

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



Ciências
ULisboa

**Alterações físico-químicas do ambiente hídrico em
consequência da contaminação de aquíferos por
hidrocarbonetos: O caso de estudo da Lagoa da Sancha**

Mestrado em Geologia Aplicada
Especialização em Hidrogeologia

Carina Filipa Carvalhosa da Glória

Projeto de investigação orientado por:
Prof.^a Doutora Maria do Rosário Carvalho
Prof.^a Doutora Maria da Conceição de Pombo Freitas

2016

Resumo

A Lagoa da Sancha localiza-se na costa SW de Portugal a cerca de 7 km a N de Sines. A água e os sedimentos desta lagoa têm características ácidas desde os anos 2000, com pH entre 2,5 e 3,5 e concentração elevada de metais, o que constitui um problema ambiental grave. Uma vez que este ambiente se encontra numa área de Reserva Natural e longe das indústrias petrolíferas não era de esperar que ocorressem estes aspetos negativos na qualidade da água.

O estudo que se apresenta teve como principal objetivo a identificação das fontes e processos contaminantes que originaram as alterações ambientais da massa de água da Lagoa da Sancha na última década e meia. Este constou da recolha de amostras de água e solo para análises químicas, inorgânicas e orgânicas, e análises isotópicas (^{18}O , ^2H , ^{13}C e ^{34}S) e os principais contaminantes encontrados foram metais e hidrocarbonetos, principalmente Aromáticos voláteis e policíclicos.

As águas estudadas têm fácies hidrogeoquímicas que variam entre cloretadas sódicas ou magnesianas e bicarbonatadas sódicas ou magnesianas na zona E da bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha, e entre bicarbonatadas cálcicas-sódico-magnesianas e cloretadas cálcicas ou na zona W.

Observa-se elevada concentração em ferro em todos os pontos amostrados na Lagoa da Sancha e em águas amostradas a W da bacia hidrográfica da lagoa. Nitratos em excesso são encontrados essencialmente nos poços e furos localizados na parte central da bacia hidrográfica (Barranco dos Bêbedos), devido à presença de numerosos campos agrícolas e de criação de gado, apontando deste modo para uma possível ocorrência de poluição agrícola. A Lagoa da Sancha possui ainda valores elevados em cloretos, estrôncio, enxofre e sulfatos.

O estudo da composição isotópica em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ mostra que todas as amostras analisadas apresentam um desvio relativamente às retas de águas meteóricas (global e de Portugal), sendo esse desvio representativo de evaporação em não-equilíbrio. A razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ obtida para a água da Lagoa indica que a maior parte do C tem origem orgânica. Assumindo valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos de zero para as rochas carbonatas, o C presente na água deverá ter contribuição de CO_2 (g) atmosférico, CO_2 (g) orgânico no solo e em menor quantidade com origem em hidrocarbonetos. O valor analisado de +12,4 ‰ para $\delta^{34}\text{S}$ pode ter origem na água do mar (sulfato oceânico dissolvido) evaporada ou na água subterrânea que está a dissolver os minerais das rochas evaporíticas presentes no leito da Lagoa da Sancha, causados pela entrada da água do mar que, em períodos de maior seca, evapora e precipita os sais.

A água da Lagoa da Sancha apresenta composição físico-química semelhante à de uma água resultante da lixiviação de sulfuretos, e num diagrama de estabilidade pH vs Eh é projetada no campo de estabilidade das águas de mina, apesar de ter uma origem diferente destas.

A montante da Lagoa da Sancha, na zona contaminada por rutura de recipientes com hidrocarbonetos (sendo estes essencialmente aromáticos voláteis (naftaleno) e policíclicos), o ambiente é anaeróbico. Com a lixiviação, os hidrocarbonetos infiltram-se no solo e durante o seu transporte pela água subterrânea são degradados progressivamente pelos microrganismos presentes. Estes microrganismos usam o Fe^{3+} presente nos hidrocarbonetos passando-o a Fe^{2+} sendo transportado até à Lagoa. Em contacto como oxigénio atmosférico o Fe(II) oxida

passando e Fe(III), precipitando sob a forma de óxidos e hidróxidos. O mesmo acontece ao S sob a forma reduzida (H_2S , HS^- ou S^{2-}) que, ao chegar à Lagoa, oxida sob a forma de sulfato, provocando a redução drástica do pH da água e mantendo as elevadas concentrações de ferro na água da lagoa. Tendo em consideração a migração de uma pluma de contaminação por hidrocarbonetos (para o interior e ao longo de um aquífero) e as zonas geoquímicas propostas por Baedecker *et al.* (1993, *in* Delin 1998), a água subterrânea que intersecta a superfície na Lagoa da Sancha e que sofre forte oxidação, encontra-se na Zona 3. É caracterizada como uma zona anóxica das águas subterrâneas contendo elevada concentração de hidrocarbonetos e metais dissolvidos, tais como manganês (Mn^{2+}), ferro (Fe^{2+}) e ainda metano (CH_4); as concentrações dos metais aumentam com o tempo de permanência do contaminante porque a sua redução e a metanogénese são as reações mais importantes na pluma anóxica.

