4512203	16	17
532939	4512207	17	17
532919	4512212	18	16
532900	4512216	18	18
532880	4512220	16	22
532861	4512225	13	21
532841	4512229	18	20
532822	4512234	17	21
532802	4512239	16	21
532783	4512244	17	20

532764	4512250	18	20
532744	4512255	18	23
532725	4512260	16	24
532706	4512265	17	26
532687	4512271	16	27
532667	4512276	18	28
532648	4512283	18	28
532629	4512289	24	28
532610	4512295	20	27
532591	4512301	21	28
532572	4512307	17	34
532553	4512313	21	30
532534	4512319	22	36
532515	4512325	22	35
532496	4512331	22	36
532477	4512336	19	34
532457	4512341	18	35
532438	4512346	18	36
532419	4512351	23	32
532399	4512356	24	30
532380	4512360	20	28
532360	4512364	16	26
532340	4512368	14	27
532321	4512372	13	27
532301	4512375	12	28
532281	4512378	14	28
532262	4512382	14	28
532242	4512384	14	28
532222	4512385	15	27
532202	4512387	13	25
532182	4512388	14	23
532162	4512389	14	20
532142	4512391	14	18
532122	4512392	15	18
532102	4512392	16	17
532082	4512393	15	20
532062	4512393	15	19
532042	4512394	14	19
532022	4512395	16	20
532002	4512395	18	17
531982	4512396	16	16
531962	4512396	14	15
531942	4512397	15	18

531922	4512398	17	20
531902	4512399	15	20
531882	4512399	15	22
531862	4512399	13	23
531842	4512399	14	25
533449	4512107	9	40
533429	4512110	11	21
533410	4512115	15	22
533390	4512120	14	24
533370	4512123	13	24
533351	4512127	14	24
533331	4512130	13	23
533311	4512134	14	22
533292	4512136	14	22
533272	4512140	14	19
533252	4512143	13	20
533233	4512147	9	22
533213	4512151	8	35
533193	4512155	20	18
535403	4511748	19	72
535384	4511744	60	120
535364	4511741	55	130
535344	4511739	0	0
535324	4511738	26	40
535304	4511735	8	33
535284	4511734	21	74
535264	4511733	24	57
535244	4511732	22	66
535224	4511730	30	60
535204	4511730	38	54
535184	4511729	37	60
535164	4511729	31	66
535144	4511728	30	66
535124	4511728	39	110
535104	4511727	35	85
535084	4511729	38	85
535064	4511731	28	70
535045	4511733	29	66
535025	4511733	8	110
535005	4511732	30	120
534985	4511734	73	140
534965	4511739	30	90
534947	4511748	62	62

534931	4511759	35	35
534917	4511774	27	60
534903	4511788	24	72
534887	4511800	36	78
534872	4511813	40	110
534856	4511825	33	100
534841	4511839	35	95
534826	4511852	32	86
534811	4511865	27	76
534796	4511879	24	70
534782	4511892	19	55
534766	4511905	15	41
534750	4511917	25	43
534733	4511927	50	62
534714	4511933	62	66
534694	4511937	62	54
534675	4511939	62	48
534655	4511941	61	50
534635	4511942	54	42
534615	4511941	48	38
534595	4511940	38	35
534575	4511936	39	34
534556	4511932	30	41
534536	4511928	38	40
534516	4511923	38	36
534497	4511922	43	35
534477	4511924	51	41
534457	4511927	50	46
534437	4511931	46	48
534417	4511933	42	47
534398	4511937	44	45
534378	4511939	36	57
534358	4511942	24	41
534338	4511945	24	39
534319	4511948	23	40
534299	4511953	25	50
534279	4511956	29	56
534260	4511959	32	57
534240	4511963	34	44
534220	4511966	41	60
534200	4511969	43	52
534181	4511972	38	15
534161	4511976	125	160

534078	4511991	85	160
534058	4511994	59	130
534039	4511998	40	42
534019	4512001	34	39
533999	4512005	30	31
533980	4512009	22	27
533960	4512013	17	25
533941	4512017	16	21
533921	4512021	15	21
533901	4512025	14	20
533882	4512029	13	20
533862	4512032	12	20
533842	4512036	13	18
533823	4512040	12	18
533803	4512044	12	18
533784	4512047	12	18
533764	4512051	12	18
533744	4512055	8	19
533725	4512059	5	26
533705	4512063	9	19
533685	4512067	12	16
533666	4512070	12	16
533646	4512074	11	16
533627	4512078	11	14
533607	4512082	10	14
533587	4512086	12	15
533568	4512090	11	16
533548	4512094	10	16
533528	4512097	10	16
533509	4512101	10	17
533510	4512128	8	10
533518	4512147	9	11
533521	4512166	8	11
533528	4512185	8	11
533537	4512203	8	12
533546	4512221	9	11
533555	4512239	9	11
533564	4512257	8	11
533573	4512274	8	11
533582	4512292	8	11
533592	4512310	9	12
533602	4512327	10	12
533612	4512345	10	13

533621	4512362	11	14
533629	4512381	13	14
533636	4512399	9	17
533646	4512417	9	16
533656	4512434	14	18
533670	4512448	17	22
533684	4512463	23	28
533698	4512476	36	35
533712	4512491	50	48
533725	4512507	70	52
533737	4512522	93	39
533750	4512537	96	39
533763	4512553	96	44
533776	4512568	95	43
533789	4512583	96	40
533801	4512599	94	42
533814	4512614	90	49
533827	4512630	85	44
533840	4512645	74	55
533853	4512660	72	50
533866	4512675	77	53
533879	4512690	74	54
533891	4512706	74	54
533904	4512721	75	60
533917	4512737	58	65
533930	4512752	20	69
533942	4512768	42	70
533955	4512783	74	79
533968	4512798	88	80
533982	4512813	87	69
533995	4512828	88	62
534008	4512843	82	81
534021	4512858	80	71
534034	4512874	74	71
534046	4512889	70	78
534059	4512905	80	78
534072	4512920	86	73
534084	4512936	82	89
534097	4512951	91	97
534110	4512966	84	83
534123	4512982	88	90
534136	4512997	88	90
534154	4513006	83	90

534174	4513008	90	85
534194	4513011	105	80
534214	4513011	95	80
534232	4513003	0	80
534247	4512990	85	75
534263	4512978	80	84
534278	4512965	80	85
534294	4512953	90	81
534310	4512941	82	78
534326	4512928	80	84
534341	4512916	80	84
534357	4512904	78	75
534373	4512892	78	90
534389	4512879	82	80
534405	4512867	75	75
534421	4512855	73	73
534437	4512843	71	72
534452	4512831	72	80
534468	4512818	65	72
534484	4512806	60	69
534500	4512794	52	72
534515	4512781	50	65
534531	4512769	50	88
534547	4512757	75	82
534563	4512745	60	95
534582	4512740	60	80
534681	4512720	40	52
534700	4512717	88	70
534720	4512713	44	22
534740	4512711	28	42
534760	4512710	12	12
533636	4512436	12	12
533616	4512437	13	15
533596	4512436	14	13
533576	4512437	14	14
533556	4512438	14	12
533537	4512441	14	15
533517	4512447	15	13
533498	4512452	13	16
533479	4512458	13	16
533459	4512462	14	15
533440	4512467	14	14
533421	4512471	12	13

533401	4512473	11	10
533381	4512478	11	12
533361	4512477	13	10
533342	4512480	13	12
533323	4512486	10	10
533305	4512496	8	12
533287	4512504	8	8
533269	4512513	6	11
533251	4512522	8	12
533233	4512531	10	12
533215	4512539	12	13
533197	4512547	13	14
533179	4512556	15	13
533163	4512568	14	15
533147	4512580	14	14
533130	4512592	13	16
533115	4512604	13	14
533099	4512616	14	15
533083	4512628	17	20
533067	4512641	22	15
533052	4512653	29	18
533036	4512666	30	18
533020	4512678	29	25
533004	4512689	30	15
532988	4512702	30	22
532972	4512714	32	19
532957	4512727	31	23
532940	4512739	30	28
532925	4512751	30	17
532908	4512762	32	29
532890	4512770	33	23
532873	4512780	31	24
532870	4512800	27	23
532866	4512820	24	21
532863	4512839	22	20
532860	4512859	20	17
532853	4512878	17	19
532834	4512873	17	21
532815	4512868	18	17
532795	4512863	19	21
532776	4512857	20	20
532757	4512852	20	20
532738	4512845	21	21