Deste modo, enquanto a fonte de hidrocarbonetos existir no local, as condições atípicas da Lagoa da Sancha irão continuar. A fim de devolver a esta Lagoa as condições que outrora já teve, propôs-se um plano de monitorização que se fundamenta na instalação de piezómetros na área contaminada até a uma zona próxima da Lagoa, de modo a acompanhar o percurso da água subterrânea. Seria assim possível identificar a dispersão e avanço da pluma de contaminação. A monitorização da qualidade da água subterrânea nos piezómetros e da água da Lagoa deverá ter periodicidade mensal de modo a controlar o restabelecimento condições normais da Lagoa.

Palavras-chave: Águas ácidas, contaminação, hidrocarbonetos, isótopos, Lagoa Sancha

Abstract

Sancha Lagoon is located in the SW coast of Portugal, 7 km North of Sines. The water of this lagoon has acid characteristics since 2000, with pH between 2,5 and 3,5, and high concentration of metals which is a severe environmental problem. Since this environment is located in a environmental protected area and far away from the petroliferous industries, it wasn't expected such kind of negative impacts on the quality of the water.

This study had the main objective to indentify the contamination sources and processes that were in the origin of the environmental alterations of Sancha Lagoon, in the last decade and half. In this study samples of water (surface and groundwater) and soil were taken, chemical analysis of organic and inorganic species were perform, as well isotopic analysis ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$). The main contaminant compounds founded in the lagoon water were metals and hydrocarbons, especially aromatic volatile and polycyclic hydrocarbons.

The sampled water are characterized by hydrochemical facies of Na-Cl or Mg-Cl and Na-HCO₃ types in the E part of the Sancha Lagoon basin, and Ca-Na-Mg-HCO₃ in the W zone.

It's possible to observe very high concentration in iron in all the sampled waters from Sancha Lagoon and in some waters from the W zone of the basin. Nitrates in excess were found essentially on the waters located on the central part of the basin (Barranco dos Bêbedos), caused by intensive agriculture and livestock. The Sancha Lagoon is characterized also by high values of dissolved chloride, strontium and sulphate.

The $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ signature of the sampled waters shows deviation from the meteorical water line (global rain and Portugal rain), representing non-equilibrium evaporation process. The $\delta^{13}\text{C}$ of the Sancha Lagoon water indicates that the most important C source is organic. Assuming $\delta^{13}\text{C}$ close to zero for carbonated rocks, the carbon C from the water should have the contribution of the atmospheric CO₂(g), organic CO₂ (g) present on soil and eventually C from hydrocarbon. The value of +12,4‰ to the $\delta^{34}\text{S}$ can represent evaporated sea (sulphate from sea) or groundwater that dissolved evaporate minerals Sancha Lagoon bed. This minerals result from the evaporation processes during the Lagoon dry periods.

The water of the Sancha Lagoon presents, in a stability diagram Eh vs pH, a chemical composition similar to the mine waste waters, formed by sulphide leaching, despite its origin is different.

Upstream of the Sancha Lagoon, in a contaminated zone by the rupture of recipients with hydrocarbons (essentially volatile aromatics (naphthalene) and polycyclic hydrocarbon), the environment is anaerobic. The hydrocarbons are leached from the soil and infiltrates; during the transport in the saturated zone the hydrocarbon are biodegradable. This micro organisms use the Fe³⁺ present in the hydrocarbons to transform it to the Fe²⁺ that is transported to the lagoon. In contact with the atmosphere at the lagoon the Fe(II) oxidizes to Fe(III) and precipitates as solid oxides or hydroxides. The same oxidation process occurs with the S (as H₂S, HS⁻ or S²⁻) forming sulphate. The water pH decrease strongly and the iron concentration in the water lagoon still very high.

Being in account the migration of a contamination plume by hydrocarbons (to the interior and over the aquifer) and the geochemical zones proposed by Baedecker *et al.* (1993, *in* Delin 1998), the groundwater that reaches the surface at the Sancha Lagoon, and suffers

strong oxidation, can be found in the zone 3, characterized as a anoxic zone; still containing high concentration of hydrocarbons and dissolved metals, such as manganese (Mn^{2+}) iron (Fe^{2+}) and also methane (CH_4); the concentration of metals increases with the residence time of the contaminant, because its reduction and metanogenesis are the most important reactions in the anoxic plume.

While the source of hydrocarbons exist on site, atypical conditions Sancha Lagoon will continue. In order to return to this pond conditions that once have had, it was proposed a monitoring plan which is based on piezometers installation, located between the contaminated area and the lagoon, in order to follow the path of groundwater. With use of piezometers would carry would be possible to identify the dispersion and advancement of the contamination plume. Monitoring the quality of groundwater in piezometers and in the Lagoon would be monitored with monthly periodicity to control the re-establishment old the environmental conditions.

Key-words: Acidic waters, contamination, hydrocarbons, isotopes, Sancha Lagoon

Agradecimentos

À minha família... a minha grande motivação, os meus pilares, o meu porto-seguro... Por todo o apoio que sempre me deram, pelo incentivo em todos os desafios, pela liberdade, pela confiança, pelos valores, pelo crescimento... o meu maior OBRIGADA.

Ao amor mais verdadeiro que alguma vez senti, a minha metade, à MELHOR irmã que podia ter pedido... Sara, és e sempre serás o meu primeiro e grande amor.

À minha melhor amiga, mamã... pelo amor incondicional que me dás todos os dias, pela ajuda incansável, pela tua motivação inesgotável.

Ao meu melhor exemplo de honestidade e lealdade, papá... pela liberdade de escolha que sempre me dês-te, pelo teu apoio em qualquer etapa.

Aos melhores avós, vó Alzira e vô Carvalhosa, por todos os mimos, por todos os momentos...

Ao melhor “companheiro de vida” que poderia ter, Rafael... por estares sempre do meu lado, em qualquer situação, a qualquer hora! Pelo amor GIGANTE que me dás, por seres sempre TÃO positivo... por teres sido verdadeiramente incansável nesta fase.

Um obrigado, com muito carinho, à Professora Maria do Rosário Carvalho pela proposta em desenvolver o tema deste trabalho e por toda a sua paciência e dedicação ao longo do mesmo.

Por fim, um especial obrigado a todos os professores do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (GeoFCUL), que durante o meu percurso por este departamento permitiram o meu crescimento a vários níveis. Obrigada pelo carinho, pelo apoio e pela amizade que sempre demonstraram, nunca esquecerei...

Índice Geral

Resumo	1
Abstract	3
Agradecimentos	5
Índice Geral	6
Índice Figuras	8
Índice Tabelas	11
1. Introdução	12
2. Objetivos	14
3. Enquadramento da área em estudo	15
3.1. Enquadramento Geográfico	15
3.2. Caracterização Climática	16
3.3. Enquadramento Geológico e Geomorfológico	16
3.3.1. Litologia e Tectónica	16
3.3.2. Geomorfologia	22
3.4. Solos	23
3.5. Enquadramento Hidrogeológico	23
3.5.1. Bacia Hidrográfica e Recursos Hídricos Superficiais	23
3.5.2. Massa de Água Subterrânea	26
3.6. Estudos anteriores na Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha	28
4. Metodologia	38
5. Hidrogeoquímica	43
5.1. Características físicas e químicas em concentrações maiores	43
5.2. Hidrogeoquímica das espécies em menor concentração	48
6. Geoquímica Isotópica	55
6.1. Introdução	55
6.1.1. Isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$	55
6.1.1.1. Resultados dos isótopos estáveis de ^{18}O e ^2H	56

6.1.2. Isótopos estáveis de C – $\delta^{13}\text{C}$	58
6.1.2.1. Resultados do isótopo estável ^{13}C	59
6.1.3. Isótopos estáveis de S - $\delta^{34}\text{S}$	61
6.1.3.1. Resultados do isótopo estável de ^{34}S	62
7. Contaminação por Hidrocarbonetos	64
7.1. Transporte e Dissolução de Hidrocarbonetos	64
7.2. Hidrocarbonetos na Lagoa da Sancha	70
8. Considerações Finais e Conclusões	72
9. Trabalhos Futuros - Plano de monitorização	75
9.1 Locais a Monitorizar	75
9.2 Parâmetros e Periodicidade	76
Referências	77