532719	4512839	22	24
532700	4512834	18	18
532681	4512828	13	19
532662	4512822	14	16
532643	4512815	13	13
532624	4512809	14	17
532605	4512802	14	15
532586	4512797	15	17
532573	4512812	15	19
532560	4512827	17	19
532548	4512843	18	18
532536	4512859	17	19
532525	4512876	14	17
532512	4512891	12	16
532500	4512907	11	14
532487	4512922	10	12
532474	4512938	9	12
532460	4512952	8	10
532443	4512962	8	11
532425	4512971	8	12
532407	4512980	8	9
532389	4512989	8	11
532372	4513000	8	11
532359	4513014	8	10
532346	4513030	8	11
532334	4513046	9	10
532323	4513063	8	11
532312	4513079	8	10
532300	4513095	8	10
532290	4513112	8	10
532279	4513129	8	10
532268	4513146	8	10
532258	4513163	8	10
532248	4513180	8	10
532240	4513199	8	10
532231	4513217	8	11
532224	4513235	8	11
532216	4513254	8	10
532211	4513273	8	10
532206	4513293	8	10
532202	4513312	8	10
532197	4513332	8	10
532192	4513351	7	10

532186	4513370	7	9
532182	4513390	7	9
532176	4513409	7	9
532168	4513427	7	8
532160	4513445	7	9
532150	4513463	7	9
532143	4513481	7	9
532140	4513501	7	10
532138	4513521	7	9
532129	4513539	7	10
532117	4513555	8	10
532108	4513572	7	10
532098	4513590	8	11
532089	4513608	8	11
532079	4513625	8	10
532070	4513643	9	11
532060	4513661	8	11
532050	4513678	8	11
532040	4513695	9	11
532032	4513713	9	11
532017	4513727	9	10
532003	4513741	10	12
531989	4513755	9	12
533099	4513720	125	240
533079	4513724	20	0
533060	4513727	13	38
533040	4513731	0	0
533020	4513734	12	18
533001	4513739	12	14
532982	4513745	12	11
532963	4513752	11	13
532945	4513760	10	12
532928	4513771	11	13
532912	4513783	12	13
532899	4513798	13	13
532881	4513808	12	14
532862	4513812	10	14
532842	4513814	11	13
532822	4513816	12	15
532802	4513818	12	15
532782	4513821	12	13
532762	4513824	12	16
532743	4513825	12	14

532723	4513826	12	14
532703	4513831	11	14
532693	4513848	12	15
532679	4513862	15	10
532666	4513877	14	13
533815	4513657	32	39
533834	4513650	30	35
533853	4513643	31	33
533871	4513636	29	34
533890	4513628	29	36
533907	4513619	27	32
533925	4513610	30	35
533943	4513601	26	39
533960	4513591	25	50
533978	4513582	30	16
533995	4513572	32	40
534012	4513561	33	39
534029	4513550	35	45
534045	4513539	39	49
534063	4513529	43	48
534080	4513519	47	54
534097	4513508	50	56
534113	4513496	59	66
534126	4513481	70	76
534137	4513464	84	88
534151	4513450	110	87
534170	4513455	130	58
534188	4513464	120	68
534205	4513474	96	50
534220	4513487	67	75
533392	4513103	110	82
533400	4513085	95	70
533407	4513066	86	84
533414	4513047	89	73
533421	4513029	85	67
533428	4513010	83	69
533433	4512991	75	69
533438	4512971	72	70
533444	4512952	67	66
533448	4512933	65	67
533455	4512914	64	64
533459	4512894	68	46
533463	4512874	72	56

533466	4512855	76	62
533469	4512835	88	52
533471	4512815	89	62
533472	4512795	87	63
533473	4512775	81	54
533470	4512755	79	72
533467	4512736	75	49
533465	4512716	68	52
533462	4512696	63	50
533460	4512676	59	46
533457	4512656	49	40
533453	4512637	41	43
533449	4512617	36	32
533443	4512598	29	32
533437	4512579	25	24
533429	4512561	20	22
533421	4512542	22	20
533411	4512525	18	19
533398	4512510	16	14
533386	4512494	15	17
533376	4512477	14	13
533368	4512458	13	12
533352	4512447	11	14
533340	4512431	11	14
533329	4512414	11	14
533319	4512397	12	14
533308	4512380	12	16
533296	4512364	12	14
533284	4512348	12	15
533273	4512332	12	15
533260	4512316	12	15
533250	4512299	12	15
533239	4512282	12	15
533227	4512266	11	15
533216	4512249	12	14
533208	4512231	13	14
533200	4512213	12	14
533191	4512195	12	13
533182	4512177	12	14
534766	4515545	9	13
534786	4515547	6	11
534806	4515549	4	10
534826	4515551	6	7

534846	4515553	6	7
534866	4515555	5	9
534886	4515557	2	6
534905	4515561	4	8
534924	4515567	3	6
534943	4515574	2	5
534963	4515579	2	2
534983	4515579	4	3
535002	4515580	1	2
535022	4515582	1	4
535042	4515586	1	2
535062	4515589	1	1
535081	4515593	3	3
535101	4515597	5	1
535121	4515601	2	4
535140	4515605	1	4
535159	4515610	3	3
535179	4515614	2	3
535198	4515619	3	4
535218	4515625	2	4
535237	4515630	3	5
535256	4515637	3	3
535275	4515643	4	4
535293	4515651	2	3
535312	4515657	2	5
535330	4515666	1	6
535348	4515674	2	2
535367	4515681	4	5
535384	4515691	3	3
535400	4515704	0	0
535416	4515716	0	0
535432	4515728	3	5

Anexo 6 - Valores de condutividade elétrica obtidos com o equipamento Geonics EM34-3
(campanha de setembro)

Bobine Horizontal			Bobine vertical		
X	Y	CEA (mS/m)	X	Y	CEA (mS/m)
533072	4515109	25	533072	4515109	15
533084	4515092	27	533084	4515092	9
533095	4515076	12	533095	4515076	10
533107	4515060	12	533107	4515060	10
533118	4515043	11	533118	4515043	9
533129	4515027	11	533129	4515027	10
533139	4515009	10	533139	4515009	9
533149	4514992	12	533149	4514992	9
533160	4514976	12	533160	4514976	8
533171	4514959	9	533171	4514959	8
533182	4514942	10	533182	4514942	6
533193	4514925	15	533193	4514925	9
533204	4514909	9	533204	4514909	8
533215	4514892	9	533215	4514892	7
533226	4514875	9	533226	4514875	5
533238	4514859	7	533238	4514859	6
533250	4514843	9	533250	4514843	7
533261	4514826	7	533261	4514826	7
533272	4514810	7	533272	4514810	7
533285	4514794	8	533285	4514794	7
533296	4514778	7	533296	4514778	7
533308	4514761	8	533308	4514761	7
533319	4514745	7	533319	4514745	7
533330	4514728	8	533330	4514728	7
533343	4514713	9	533343	4514713	6
533355	4514697	7	533355	4514697	6
533367	4514681	7	533367	4514681	7
533379	4514665	8	533379	4514665	7
533391	4514649	7	533391	4514649	7
533402	4514632	6	533402	4514632	7
533414	4514616	5	533414	4514616	7
533425	4514599	8	533425	4514599	6
533437	4514583	6	533437	4514583	4
533449	4514567	5	533449	4514567	6
533461	4514551	6	533461	4514551	6
533473	4514535	7	533473	4514535	6
533484	4514518	8	533484	4514518	7

533496	4514503	8	533496	4514503	6
533508	4514487	8	533508	4514487	6
533520	4514471	8	533520	4514471	7
533532	4514455	8	533532	4514455	8
533544	4514439	10	533544	4514439	8
533556	4514423	9	533556	4514423	8
533567	4514406	10	533567	4514406	8
533580	4514391	9	533580	4514391	8
533592	4514374	9	533592	4514374	8
533604	4514358	8	533604	4514358	8
533615	4514342	7	533615	4514342	7
533627	4514326	8	533627	4514326	7
533638	4514310	7	533638	4514310	7
533650	4514293	7	533650	4514293	7
533662	4514277	8	533662	4514277	7
533674	4514261	6	533674	4514261	7
533686	4514245	8	533686	4514245	8
533697	4514229	9	533697	4514229	8
533710	4514213	10	533710	4514213	8
533722	4514197	9	533722	4514197	8
533733	4514181	8	533733	4514181	10
533745	4514165	10	533745	4514165	10
533758	4514149	9	533758	4514149	10
533770	4514133	10	533770	4514133	8
533782	4514117	8	533782	4514117	8
533793	4514101	10	533793	4514101	8
533805	4514084	10	533805	4514084	9
533817	4514068	10	533817	4514068	10
533829	4514053	10	533829	4514053	9
533841	4514037	11	533841	4514037	9
533853	4514020	13	533853	4514020	10
533865	4514005	13	533865	4514005	10
533877	4513989	14	533877	4513989	12
533889	4513973	16	533889	4513973	11
533901	4513957	16	533901	4513957	12
533913	4513940	16	533913	4513940	13
533924	4513924	16	533924	4513924	13
533935	4513908	20	533935	4513908	13
533947	4513891	20	533947	4513891	14
533960	4513876	22	533960	4513876	16
533972	4513860	23	533972	4513860	17
533984	4513844	26	533984	4513844	20
533995	4513827	29	533995	4513827	22