Índice Figuras

Fig.1. Localização geográfica da Lagoa da Sancha.	15
Fig.2. Delimitação da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre extrato da Folha nº. 42-C (Santiago do Cacém) da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000 (Inverno <i>et al.</i> , 1993).	17
Fig.3. Corte geológico esquemático da região localizado a S da bacia hidrográfica da Sancha, entre a Ribeira dos Moinhos e Serra de Grândola (<i>in Botelho</i> , 2015).	19
Fig.4. Estruturas tectónicas ativas na área em estudo (adaptado de Manuppella, 1993 <i>in Cruces</i> , 2015).	21
Fig.5. Esboço geomorfológico da região em estudo (adaptado de Feio, 1952, <i>in Cruces</i> , 2015)	22
Fig.6. Classificação dos solos da área em estudo (<i>in APA</i> , 2016).	23
Fig.7. Bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre o mapa hipsométrico (Ferreira, 2006 <i>in Cruces</i> , 2015).	24
Fig.8. Batimetria da Lagoa da Sancha e perímetro do corpo aquoso estimado com base em campanhas de campo efetuadas por Cruces (2015).	25
Fig.9. Lagoa da Sancha em época de alguma precipitação (19 de março de 2014).	25
Fig.10. Lagoa da Sancha em época seca, sendo visíveis depósitos de óxidos de ferro no fundo da Lagoa (10 de julho de 2015).	25
Fig.11. Delimitação da zona contaminada por recipientes com hidrocarbonetos (TW3 e LS-7), (adaptado de Cruces, 2015).	26
Fig.12. Massas de Água Subterrânea e direções principais de escoamento na área em estudo (<i>in APA</i> , 2016).	26
Fig.13. Modelo Hidrogeológico esquemático em 3D para a região da ZILS (Zona Industrial e Logística de Sines), retirado de Botelho (2015).	27
Fig.14. Pormenor dos sedimentos da Lagoa, expostos em período seco (<i>in Cruces</i> 2015).	29
Fig.15. Crosta ferruginosa com sedimentos de tom negro (característico de lodos orgânicos), <i>in Cruces</i> (2015).	29
Fig.16. Fotos do sedimento do fundo da Lagoa da Sancha, em período de estiagem (agosto 2013) (A,B,C e G), recolhido e analisado por Cruces (2015) e respetivos difractogramas de RX (D, E, F, <i>in Cruces</i> , 2015).	31
Fig.17. Difractogramas de RX das amostras, nomeadamente da “película preta” recolhidas na superfície dos sedimentos de fundo lagunar, na Lagoa da Sancha (agosto de 2013), com a respetiva fotografia (<i>in Cruces</i> , 2015).	32
Fig.18. Modelação numérica 2D da piezometria do aquífero livre superior (esquerda), na área em estudo e da direção do fluxo subterrâneo, com possível trajeto de poluentes provenientes do ponto TW3 (obtido através do programa PMWIN).	35

Fig.19. Esquema de contaminação e acidificação das águas da Lagoa da Sancha (<i>in Almeida et al., 2014</i>).	36
Fig.20. Localização dos pontos de água amostrados (nascentes, poços, furos, albufeira e ribeira) na Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha e seu redor, nas campanhas de 2014 e 2015; a sua representação foi feita sobre a Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000, 42-C Santiago do Cacém.	38
Fig.21. Furo LS-1, mostrando o local da recolha da amostra de água.	39
Fig.22. Furos LS3-A e LS3-B localizados no Barranco dos Bêbedos.	39
Fig.23. Local de amostragem do furo LS3-A.	39
Fig.24. Poço LS-5, localizado a S do Barranco dos Bêbedos.	40
Fig.25. Poço onde se efetuou a recolha do ponto LS-8, localizado em Relvas Verdes.	40
Fig.26. Zona de Albufeira onde se efetuou a recolha do ponto LS-9.	40
Fig.27. Corpo aquoso da Lagoa da Sancha onde foi realizada a amostragem a (10/07/2015); é possível observar o nível de água muito baixo e uma crosta ferruginosa no topo dos sedimentos de fundo.	41
Fig.28. Potenciómetros usados na medição da temperatura, pH e condutividade elétrica, <i>in situ</i>	41
Fig.29. Representação em Diagrama de Piper das águas amostradas na Bacia Hidrográfica da Sancha, nas campanhas de 2014 e 2015.	45
Fig.30. Representação das fácies hidroquímica das águas amostradas na Bacia Hidrográfica da Sancha, nas campanhas de 2014 e 2015, através de Diagramas de Stiff. (sobre a Carta Geológica Folha 42- Santiago do Cacém).	46
Fig.31. Distribuição espacial das concentrações de ferro total analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de ferro em mg/L.	49
Fig.32. Distribuição espacial das concentrações de nitratos analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de ferro em mg/L.	50
Fig.33. Distribuição espacial das concentrações de estrôncio analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de Sr em mg/L.	51
Fig.34. Distribuição espacial das concentrações de enxofre total analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de S em mg/L.	51
Fig.35. Representação dos valores obtidos em nitratos e sulfatos, em mg/L (Campanhas 2014 e 2015).	52
Fig.36. Projeção da água da Lagoa da Sancha no Diagrama Eh versus pH de Langmuir (1997), adaptado de Cruces (2015).	54

Fig.37. Representação das razões isotópicas $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ das águas superficiais e subterrâneas da Bacia Hidrográfica da Sancha; está também representada a reta de águas meteóricas global (GMWL, Craig, 1961) e a reta de águas meteóricas de Portugal (Port, Carreira <i>et al.</i> , 2009), bem como linhas de possíveis misturas de água e/ou evaporação em não equilíbrio.	57
Fig.38. Distribuição do $\delta^{13}\text{C}$ no ecossistema em ‰. As setas indicam o fluxo de CO_2 e os seus números indicam o fracionamento que ocorre durante a transferência. COP: carbono orgânico particulado, COD: carbono orgânico dissolvido. (Peterson e Fry, 1987 <i>in</i> Pereira e Benedito, 2007).	59
Fig.39. Razão isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ em diferentes materiais de acordo com os vários autores apresentados no texto. A vermelho está representada a composição em $\delta^{13}\text{C}$ da Lagoa da Sancha; a linha a tracejado representa possíveis contribuições de C.	60
Fig.40. Gráfico esquemático da concentração de hidrocarbonetos (Naftaleno) versus $\delta^{13}\text{C}$. Localização estimada para a substância oleosa nos recipientes do local TW3 (220000 $\mu\text{g}/\text{kgms}$ – campanha de 2014 - e $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$) e água da Lagoa da Sancha no ponto LS-6 (120000 $\mu\text{g}/\text{kgms}$ – campanha de 2015 - e $\delta^{13}\text{C} = -17,3\text{‰}$).	61
Fig.41. Distribuição do $\delta^{34}\text{S}$ nos ecossistemas em ‰. (Peterson e Fry, 1987 <i>in</i> Pereira e Benedito, 2007).	62
Fig.42. Estrutura química do naftaleno e as suas estruturas de ressonância. As posições 1,4,5 e 8 indicadas na figura são chamadas posições alfa e as posições 2,3,6 e 7 são denominadas posições beta (Miranda, 2008).	65
Fig.43. Transporte de contaminantes mais leves que a água (modificado de Béraud, 1997 <i>in</i> Duarte, 2003).	65
Fig.44. Transporte de contaminantes mais pesados que a água (modificado de Béraud, 1997 <i>in</i> Duarte, 2003).	65
Fig.45. Dispersão das várias fases de uma contaminação por hidrocarbonetos (Forte <i>et al.</i> , 2007).	66
Fig.46. Zonamento geoquímico num aquífero, zona não saturada e zona saturada, ao longo de uma pluma de contaminação por hidrocarbonetos (adaptado de North oil poll, 1997, <i>in</i> USGS, 1998).	69
Fig.47. Possível localização dos piezómetros desde a zona contaminada por recipientes (lixreira delimitada esquematicamente) com hidrocarbonetos até à Lagoa da Sancha.	75

Índice Tabelas

Tabela 1. Temperaturas médias mensais e anual registadas na estação climatológica de Santiago do Cacém.	16
Tabela 2. Evapotranspiração Potencial.	16
Tabela 3. Resultados da análise em hidrocarbonetos voláteis (com ppm >0) efetuadas por um técnico da empresa HIGIDUS.	35
Tabela 4. Teor de matéria orgânica analisado para amostras de solo recolhidas na Lagoa da Sancha (Inácio <i>et al.</i> , 2014).	37
Tabela 5. Dados obtidos nas análises em hidrocarbonetos por Inácio <i>et al.</i> , (2014).	37
Tabela 6. Dados da temperatura, pH, condutividade CO2 livre, Alcalinidade e Eh dos pontos inventariados.	43
Tabela 7. Resultados analíticos da análise aniões e catiões das águas amostradas (campanhas 2014 e 2015).	44
Tabela 8. Conteúdo em carbono orgânico das águas amostradas como LS-1 e LS-6 (Lagoa). ..	45
Tabela 9. Dados obtidos nas análises de metais de várias estações amostradas (Campanhas de 2014 e 2015).	48
Tabela 10. Resultados obtidos para as razões isotópicas em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas águas superficiais e subterrâneas da bacia Hidrográfica da Sancha.	56
Tabela 11. Dados das análises de hidrocarbonetos (campanhas 2014 e 2015).	71