534007	4513811	32	534007	4513811	23
534019	4513795	34	534019	4513795	26
534031	4513779	37	534031	4513779	27
534043	4513763	39	534043	4513763	30
534054	4513747	42	534054	4513747	31
534066	4513731	42	534066	4513731	31
534078	4513715	39	534078	4513715	30
534090	4513698	41	534090	4513698	30
534101	4513682	42	534101	4513682	31
534113	4513666	42	534113	4513666	31
534124	4513649	48	534124	4513649	34
534135	4513633	49	534135	4513633	38
534146	4513616	54	534146	4513616	39
534158	4513600	61	534158	4513600	43
534192	4513550	75	534180	4513566	58
534202	4513533	76	534192	4513550	60
534215	4513517	68	534202	4513533	60
534225	4513500	69	534215	4513517	65
534237	4513484	71	534225	4513500	59
534248	4513468	60	534237	4513484	48
534260	4513452	58	534248	4513468	43
534272	4513436	61	534260	4513452	44
534284	4513420	61	534272	4513436	47
534296	4513403	66	534284	4513420	48
534308	4513387	62	534296	4513403	45
534320	4513371	64	534308	4513387	47
534333	4513356	62	534320	4513371	47
534345	4513340	62	534333	4513356	47
534356	4513324	57	534345	4513340	45
534368	4513307	57	534356	4513324	43
534380	4513292	53	534368	4513307	41
534392	4513276	55	534380	4513292	40
534405	4513260	53	534392	4513276	41
534417	4513244	53	534405	4513260	41
534429	4513228	52	534417	4513244	40
534441	4513212	50	534429	4513228	39
534453	4513196	52	534441	4513212	38
534464	4513180	49	534453	4513196	35
534476	4513164	47	534464	4513180	32
534488	4513148	49	534476	4513164	35
534501	4513132	51	534488	4513148	35
534513	4513117	51	534501	4513132	35
534525	4513101	54	534513	4513117	36

534538	4513085	52	534525	4513101	38
534550	4513069	56	534538	4513085	39
534563	4513054	56	534550	4513069	42
534575	4513038	59	534563	4513054	42
534588	4513023	60	534575	4513038	44
534599	4513006	61	534588	4513023	48
534613	4512991	60	534599	4513006	48
534624	4512975	60	534613	4512991	48
534636	4512959	59	534624	4512975	47
534647	4512943	57	534636	4512959	47
534659	4512926	59	534647	4512943	48
534672	4512911	58	534659	4512926	49
534684	4512895	56	534672	4512911	46
534696	4512879	55	534684	4512895	44
534708	4512863	53	534696	4512879	42
534746	4512817	53	534708	4512863	38
534758	4512801	41	534720	4512847	38
534770	4512785	36	534733	4512832	34
534783	4512769	37	534746	4512817	33
534795	4512753	33	534758	4512801	31
534807	4512738	32	534770	4512785	29
534820	4512722	31	534783	4512769	26
534845	4512713	32	534795	4512753	23
534856	4512696	34	534807	4512738	22
534868	4512680	34	534820	4512722	24
534879	4512663	30	534845	4512713	26
534891	4512647	32	534856	4512696	24
534903	4512632	31	534868	4512680	24
534915	4512615	34	534879	4512663	23
534926	4512599	35	534891	4512647	22
534939	4512583	30	534903	4512632	20
534951	4512567	31	534915	4512615	26
534964	4512552	34	534926	4512599	20
534978	4512538	30	534939	4512583	20
534993	4512525	32	534951	4512567	19
535008	4512511	32	534964	4512552	18
535022	4512497	24	534978	4512538	20
535037	4512484	40	534993	4512525	19
535052	4512471	28	535008	4512511	14
535067	4512458	24	535022	4512497	9
535082	4512444	22	535037	4512484	8
535097	4512431	28	535052	4512471	22
535112	4512417	22	535067	4512458	18

535126	4512404	35	535097	4512431	20
535141	4512390	28	535126	4512404	18
535157	4512378	22	535157	4512378	20
535173	4512366	32	535189	4512355	22
535220	4512329	26	535220	4512329	18
535026	4512521	30	535026	4512521	29
535042	4512532	20	535042	4512532	44
535059	4512543	18	535059	4512543	39
535077	4512552	18	535077	4512552	41
535094	4512562	18	535094	4512562	50
535111	4512573	22	535111	4512573	56
535163	4512602	130	535163	4512602	44
535182	4512609	110	535182	4512609	45
535201	4512614	110	535201	4512614	50
535220	4512619	110	535220	4512619	40
535240	4512624	165	535240	4512624	35
535259	4512629	200	535259	4512629	40
535279	4512634	155	535279	4512634	30
535297	4512641	165	535297	4512641	25
535317	4512645	110	535317	4512645	25
535336	4512651	160	535336	4512651	16
535354	4512659	185	535354	4512659	30
535373	4512666	180	535373	4512666	35
535391	4512675	140	535410	4512680	60
535410	4512680	120	535429	4512686	100
535429	4512686	95	535468	4512696	25
535449	4512690	60	534938	4514872	62
534938	4514872	68	534957	4514864	69
534957	4514864	71	534965	4514845	85
534965	4514845	78	534972	4514827	90
534972	4514827	80	534977	4514807	100
534977	4514807	82	534982	4514788	105
534982	4514788	90	534986	4514768	105
534986	4514768	90	534987	4514748	110
534987	4514748	92	534983	4514729	100
534983	4514729	95	534979	4514709	100
534979	4514709	115	534976	4514690	110
534976	4514690	105	534971	4514670	120
534971	4514670	110	534962	4514652	120
534962	4514652	130	534956	4514633	115
534956	4514633	115	534952	4514613	100
534952	4514613	105	534954	4514594	84
534954	4514594	105	534957	4514574	74

534957	4514574	105	534959	4514554	78
533502	4515407	34	533502	4515407	9
533518	4515396	21	533518	4515396	14
533534	4515384	19	533534	4515384	13
533550	4515372	17	533550	4515372	12
533565	4515359	17	533565	4515359	12
533582	4515347	16	533582	4515347	12
533599	4515338	18	533599	4515338	12
533617	4515328	13	533617	4515328	12
533635	4515320	15	533635	4515320	14
533652	4515310	18	533652	4515310	13
533670	4515300	17	533670	4515300	13
533686	4515289	18	533686	4515289	14
533703	4515278	16	533703	4515278	13
533719	4515267	18	533719	4515267	12
533736	4515256	20	533736	4515256	12
533753	4515245	20	533753	4515245	13
533770	4515234	15	533770	4515234	12
533786	4515222	15	533786	4515222	12
533801	4515209	14	533801	4515209	11
533816	4515196	14	533816	4515196	10
533829	4515181	14	533829	4515181	11
533842	4515165	13	533842	4515165	11
533854	4515150	14	533854	4515150	12
533868	4515135	16	533868	4515135	13
533882	4515120	17	533882	4515120	14
533895	4515106	18	533895	4515106	15
533911	4515094	19	533911	4515094	18
533927	4515082	20	533927	4515082	19
533945	4515072	22	533945	4515072	19
533963	4515063	24	533963	4515063	19
533980	4515053	24	533980	4515053	19
533997	4515043	28	533997	4515043	29
534015	4515033	29	534015	4515033	21
534032	4515023	30	534032	4515023	24
534049	4515013	34	534049	4515013	25
534066	4515003	36	534066	4515003	26
534084	4514993	36	534084	4514993	26
534102	4514984	37	534102	4514984	26
534119	4514974	37	534119	4514974	27
534136	4514963	38	534136	4514963	28
534153	4514953	39	534153	4514953	28
534170	4514943	41	534170	4514943	28

534187	4514933	39	534187	4514933	29
534204	4514922	43	534204	4514922	30
534222	4514912	44	534222	4514912	32
534239	4514902	47	534239	4514902	34
534256	4514892	52	534256	4514892	37
534273	4514881	58	534273	4514881	41
534289	4514869	64	534289	4514869	44
534304	4514855	71	534304	4514855	47
534318	4514841	69	534318	4514841	49
534333	4514828	74	534333	4514828	51
534347	4514814	75	534347	4514814	51
534362	4514800	77	534362	4514800	54
534376	4514787	76	534376	4514787	56
532677	4513888	37	532677	4513888	35
532687	4513871	33	532687	4513871	38
532694	4513852	42	532694	4513852	34
532700	4513833	43	532700	4513833	33
532706	4513814	38	532706	4513814	30
532710	4513794	46	532710	4513794	34
532714	4513775	45	532714	4513775	36
532710	4513755	46	532710	4513755	39
532704	4513736	52	532704	4513736	43
532714	4513820	43	532699	4513717	62
532734	4513820	43	532714	4513820	31
532753	4513825	42	532734	4513820	32
532750	4513805	43	532753	4513825	33
532760	4513788	39	532750	4513805	33
532780	4513794	39	532760	4513788	34
532800	4513794	41	532780	4513794	33
532819	4513792	41	532800	4513794	33
532839	4513791	42	532819	4513792	33
532859	4513789	35	532839	4513791	34
532879	4513787	39	532859	4513789	32
532899	4513785	37	532879	4513787	31
532918	4513778	35	532899	4513785	29
532929	4513761	39	532918	4513778	29
532942	4513746	43	532929	4513761	30
532956	4513732	62	532942	4513746	32
533128	4513686	130	532956	4513732	35
533147	4513684	195	533010	4513706	18
533167	4513683	245	533048	4513695	150
533425	4513650	145	533147	4513684	48
533445	4513647	110	533167	4513683	68

533465	4513643	100	533286	4513667	155
533484	4513639	170	533326	4513661	115
533663	4513616	160	533405	4513652	160
533732	4513618	30	533445	4513647	24
533734	4513638	28	533465	4513643	22
533753	4513646	32	533484	4513639	38
533773	4513644	32	533682	4513613	68
533791	4513635	31	533702	4513608	155
533808	4513624	33	533732	4513618	30
533823	4513637	34	533734	4513638	30
533842	4513644	33	533753	4513646	30
533860	4513635	33	533773	4513644	30
533879	4513628	31	533791	4513635	31
533897	4513619	36	533808	4513624	30
533915	4513610	34	533823	4513637	29
533933	4513602	34	533842	4513644	30
533951	4513594	46	533860	4513635	28
534003	4513564	36	533879	4513628	28
534021	4513555	43	533897	4513619	28
534040	4513548	44	533915	4513610	29
534057	4513538	46	533933	4513602	26
534075	4513529	55	533951	4513594	26
534093	4513520	60	533968	4513583	28
534108	4513507	60	533985	4513573	30
534116	4513489	76	534003	4513564	30
534123	4513470	88	534021	4513555	32
534134	4513453	84	534040	4513548	37
534145	4513437	67	534057	4513538	40
534163	4513445	85	534075	4513529	43
534182	4513453	69	534093	4513520	48
534199	4513462	70	534108	4513507	52
533377	4512484	14	534116	4513489	66
533388	4512501	12	534123	4513470	82
533427	4512546	18	534134	4513453	97
533436	4512564	22	534145	4513437	115
533449	4512602	32	534163	4513445	95
533455	4512621	34	534182	4513453	78
533462	4512640	42	534199	4513462	58
533467	4512659	50	533377	4512484	12
533468	4512679	48	533388	4512501	11
533466	4512699	58	533401	4512516	13
533465	4512719	50	533414	4512531	15
533466	4512739	64	533436	4512564	21

533470	4512759	67	533443	4512583	27
533473	4512779	60	533449	4512602	32
533475	4512798	62	533455	4512621	40
533473	4512818	55	533462	4512640	48
533471	4512838	58	533467	4512659	57
533469	4512858	62	533468	4512679	64
533465	4512878	55	533466	4512699	73
533460	4512897	61	533465	4512719	80
533455	4512916	59	533466	4512739	88
533449	4512936	65	533470	4512759	90
533443	4512955	64	533473	4512779	91
533438	4512974	61	533475	4512798	96
533432	4512993	71	533473	4512818	92
533426	4513012	68	533471	4512838	88
533420	4513031	71	533469	4512858	74
533414	4513050	69	533465	4512878	67
533407	4513069	78	533460	4512897	64
533399	4513087	71	533455	4512916	64
533390	4513105	78	533449	4512936	66
533379	4513122	56	533443	4512955	69
533369	4513139	62	533438	4512974	73
533358	4513156	68	533432	4512993	77
533348	4513173	70	533426	4513012	83
533337	4513190	59	533420	4513031	82
533326	4513207	82	533414	4513050	78
533317	4513225	64	533407	4513069	83
533313	4513244	80	533399	4513087	92
533308	4513264	66	533390	4513105	110
533305	4513283	69	533379	4513122	115
533304	4513303	79	533369	4513139	120
533317	4513318	81	533358	4513156	130
533330	4513334	67	533348	4513173	130
533315	4513348	54	533337	4513190	130
533303	4513364	54	533326	4513207	135
533295	4513382	49	533317	4513225	135
533290	4513402	52	533313	4513244	130
533281	4513419	52	533308	4513264	135
533265	4513432	51	533305	4513283	130
533248	4513443	46	533304	4513303	130
533231	4513452	50	533317	4513318	130
533214	4513463	55	533330	4513334	120
533201	4513478	36	533315	4513348	120
533189	4513494	44	533303	4513364	120

533180	4513512	37	533295	4513382	110
533173	4513531	40	533290	4513402	110
533166	4513550	35	533281	4513419	90
533162	4513569	31	533265	4513432	90
533158	4513589	36	533248	4513443	88
533153	4513608	26	533231	4513452	82
533141	4513624	21	533214	4513463	79
533130	4513641	15	533201	4513478	76
533128	4513661	19	533189	4513494	73
534286	4513439	56	533180	4513512	71
534306	4513436	52	533173	4513531	66
534326	4513433	57	533166	4513550	64
534345	4513428	56	533162	4513569	59
534364	4513421	58	533158	4513589	54
534383	4513414	56	533153	4513608	48
534401	4513407	57	533141	4513624	38
534420	4513400	54	533130	4513641	23
534439	4513392	49	533128	4513661	12
534456	4513383	48	534286	4513439	45
534472	4513371	49	534306	4513436	41
534489	4513359	49	534326	4513433	37
534504	4513347	48	534345	4513428	39
534518	4513333	51	534364	4513421	43
534513	4513352	49	534383	4513414	42
534510	4513372	48	534401	4513407	41
534530	4513376	51	534420	4513400	36
534549	4513373	48	534439	4513392	34
534564	4513359	49	534456	4513383	32
534579	4513346	49	534472	4513371	32
534597	4513338	46	534489	4513359	33
534616	4513332	59	534504	4513347	35
534635	4513326	53	534518	4513333	35
534655	4513321	59	534513	4513352	35
534675	4513318	59	534510	4513372	34
534694	4513315	59	534530	4513376	34
534714	4513312	60	534549	4513373	34
534734	4513310	62	534564	4513359	33
534754	4513308	62	534579	4513346	34
534774	4513306	66	534597	4513338	33
534794	4513303	69	534616	4513332	32
534814	4513303	67	534635	4513326	34
534833	4513306	71	534655	4513321	39
534852	4513313	68	534675	4513318	44

534868	4513325	70	534694	4513315	44
534885	4513336	74	534714	4513312	44
534901	4513347	71	534734	4513310	44
534918	4513359	74	534754	4513308	45
534935	4513369	72	534774	4513306	44
534953	4513378	58	534794	4513303	47
534953	4513398	54	534814	4513303	52
534950	4513417	41	534833	4513306	53
534944	4513457	63	534852	4513313	54
534945	4513477	54	534868	4513325	55
534938	4513495	59	534885	4513336	58
534938	4513515	60	534901	4513347	58
534933	4513535	62	534918	4513359	60
534953	4513538	69	534935	4513369	58
534973	4513538	66	534953	4513378	53
534993	4513538	68	534953	4513398	44
535013	4513540	68	534950	4513417	35
535033	4513543	67	534945	4513437	35
535052	4513546	67	534944	4513457	40
535072	4513550	70	534945	4513477	43
535092	4513555	72	534938	4513495	45
535111	4513559	71	534938	4513515	46
535131	4513561	63	534933	4513535	49
535151	4513564	67	534953	4513538	50
535170	4513568	65	534973	4513538	52
535190	4513572	68	534993	4513538	55
535209	4513578	76	535013	4513540	58
535229	4513582	80	535033	4513543	57
535248	4513588	80	535052	4513546	56
535267	4513593	70	535072	4513550	55
534649	4515528	8	535092	4513555	55
534668	4515533	8	535111	4513559	56
534688	4515537	6	535131	4513561	55
534708	4515538	8	535151	4513564	55
534728	4515540	8	535170	4513568	57
534747	4515542	6	535190	4513572	57
534767	4515544	7	535209	4513578	60
534787	4515546	6	535229	4513582	72
534807	4515546	6	535248	4513588	82
534827	4515548	5	535267	4513593	110
534847	4515550	5	534649	4515528	6
534867	4515552	5	534668	4515533	6
534886	4515556	5	534688	4515537	5