1. Introdução

A Lagoa da Sancha localiza-se na costa SW de Portugal a cerca de 7km a N de Sines (distrito de Setúbal). Desenvolve-se numa depressão interdunar, separada do oceano por um sistema praia/duna, mas episódios de galgamento (em eventos de temporal) podem introduzir esporadicamente água salgada no sistema. É alimentada por uma rede de drenagem, que se desenvolve numa bacia hidrográfica com 34,88 km², com linhas de água temporárias e bastante intervencionadas pelo Homem.

Segundo o Decreto Regulamentar nº 10/2000 de 22 de agosto esta Lagoa está integrada na Reserva Natural das Lagoas de Santo André e da Sancha. O interesse na proteção, conservação e gestão destas Lagoas está demonstrado pelo facto de estas zonas constarem da lista de «Zonas de proteção especial» para a avifauna nos termos da Diretiva n.º 79/409/CEE (Comunidade Económica Europeia), serem designadas como «zonas húmidas de importância internacional» pela Convenção de Ramsar e estarem incluídas num sítio candidato a integração na Rede Natura 2000, constante da 1.ª fase da lista nacional de sítios, aprovada pela Resolução do Conselho de Ministros n.º 142/97, de 28 de agosto. A área em causa identifica-se com os pressupostos inerentes à classificação como reserva natural, previstos no artigo 6.º do Decreto-Lei n.º 19/93, de 23 de janeiro, designadamente a proteção de habitats, da fauna e da flora, conduzindo à implementação de medidas que assegurem a manutenção das condições naturais indispensáveis à estabilidade ou à sobrevivência de espécies, grupos de espécies, comunidades bióticas ou aspetos físicos do ambiente que dependam da intervenção do homem para a sua continuidade. Mas atualmente a área de Reserva encontra-se sujeita a múltiplos fatores de pressão sobre o meio natural, sob a forma da emissão de efluentes, caça, pesca, turismo e construção, que impõem medidas de conservação adequadas.

A água e os sedimentos da Lagoa têm características ácidas desde os anos 2000, com pH entre 2,5 e 3,5 e concentração elevada de metais, o que constitui um problema ambiental grave (Cruces, 2015).

A alteração das características químicas da água da Lagoa da Sancha pode ter origem natural ou antrópica. A evolução natural do sistema lagunar com a invasão periódica da água do mar, a alternância de períodos húmidos e secos, a ocorrência de vegetação que favorece a alteração de ambientes oxidantes a redutores, poderia induzir a alterações drásticas do corpo lagunar. Todavia, em 2013, durante a realização de trabalhos de campo de uma equipa do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa, foram encontrados recipientes metálicos degradados, enterrados numa depressão preenchida por uma lixeira, e localizada na bacia hidrográfica da Lagoa. Esta descoberta levantou a suspeita da origem das alterações químicas da Lagoa da Sancha estarem relacionadas com contaminação antrópica. Os recipientes continham um material viscoso com aspeto e cheiro de hidrocarbonetos (possivelmente naftas ou crude).

A região de Sines é polo de várias indústrias petrolíferas e conhecida pela ocorrência de contaminações com origem em efluentes, derrames e acumulação de resíduos com origem nestas indústrias. Alguns trabalhos de descontaminação de águas e solos ocorreram já em algumas áreas. Segundo os Planos de Gestão de Recursos Hídricos na Agência Portuguesa do Ambiente foi atribuído à Massa de Água Subterrânea de Sines/Zona Sul (RH6) o estado químico medíocre devido a problemas de qualidade relacionados com os compostos orgânicos derivados de petróleo, associados à pressão exercida pela ocupação industrial que se localiza

há vários anos sobre a sua área de recarga. (Em consulta pública:

http://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Água/PlaneamentoGestao/PGRH_ParticipacaoPublica/PGRH_2/PTRH6/PGRH6_Parte5_AnexoIII.pdf).

Encontrando-se a Lagoa da Sancha numa zona de Reserva Natural e longe das indústrias petrolíferas não era de esperar que ocorressem os aspetos negativos acima descritos na qualidade da água.