534906	4515562	4	534708	4515538	5
534924	4515569	5	534728	4515540	5
534944	4515575	4	534747	4515542	6
534964	4515573	4	534767	4515544	5
534984	4515572	5	534787	4515546	4
535003	4515576	4	534807	4515546	5
535023	4515580	5	534827	4515548	4
535043	4515582	5	534847	4515550	5
535062	4515585	5	534867	4515552	4
535082	4515589	5	534886	4515556	4
535102	4515592	4	534906	4515562	4
535122	4515593	4	534924	4515569	5
535142	4515595	4	534944	4515575	5
535162	4515597	4	534964	4515573	5
535182	4515599	4	534984	4515572	5
535201	4515603	5	535003	4515576	5
535240	4515614	4	535023	4515580	4
533174	4512162	14	535043	4515582	5
533181	4512180	12	535062	4515585	5
533190	4512198	13	535082	4515589	5
533199	4512216	14	535102	4515592	6
533208	4512234	13	535122	4515593	6
533217	4512252	14	535142	4515595	5
533228	4512269	12	535162	4515597	5
533239	4512286	14	535182	4515599	5
533249	4512303	15	535201	4515603	5
533261	4512319	14	535220	4515609	5
533272	4512335	14	535240	4515614	5
533286	4512350	14	535259	4515618	6
533298	4512366	13	535279	4515623	6
533311	4512381	13	535298	4515629	6
533322	4512398	13	535335	4515643	5
533333	4512414	11	533174	4512162	11
533343	4512432	12	533181	4512180	10
533352	4512450	12	533190	4512198	11
533358	4512469	10	533199	4512216	12
533340	4512478	12	533208	4512234	12
533321	4512482	11	533217	4512252	12
533302	4512489	9	533228	4512269	12
533285	4512499	9	533239	4512286	12
533250	4512519	10	533249	4512303	12
533232	4512527	11	533261	4512319	12
533213	4512535	13	533272	4512335	12

533195	4512542	15	533286	4512350	12
533176	4512550	14	533298	4512366	12
533158	4512559	14	533311	4512381	12
533145	4512573	13	533322	4512398	12
533132	4512589	16	533333	4512414	11
533119	4512604	14	533343	4512432	11
533103	4512616	14	533352	4512450	10
533087	4512628	17	533358	4512469	10
533071	4512640	16	533340	4512478	10
533055	4512652	18	533321	4512482	11
533039	4512664	25	533302	4512489	10
533023	4512675	18	533285	4512499	8
533006	4512687	18	533250	4512519	10
532990	4512699	22	533232	4512527	10
532974	4512711	19	533213	4512535	10
532958	4512723	26	533195	4512542	13
532942	4512735	28	533176	4512550	15
532927	4512748	20	533158	4512559	14
532910	4512759	28	533145	4512573	14
532893	4512769	24	533132	4512589	12
532875	4512778	22	533119	4512604	13
532856	4512783	21	533103	4512616	13
532862	4512802	21	533087	4512628	13
532865	4512822	24	533071	4512640	20
532863	4512842	22	533055	4512652	27
532861	4512862	24	533039	4512664	28
532855	4512881	27	533023	4512675	29
532848	4512900	26	533006	4512687	29
532843	4512919	27	532990	4512699	28
532834	4512937	23	532974	4512711	28
532836	4512787	20	532958	4512723	24
532817	4512793	19	532942	4512735	27
532798	4512798	19	532927	4512748	28
532779	4512805	17	532910	4512759	27
532760	4512812	17	532893	4512769	24
532741	4512818	18	532875	4512778	22
532723	4512825	17	532856	4512783	22
532703	4512828	20	532862	4512802	23
532684	4512822	17	532865	4512822	23
532664	4512816	17	532863	4512842	24
532645	4512810	15	532861	4512862	24
532627	4512803	18	532855	4512881	23
532608	4512797	19	532848	4512900	23

532588	4512792	16	532843	4512919	27
532570	4512800	16	532834	4512937	29
532557	4512815	15	532836	4512787	21
532544	4512831	15	532817	4512793	19
532534	4512848	17	532798	4512798	16
532524	4512865	17	532779	4512805	15
532517	4512884	18	532760	4512812	14
532509	4512902	20	532741	4512818	14
532500	4512920	17	532723	4512825	16
532490	4512937	18	532703	4512828	17
532476	4512951	15	532684	4512822	19
532459	4512962	14	532664	4512816	19
532441	4512970	13	532645	4512810	20
532422	4512977	12	532627	4512803	17
532402	4512982	11	532608	4512797	15
532383	4512986	11	532588	4512792	14
532365	4512996	11	532570	4512800	13
532353	4513011	11	532557	4512815	13
532338	4513025	11	532544	4512831	14
532327	4513042	11	532534	4512848	15
532316	4513058	11	532524	4512865	15
532305	4513075	10	532517	4512884	16
532294	4513092	10	532509	4512902	17
532283	4513108	11	532500	4512920	16
532272	4513125	11	532490	4512937	15
532261	4513142	10	532476	4512951	13
532250	4513159	11	532459	4512962	11
532240	4513176	10	532441	4512970	9
532231	4513194	10	532422	4512977	9
532222	4513212	9	532402	4512982	9
532215	4513230	10	532383	4512986	9
532211	4513250	10	532365	4512996	8
532208	4513270	11	532353	4513011	8
532207	4513290	11	532338	4513025	9
532205	4513310	10	532327	4513042	8
532204	4513330	10	532316	4513058	9
532200	4513349	10	532305	4513075	9
532197	4513369	11	532294	4513092	9
532194	4513389	8	532283	4513108	9
532188	4513408	10	532272	4513125	9
532176	4513424	9	532261	4513142	9
532164	4513440	9	532250	4513159	9
532152	4513455	9	532240	4513176	8

532143	4513473	9	532231	4513194	8
532137	4513492	9	532222	4513212	8
532145	4513510	9	532215	4513230	8
532145	4513530	9	532211	4513250	8
532126	4513538	9	532208	4513270	9
532110	4513550	10	532207	4513290	8
532098	4513566	9	532205	4513310	8
532090	4513584	10	532204	4513330	9
532087	4513604	10	532200	4513349	8
532083	4513624	10	532197	4513369	8
532079	4513643	11	532194	4513389	8
532072	4513662	11	532188	4513408	8
532063	4513680	11	532176	4513424	8
532056	4513699	12	532164	4513440	7
532044	4513715	12	532152	4513455	7
532026	4513724	11	532143	4513473	7
532016	4513742	11	532137	4513492	7
531999	4513751	12	532145	4513510	7
531985	4513766	10	532145	4513530	7
531971	4513780	12	532126	4513538	7
533650	4512435	14	532110	4513550	7
533630	4512436	14	532098	4513566	7
533610	4512435	12	532090	4513584	8
533590	4512435	12	532087	4513604	8
533570	4512436	13	532083	4513624	8
533550	4512438	13	532079	4513643	9
533530	4512442	14	532072	4513662	8
533511	4512448	15	532063	4513680	8
533492	4512454	14	532056	4513699	9
533473	4512461	14	532044	4513715	9
533454	4512466	13	532026	4513724	9
533435	4512472	13	532016	4513742	9
533415	4512474	13	531999	4513751	9
533395	4512477	13	531985	4513766	9
533375	4512479	12	531971	4513780	9
533502	4512138	13	533650	4512435	12
533509	4512157	11	533630	4512436	12
533517	4512175	12	533610	4512435	12
533526	4512193	11	533590	4512435	12
533536	4512211	11	533570	4512436	12
533545	4512228	11	533550	4512438	13
533555	4512245	12	533530	4512442	14
533566	4512262	10	533511	4512448	13

533577	4512279	11	533492	4512454	12
533587	4512296	12	533473	4512461	12
533599	4512313	12	533454	4512466	12
533607	4512331	12	533435	4512472	12
533615	4512349	12	533415	4512474	12
533622	4512368	13	533395	4512477	12
533632	4512385	14	533375	4512479	11
533639	4512404	14	533502	4512138	9
533648	4512422	14	533509	4512157	9
533661	4512437	15	533517	4512175	9
533675	4512451	14	533526	4512193	9
533691	4512464	16	533536	4512211	9
533705	4512478	17	533545	4512228	9
533719	4512492	22	533555	4512245	9
533732	4512507	26	533566	4512262	9
533744	4512523	30	533577	4512279	9
533757	4512538	44	533587	4512296	9
533769	4512555	46	533599	4512313	9
533782	4512570	49	533607	4512331	10
533794	4512586	46	533615	4512349	10
533806	4512601	50	533622	4512368	10
533818	4512617	46	533632	4512385	11
533831	4512633	42	533639	4512404	12
533844	4512648	50	533648	4512422	13
533857	4512663	52	533661	4512437	13
533870	4512678	56	533675	4512451	14
533883	4512693	49	533691	4512464	14
533896	4512709	53	533705	4512478	14
533908	4512725	57	533719	4512492	15
533921	4512740	54	533732	4512507	21
533933	4512756	53	533744	4512523	34
533948	4512769	68	533757	4512538	51
533962	4512784	76	533769	4512555	64
533975	4512799	59	533782	4512570	73
533988	4512814	61	533794	4512586	75
534000	4512830	69	533806	4512601	73
534012	4512846	90	533818	4512617	70
534025	4512862	74	533831	4512633	70
534036	4512878	63	533844	4512648	72
534048	4512894	78	533908	4512725	40
534060	4512910	76	533921	4512740	30
534073	4512925	69	533933	4512756	55
534085	4512941	78	533948	4512769	56

534099	4512956	78	533962	4512784	61
534112	4512971	75	533975	4512799	57
534125	4512986	87	533988	4512814	58
534136	4513002	88	534000	4512830	57
534156	4513006	88	534012	4512846	58
534176	4513009	86	534025	4512862	45
534196	4513010	79	534036	4512878	68
534756	4512698	55	534048	4512894	63
534776	4512700	38	534060	4512910	68
534794	4512708	28	534073	4512925	66
534812	4512718	52	534085	4512941	69
534832	4512719	42	534099	4512956	73
534122	4514547	12	534125	4512986	70
534111	4514530	11	534136	4513002	75
534101	4514514	11	534156	4513006	81
534092	4514496	11	534176	4513009	82
534084	4514477	11	534756	4512698	36
534076	4514459	11	534776	4512700	48
534069	4514440	11	534794	4512708	40
534065	4514420	11	534812	4512718	32
534056	4514402	12	534832	4512719	39
534049	4514384	12	534122	4514547	8
534047	4514364	12	534111	4514530	9
534036	4514347	13	534101	4514514	9
534025	4514330	14	534092	4514496	8
534022	4514310	14	534084	4514477	9
534006	4514298	15	534076	4514459	9
533993	4514283	14	534069	4514440	9
533978	4514270	15	534065	4514420	9
533961	4514260	15	534056	4514402	9
533942	4514254	14	534049	4514384	9
533924	4514244	12	534047	4514364	9
533908	4514233	12	534036	4514347	9
533894	4514218	12	534025	4514330	10
533878	4514207	10	534022	4514310	11
533865	4514192	10	534006	4514298	12
533847	4514182	9	533993	4514283	14
533829	4514174	10	533978	4514270	15
533810	4514166	10	533961	4514260	13
533792	4514158	10	533942	4514254	11
533777	4514145	9	533924	4514244	10
534959	4514545	31	533908	4514233	10
534939	4514543	34	533894	4514218	10

534919	4514543	32	533878	4514207	9
534900	4514541	34	533865	4514192	9
534880	4514539	32	533847	4514182	9
534860	4514538	31	533829	4514174	9
534840	4514537	33	533810	4514166	8
534820	4514533	30	533792	4514158	8
534809	4514517	30	533777	4514145	8
534809	4514497	28	534959	4514545	21
534810	4514477	28	534939	4514543	22
534810	4514457	28	534919	4514543	23
534811	4514437	29	534900	4514541	24
534813	4514417	30	534880	4514539	24
534813	4514397	34	534860	4514538	24
534815	4514377	39	534840	4514537	24
534816	4514357	43	534820	4514533	19
534817	4514337	45	534809	4514517	20
534818	4514317	43	534809	4514497	2
534819	4514297	53	534810	4514477	17
534820	4514277	58	534810	4514457	17
534822	4514257	59	534811	4514437	16
534824	4514237	61	534813	4514417	19
534825	4514217	60	534813	4514397	29
534827	4514197	50	534815	4514377	21
534828	4514177	84	534816	4514357	23
534829	4514158	76	534817	4514337	24
534830	4514138	74	534818	4514317	25
534832	4514118	61	534819	4514297	24
534810	4514116	130	534820	4514277	25
534833	4514098	65	534822	4514257	26
534833	4514078	155	534824	4514237	29
534830	4514038	190	534825	4514217	35
534823	4514019	82	534827	4514197	38
534821	4513999	68	534828	4514177	86
534818	4513979	68	534830	4514138	90
534808	4513962	69	534832	4514118	41
534796	4513946	65	534810	4514116	45
534785	4513929	64	534811	4514096	48
534770	4513916	65	534811	4514076	160
534756	4513902	69	534810	4514056	115
534741	4513889	70	534808	4514036	145
534732	4513871	62	534833	4514098	74
534720	4513855	93	534833	4514078	50
534702	4513847	170	534832	4514058	52

534684	4513838	45	534830	4514038	70
534653	4513812	285	534823	4514019	85
534638	4513800	250	534821	4513999	91
534622	4513787	90	534818	4513979	86
534607	4513775	70	534808	4513962	85
534591	4513762	68	534796	4513946	90
534576	4513749	68	534785	4513929	95
534560	4513737	69	534770	4513916	105
534545	4513724	67	534756	4513902	94
534529	4513712	67	534741	4513889	91
534513	4513700	68	534732	4513871	28
534497	4513688	72	534702	4513847	59
534481	4513676	71	534684	4513838	52
534465	4513664	70	534669	4513825	87
534449	4513651	73	534653	4513812	75
534433	4513639	70	534638	4513800	78
534418	4513626	70	534622	4513787	43
534403	4513613	73	534607	4513775	48
534388	4513600	66	534591	4513762	46
534373	4513587	68	534576	4513749	47
534357	4513575	70	534560	4513737	44
534342	4513561	69	534545	4513724	44
534327	4513548	60	534529	4513712	44
534312	4513535	60	534513	4513700	47
534296	4513523	64	534497	4513688	48
534283	4513508	62	534481	4513676	51
534271	4513492	62	534465	4513664	52
534142	4513434	54	534449	4513651	54
534139	4513414	80	534433	4513639	53
534136	4513394	77	534418	4513626	52
534132	4513375	48	534403	4513613	51
534129	4513355	70	534388	4513600	48
534125	4513335	56	534373	4513587	52
534121	4513316	58	534357	4513575	53
534117	4513296	62	534342	4513561	53
534112	4513277	62	534327	4513548	48
534108	4513257	58	534312	4513535	44
534104	4513237	70	534296	4513523	46
534101	4513218	70	534283	4513508	45
534099	4513198	59	534271	4513492	44
534104	4513178	66	534142	4513434	105
534111	4513160	71	534139	4513414	76
534119	4513141	82	534136	4513394	73

534125	4513122	90	534132	4513375	72
534132	4513104	150	534129	4513355	60
534140	4513085	265	534125	4513335	56
534145	4513066	146	534121	4513316	58
534149	4513046	135	534117	4513296	56
533778	4514104	9	534112	4513277	64
533760	4514095	8	534108	4513257	62
533743	4514085	9	534104	4513237	62
533725	4514077	9	534101	4513218	62
533707	4514068	9	534099	4513198	66
533689	4514059	8	534104	4513178	64
533671	4514051	9	534111	4513160	61
533652	4514043	9	534119	4513141	70
533634	4514034	9	534125	4513122	64
533616	4514026	10	534140	4513085	125
533598	4514018	8	534145	4513066	140
533580	4514010	8	534149	4513046	125
533562	4514000	10	533778	4514104	8
533544	4513992	9	533760	4514095	7
533525	4513984	9	533743	4514085	7
533507	4513975	9	533725	4514077	7
533489	4513967	10	533707	4514068	8
533470	4513963	10	533689	4514059	8
533451	4513957	10	533671	4514051	8
533431	4513953	10	533652	4514043	9
533411	4513952	10	533634	4514034	8
533391	4513953	10	533616	4514026	10
533371	4513954	10	533598	4514018	10
533351	4513957	10	533580	4514010	9
533332	4513961	10	533562	4514000	9
533312	4513966	10	533544	4513992	8
533294	4513973	10	533525	4513984	8
533275	4513979	11	533507	4513975	8
533256	4513986	12	533489	4513967	8
533236	4513990	12	533470	4513963	8
533216	4513994	13	533451	4513957	10
533197	4513997	14	533431	4513953	8
533177	4513998	12	533411	4513952	9
533157	4514000	13	533391	4513953	9
533137	4514003	13	533371	4513954	8
533117	4514004	12	533351	4513957	9
533097	4514007	12	533332	4513961	8
533077	4514008	12	533312	4513966	8

533057	4514009	13	533294	4513973	9
533037	4514011	13	533275	4513979	9
533018	4514015	12	533256	4513986	19
532998	4514019	12	533236	4513990	11
532979	4514024	12	533216	4513994	12
532959	4514026	12	533197	4513997	12
532939	4514028	12	533177	4513998	12
532919	4514030	12	533157	4514000	12
532899	4514031	12	533137	4514003	11
532879	4514031	13	533117	4514004	10
532859	4514029	13	533097	4514007	10
532839	4514027	12	533077	4514008	9
532821	4514018	12	533057	4514009	10
532803	4514011	12	533037	4514011	9
532785	4514002	12	533018	4514015	10
532767	4513993	12	532998	4514019	10
532751	4513980	12	532979	4514024	9
532735	4513968	12	532959	4514026	8
532722	4513953	13	532939	4514028	9
532709	4513938	13	532919	4514030	9
532696	4513923	14	532899	4514031	10
532683	4513907	13	532879	4514031	10
532669	4513893	12	532859	4514029	10
532650	4513888	12	532839	4514027	9
532630	4513889	12	532821	4514018	8
532610	4513893	11	532803	4514011	9
532592	4513902	12	532785	4514002	9
532575	4513912	10	532767	4513993	9
532557	4513921	10	532751	4513980	10
532540	4513931	10	532735	4513968	10
532521	4513937	10	532722	4513953	10
532501	4513941	10	532709	4513938	10
532482	4513947	9	532696	4513923	10
532463	4513941	9	532683	4513907	10
532444	4513935	9	532669	4513893	10
532425	4513928	9	532650	4513888	10
532406	4513922	9	532630	4513889	10
532387	4513915	9	532610	4513893	9
532368	4513909	9	532592	4513902	10
532350	4513902	9	532575	4513912	10
532331	4513895	9	532557	4513921	14
532312	4513887	8	532540	4513931	8
532294	4513880	8	532521	4513937	8