2. Objetivos

Com a suspeição de ocorrência de contaminações por hidrocarbonetos na bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha, o estudo aqui apresentado tem como objetivo fundamental a identificação das fontes e processos contaminantes que originaram as alterações ambientais da massa de água da Lagoa da Sancha na última década e meia.

Como objetivos parciais estão a identificação dos contaminantes químicos, inorgânicos e orgânicos, responsáveis por essas alterações na água da Lagoa, bem como os processos hidrogeoquímicos associados.

De modo a cumprir o objetivo proposto foi efetuado um estudo aprofundado na área correspondente à bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha e sobre o transporte, dissolução e degradação de hidrocarbonetos.

3. Enquadramento da área em estudo

3.1 Enquadramento Geográfico

A Lagoa da Sancha situa-se no litoral SW alentejano, a cerca de 7km a N de Sines (distrito de Setúbal), (Fig.1) e partilha o ecossistema da Lagoa de Santo André, ambas inseridas na Reserva Natural das Lagoas de Santo André e Sancha. É uma Lagoa costeira que apresenta uma área molhada de 0,12 km² (Freitas *et al.*, 2014) inserida no sistema dunar de Troia-Sines, com coordenadas: Latitude: 38°06'46.99 N e Longitude: 8°47'49.34 W (WGS 84).



Fig.1. Localização geográfica da Lagoa da Sancha.

3.2 Caracterização Climática

A região de Sines, onde se insere a Lagoa da Sancha, é caracterizada por precipitação média anual de 503,1 mm (Lavaredas e Silva, s/a); estação climatológica de Sines e temperatura média anual entre 10,2 °C (jan) e 21,2 °C (ago), (Reis e Gonçalves, 1987, *in* Lavaredas e Silva, s/a). Na zona montanhosa da bacia hidrográfica, entre Santiago do Cacém e Grândola, registam-se valores de precipitação superiores a 800 mm (Inverno *et al.*, 1993). Em ambas as zonas a precipitação distribui-se por cerca de 20 dias, com intensidade superior a 10 mm. Os valores médios mensais e anuais da precipitação e da temperatura do ar para a estação de Santiago do Cacém estão expostos na Tabela 1 (Reis e Gonçalves, 1987, *in* Lavaredas e Silva, s/a).

Tabela 1- Temperaturas médias mensais e anual registadas na estação climatológica de Santiago do Cacém.

jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	Ano
10,2	11,0	12,8	14,6	16,5	19,4	20,8	21,2	20,4	17,7	13,8	10,8	15,8

A evapotranspiração potencial (EVP) corresponde à perda máxima de água por um solo com uma cobertura vegetal verde, uniforme e amplamente abastecida de água. Os valores de evapotranspiração potencial para a estação climatológica calculados por Mendes e Bettencourt (1980, *in* Lavaredas e Silva, s/a) variam entre 25,3 mm (jan) e 115,3 mm (jul), (calculada pelo método de Thornthwaite). Os valores mensais estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2 - Evapotranspiração potencial.

jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	Ano
25,3	27,9	42,9	56,7	77,8	100,7	115,3	111,0	92,8	69,5	40,0	26,9	786,7

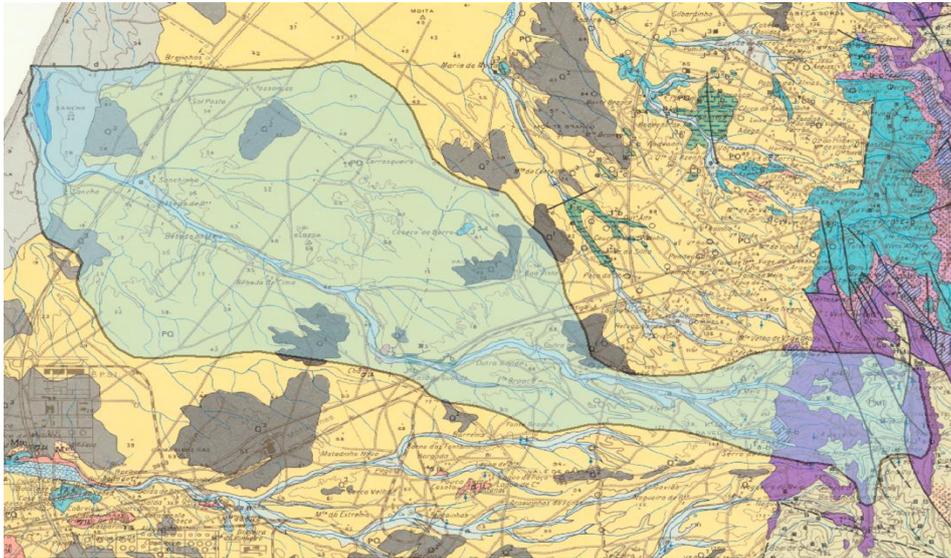
A evapotranspiração real e o escoamento global seguem a mesma tendência de distribuição espacial, cifrando-se os seus valores entre 500/450 mm e os 300/100 mm, respetivamente (Inverno C, 1993).