532275	4513874	9	532501	4513941	8
532257	4513865	9	532482	4513947	8
532239	4513855	9	532463	4513941	8
532222	4513846	9	532444	4513935	8
532203	4513838	10	532425	4513928	8
532185	4513830	9	532406	4513922	8
532167	4513821	9	532387	4513915	8
532149	4513813	10	532368	4513909	7
532130	4513806	10	532350	4513902	7
532112	4513798	10	532331	4513895	8
532094	4513790	10	532312	4513887	8
532074	4513788	10	532294	4513880	8
532054	4513786	10	532275	4513874	7
532034	4513784	10	532257	4513865	8
532014	4513781	10	532239	4513855	8
531994	4513781	10	532222	4513846	8
531974	4513778	8	532203	4513838	7
531955	4513773	10	532185	4513830	8
531938	4513762	12	532167	4513821	8
531921	4513752	14	532149	4513813	8
531905	4513740	13	532130	4513806	8
531888	4513729	12	532112	4513798	8
531871	4513719	13	532094	4513790	8
531855	4513707	13	532074	4513788	8
531838	4513696	12	532054	4513786	9
531822	4513684	14	532034	4513784	8
531807	4513671	14	532014	4513781	7
531795	4513655	12	531994	4513781	8
531782	4513639	15	531974	4513778	10
531771	4513622	14	531955	4513773	9
531758	4513608	12	531938	4513762	10
531742	4513596	16	531921	4513752	14
531725	4513584	15	531905	4513740	8
531707	4513575	14	531888	4513729	10
531689	4513567	13	531871	4513719	10
531671	4513558	14	531855	4513707	12
531654	4513549	14	531838	4513696	10
531636	4513540	13	531822	4513684	11
531618	4513530	13	531807	4513671	11
531601	4513521	13	531795	4513655	10
531582	4513514	12	531782	4513639	10
531564	4513505	12	531771	4513622	11
531546	4513497	12	531758	4513608	11

531527	4513490	12	531742	4513596	10
531509	4513481	12	531725	4513584	12
531490	4513474	12	531707	4513575	12
531472	4513465	12	531689	4513567	12
531455	4513455	12	531671	4513558	12
531436	4513451	12	531654	4513549	12
531416	4513446	13	531636	4513540	12
531396	4513443	12	531618	4513530	12
531377	4513440	12	531601	4513521	10
531357	4513435	12	531582	4513514	10
531338	4513431	12	531564	4513505	10
531318	4513426	14	531546	4513497	8
531299	4513420	13	531527	4513490	8
531281	4513412	13	531509	4513481	8
531262	4513405	13	531490	4513474	9
531243	4513398	12	531472	4513465	12
531225	4513391	12	531455	4513455	5
531206	4513383	12	531396	4513443	10
531188	4513376	12	531377	4513440	10
531168	4513371	12	531357	4513435	12
531149	4513366	12	531338	4513431	11
531129	4513365	13	531318	4513426	12
531109	4513362	14	531299	4513420	12
531090	4513355	17	531281	4513412	12
531072	4513347	32	531262	4513405	12
531058	4513333	30	531243	4513398	13
531814	4512386	34	531225	4513391	12
531834	4512386	24	531206	4513383	12
531854	4512386	22	531188	4513376	12
531874	4512386	22	531168	4513371	12
531894	4512386	20	531149	4513366	12
531914	4512385	18	531129	4513365	9
531934	4512385	17	531109	4513362	9
531954	4512385	17	531090	4513355	18
531974	4512384	16	531072	4513347	14
531994	4512385	17	531834	4512386	13
532014	4512384	18	531854	4512386	12
532034	4512384	18	531874	4512386	13
532054	4512384	18	531894	4512386	14
532074	4512383	18	531914	4512385	15
532094	4512383	17	531934	4512385	15
532114	4512382	16	531954	4512385	12
532134	4512382	18	531974	4512384	14

532154	4512380	20	531994	4512385	13
532174	4512379	24	532014	4512384	13
532194	4512378	24	532034	4512384	13
532214	4512376	26	532054	4512384	14
532234	4512374	28	532074	4512383	14
532253	4512371	28	532094	4512383	14
532273	4512370	26	532114	4512382	14
532293	4512367	26	532134	4512382	14
532313	4512364	26	532154	4512380	14
532333	4512361	24	532174	4512379	14
532352	4512358	25	532194	4512378	15
532372	4512353	27	532214	4512376	14
532392	4512349	29	532234	4512374	15
532430	4512340	30	532253	4512371	14
532450	4512336	30	532273	4512370	14
532488	4512325	37	532293	4512367	14
532508	4512320	31	532313	4512364	13
532527	4512314	30	532333	4512361	14
532546	4512307	28	532352	4512358	15
532565	4512301	28	532488	4512325	19
532603	4512289	26	532508	4512320	21
532622	4512283	22	532527	4512314	23
532641	4512276	29	532546	4512307	21
532660	4512270	26	532565	4512301	20
532679	4512264	25	532622	4512283	16
532698	4512258	26	532641	4512276	16
532717	4512252	24	532660	4512270	16
532736	4512246	22	532679	4512264	16
532755	4512240	20	532698	4512258	16
532774	4512234	20	532717	4512252	16
532793	4512228	20	532736	4512246	16
532813	4512223	19	532755	4512240	15
532832	4512218	19	532774	4512234	14
532852	4512213	18	532793	4512228	15
532871	4512208	19	532813	4512223	15
532890	4512204	17	532832	4512218	15
532910	4512199	16	532852	4512213	15
532929	4512194	16	532871	4512208	14
532949	4512190	15	532890	4512204	15
532968	4512186	16	532910	4512199	14
532988	4512182	18	532929	4512194	13
533008	4512178	19	532949	4512190	12
533027	4512174	20	532968	4512186	13

533047	4512171	21	532988	4512182	14
533067	4512168	21	533008	4512178	15
533087	4512165	20	533027	4512174	14
533106	4512161	18	533047	4512171	14
533126	4512157	19	533067	4512168	16
533185	4512146	15	533087	4512165	18
533204	4512142	18	533106	4512161	18
533243	4512134	17	533126	4512157	14
533263	4512130	16	533145	4512153	20
533283	4512125	16	533165	4512149	23
533302	4512121	18	533185	4512146	13
533322	4512117	19	533243	4512134	10
533341	4512113	20	533263	4512130	11
533361	4512108	19	533283	4512125	12
533380	4512105	19	533302	4512121	11
533400	4512102	18	533322	4512117	11
533420	4512099	17	533341	4512113	12
533439	4512092	15	533361	4512108	12
533473	4512072	28	533380	4512105	12
533493	4512073	23	533400	4512102	11
533553	4512070	17	533420	4512099	12
533559	4512083	16	533559	4512083	10
533579	4512079	16	533579	4512079	10
533599	4512075	16	533599	4512075	11
533618	4512072	16	533618	4512072	10
533638	4512069	14	533638	4512069	10
533658	4512064	15	533658	4512064	11
533677	4512060	16	533677	4512060	12
533697	4512056	17	533697	4512056	11
533716	4512053	17	533716	4512053	12
533736	4512049	16	533736	4512049	6
533775	4512042	19	533775	4512042	10
533795	4512038	18	533795	4512038	12
533815	4512034	18	533815	4512034	12
533834	4512030	18	533834	4512030	12
533854	4512027	18	533854	4512027	12
533874	4512023	19	533874	4512023	13
533893	4512019	19	533893	4512019	13
533913	4512016	19	533913	4512016	13
533933	4512012	20	533933	4512012	14
533952	4512009	21	533952	4512009	16
533972	4512005	21	533972	4512005	16
533992	4512001	26	533992	4512001	18

534011	4511998	28	534011	4511998	22
534031	4511994	32	534031	4511994	29
534051	4511990	38	534051	4511990	40
534070	4511988	68	534070	4511988	67
535387	4511724	50	535368	4511729	46
535348	4511728	23	535348	4511728	44
535328	4511726	36	535328	4511726	23
535308	4511725	73	535308	4511725	32
535288	4511724	64	535288	4511724	33
535268	4511722	73	535268	4511722	34
535248	4511721	68	535248	4511721	29
535228	4511719	64	534935	4511746	21
535208	4511718	66	534920	4511759	34
535188	4511718	71	534905	4511773	42
535168	4511717	77	534891	4511787	49
535108	4511719	76	534876	4511800	60
535088	4511721	77	534862	4511814	64
535068	4511722	90	534848	4511828	45
535048	4511720	65	534833	4511842	48
535028	4511719	65	534818	4511855	41
535008	4511720	64	534804	4511869	40
534989	4511721	60	534789	4511883	32
534935	4511746	60	534775	4511897	21
534905	4511773	84	534759	4511909	28
534891	4511787	110	534742	4511919	48
534876	4511800	135	534723	4511925	64
534862	4511814	150	534624	4511937	60
534848	4511828	135	534604	4511932	48
534833	4511842	125	534585	4511927	49
534818	4511855	105	534566	4511921	47
534804	4511869	90	534547	4511916	53
534789	4511883	80	534527	4511913	43
534775	4511897	67	534507	4511913	44
534759	4511909	62	534487	4511915	72
534742	4511919	70	534467	4511917	68
534723	4511925	73	534447	4511919	68
534703	4511929	76	534427	4511922	68
534684	4511932	69	534408	4511925	64
534664	4511935	73	534388	4511928	44
534644	4511937	57	534368	4511930	26
534624	4511937	54	534348	4511933	25
534604	4511932	45	534328	4511936	24
534585	4511927	43	534309	4511938	26

534566	4511921	40	534289	4511941	25
534547	4511916	44	534269	4511943	33
534527	4511913	37	534249	4511946	35
534507	4511913	37	534229	4511949	42
534487	4511915	37	534210	4511952	42
534467	4511917	48	534190	4511954	35
534447	4511919	50	534307	4511948	39
534427	4511922	50	534312	4511968	47
534408	4511925	52	534315	4511988	33
534388	4511928	60	534318	4512007	48
534368	4511930	43	534321	4512027	47
534348	4511933	42	534324	4512047	46
534328	4511936	42	534328	4512067	46
534309	4511938	48	534331	4512086	56
534289	4511941	60	534336	4512106	49
534269	4511943	67	534343	4512124	38
534249	4511946	54	534355	4512140	34
534229	4511949	60	534370	4512154	32
534210	4511952	55	534386	4512166	36
534190	4511954	13	534401	4512179	35
534312	4511968	72	534416	4512192	37
534315	4511988	71	534432	4512204	38
534318	4512007	73	534447	4512218	23
534321	4512027	47	534462	4512230	38
534324	4512047	35	534477	4512244	50
534328	4512067	43	534493	4512256	44
534331	4512086	36	534508	4512269	38
534336	4512106	33	534525	4512279	42
534343	4512124	35	534544	4512286	44
534355	4512140	34	534564	4512291	43
534370	4512154	33	534583	4512295	38
534386	4512166	35	534603	4512298	35
534401	4512179	31	534622	4512302	39
534416	4512192	33	534642	4512307	44
534432	4512204	34	534661	4512312	33
534447	4512218	33	534680	4512318	47
534462	4512230	35	534752	4512353	41
534477	4512244	26	534769	4512363	75
534493	4512256	42	534785	4512376	50
534508	4512269	42	534802	4512386	57
534525	4512279	38	534819	4512397	63
534544	4512286	42	534836	4512407	68
534564	4512291	52	534854	4512417	67

534583	4512295	55	534871	4512426	58
534603	4512298	39	534889	4512435	65
534622	4512302	28	534907	4512444	51
534642	4512307	28	534926	4512451	45
534661	4512312	39	534944	4512459	44
534680	4512318	32	534961	4512469	41
534699	4512325	39	534978	4512480	40
534717	4512334	37	534708	4512905	45
534734	4512343	52	534723	4512918	46
534752	4512353	28	534741	4512926	48
534769	4512363	39	534760	4512932	47
534785	4512376	36	534780	4512937	46
534802	4512386	58	534799	4512942	43
534819	4512397	63	534818	4512948	40
534836	4512407	43	534837	4512953	38
534854	4512417	32	534857	4512959	33
534871	4512426	33	534876	4512963	30
534889	4512435	38	534895	4512969	29
534907	4512444	35	534914	4512975	31
534926	4512451	25	534934	4512980	27
534944	4512459	31	535107	4513031	20
534961	4512469	36	535126	4513036	19
534978	4512480	29	535145	4513042	20
534708	4512905	54	535241	4513070	15
534723	4512918	55	535299	4513086	19
534741	4512926	54	534243	4511933	55
534760	4512932	53	534248	4511914	30
534780	4512937	53	534255	4511895	51
534799	4512942	51	534262	4511876	52
534818	4512948	50	534269	4511857	55
534837	4512953	50	534275	4511839	58
534857	4512959	41	534282	4511820	62
534876	4512963	43	534282	4511820	48
534895	4512969	40	534289	4511801	60
534914	4512975	43	534296	4511782	57
535126	4513036	20	534303	4511764	57
534243	4511933	79	534310	4511745	51
534248	4511914	43	534317	4511726	55
534255	4511895	31	534324	4511707	52
534262	4511876	29	534327	4511688	40
534269	4511857	35	534329	4511668	32
534275	4511839	31	534331	4511648	38
534282	4511820	31	534338	4511629	31

534282	4511820	41	534349	4511612	24
534289	4511801	31	534359	4511595	19
534296	4511782	35	534356	4511575	17
534303	4511764	88	534345	4511559	17
534310	4511745	155	534339	4511539	17
534317	4511726	91	534344	4511520	17
534324	4511707	95	534355	4511504	17
534327	4511688	70	534374	4511496	16
534329	4511668	34	534394	4511497	17
534331	4511648	41	534413	4511489	17
534338	4511629	25	534425	4511473	18
534349	4511612	24	534435	4511456	17
534359	4511595	25	534445	4511439	19
534356	4511575	18	534455	4511422	19
534345	4511559	18	534464	4511404	19
534339	4511539	17	534474	4511387	19
534344	4511520	18	534484	4511369	19
534355	4511504	17	534492	4511351	19
534374	4511496	19	534497	4511332	19
534394	4511497	18	534499	4511312	18
534413	4511489	18	534500	4511292	16
534425	4511473	19	534502	4511272	17
534435	4511456	20	534508	4511253	18
534445	4511439	18	534516	4511234	20
534455	4511422	19	534823	4511520	19
534464	4511404	19	534811	4511536	19
534474	4511387	18	534798	4511552	18
534484	4511369	19	534786	4511568	16
534492	4511351	19	534773	4511583	18
534497	4511332	18	534761	4511599	18
534499	4511312	19	534748	4511614	18
534500	4511292	20	534734	4511628	20
534502	4511272	20	534720	4511642	19
534508	4511253	19	534707	4511658	19
534516	4511234	16	534697	4511675	20
534823	4511520	17	534693	4511695	20
534811	4511536	23	534689	4511715	19
534798	4511552	19	534673	4511726	20
534786	4511568	20	534656	4511737	20
534773	4511583	18	534641	4511750	20
534761	4511599	18	534625	4511762	20
534748	4511614	16	534610	4511775	22
534734	4511628	16	534594	4511787	22

534720	4511642	15	534580	4511802	23
534707	4511658	16	534569	4511818	22
534697	4511675	16	534560	4511836	22
534693	4511695	18	534553	4511855	22
534689	4511715	16	534547	4511874	23
534673	4511726	18	534540	4511893	23
534656	4511737	18	534537	4511912	20
534641	4511750	18	533719	4512463	16
534625	4511762	22	533739	4512461	15
534610	4511775	20	533759	4512459	28
534594	4511787	20	533778	4512455	46
534580	4511802	21	533796	4512446	54
534569	4511818	21	533815	4512438	48
534560	4511836	21	533832	4512430	43
534553	4511855	22	533850	4512420	41
534547	4511874	21	533864	4512406	37
534540	4511893	22	533878	4512392	38
534537	4511912	26	533891	4512376	41
533719	4512463	17	533901	4512359	43
533739	4512461	25	533910	4512341	43
533759	4512459	31	533924	4512327	40
533778	4512455	38	533941	4512316	44
533796	4512446	44	533957	4512304	39
533815	4512438	35	533974	4512294	41
533832	4512430	38	533991	4512283	40
533850	4512420	29	534008	4512272	35
533864	4512406	31	534024	4512261	33
533878	4512392	29	534040	4512248	31
533891	4512376	27	534055	4512235	28
533901	4512359	31	534068	4512220	29
533910	4512341	31	534080	4512204	29
533924	4512327	37	534091	4512188	29
533941	4512316	29	534096	4512168	29
533957	4512304	33	534100	4512149	29
533974	4512294	33	534104	4512129	32
533991	4512283	30	534109	4512110	31
534008	4512272	29	534112	4512090	30
534024	4512261	29	534117	4512070	33
534040	4512248	31	534121	4512051	35
534055	4512235	31	534130	4512033	37
534068	4512220	29	534146	4512021	33
534080	4512204	30	534166	4512022	32
534091	4512188	29			

534096	4512168	29				
534100	4512149	28				
534104	4512129	25				
534109	4512110	23				
534112	4512090	29				
534117	4512070	31				
534121	4512051	31				
534130	4512033	33				
534146	4512021	36				