3.3 Enquadramento Geológico e Geomorfológico

3.3.1 Litologia e Tectónica

A Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha desenvolve-se sobre terrenos do Paleozóico à atualidade. O seu enquadramento litológico e tectónico foi efetuado com base na Notícia Explicativa da Folha nº. 42-C (Santiago do Cacém) da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000 (Inverno *et al.*, 1993), estando representada na Fig. 2. A Fig. 3 apresenta um corte

geológico esquemático da região localizado a S da bacia hidrográfica da Sancha, entre a Ribeira dos Moinhos e Serra de Grândola (*in* Botelho, 2015).



Legenda:

- Holocénico
 - Aluviões
 - Areias de dunas (Ad), dunas (d) e areias de praia (A)
- Plistocénico: Cascalheiras e areis de antigas praias e terraços
 - Nível de praias e de terraços de 15-20m
 - Nível de praias e de terraços de 30-40m
 - Nível de praias e de terraços de 60-70m
 - Nível de praias e de terraços de 90-100m
 - Tufos calcários
- Plio-Plistocénico
 - Cascalheiras e areias dos planaltos (PQ) / Areias com seixos da planície litoral (PQ)
- Kimeridgiano-Oxfordiano médio
 - Calcários, margas e conglomerados de Deixa-o-Resto
- Caloviano-Batoniano
 - Calcários do Rodeado (J^{2b}), Calcários do Monte Branco (J^{2c})
- Hetangiano-Retiano
 - “Dolomitos em plaquetas” e complexo pelítico-carbonatado evaporítico de Silves
- Triássico superior
 - Arenitos de Silves
- Namuriano A
 - Formação de Mira: xistos, siltitos e grauvaques finos em leitos centimétricos; intercalação de grauvaques grosseiros em bancadas decimétricas e xistos.
- Rochas filonianas
 - Traquitos e microsienito

Fig. 2 - Delimitação da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre extrato da Folha nº. 42-C (Santiago do Cacém) da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000 (Inverno *et al.*, 1993).

Formações do Paleozóico

A Formação de Mira (HMi) é a principal formação representante do Paleozóico, sendo datada do topo do Viséano superior – Namuriano A. É uma formação turbidítica do tipo flysch, com predominância de grauvaques finos e siltosos cinzentos-esverdeados em leitos delgados milimétricos a centimétricos, e xistos carbonosos.

Formações do Mesozóico

- Triásico superior:

Os Arenitos de Silves (T) assentam em discordância angular sobre o grupo do Flysch do Baixo Alentejo. Esta formação contém arenitos vermelhos, conglomerados e pelitos subordinados. Os conglomerados são poligénicos, tendo clastos de quartzo (predominantes), quartzito, grauvaque e xisto, com diâmetros inferiores a 15 cm; a matriz é composta por argila, óxidos de ferro e ocasionalmente por carbonato.

- Hetangiano-Retiano:

Complexo pelítico-carbonatado evaporítico de Silves (J¹ab): formado na sua maioria, por pelitos e arenitos subordinados, apresentando ocasionais intercalações mais carbonatadas constituídas por margas dolomíticas. Existem evaporitos, embora não se evidenciem depósitos importantes.

Dolomitos em Plaquetas: dolomitos siltosos com intercalações de pelitos, com teor em quartzo muito variável. A dolomite atinge valores de MgO de ordem dos 21% e comporta-se como cimento do material clástico.

- Jurássico:

Calcários do Rodeado (J²b) do Caloviano-Batoniano: Calcários calciclásticos, oolíticos e microcristalinos, com alguns dolomitos geralmente cavernosos, em intercalações descontínuas. Algumas intercalações margosas e calco-margosas.

Calcários, margas e conglomerados de Deixa-o-Resto (J3-4) do Oxfordiano-Kimeridgiano: esta formação apresenta-se em afloramentos descontínuos orientados NE-SW. Esta unidade é composta por conglomerados poligénicos com intercalações margosas e calcárias; calcários biomicríticos fortemente fossilíferos; calcários argilosos com intercalações de margas com amonites; calcários argilosos com passagens bioclásticas, alternando com margas cinzentas escuras que podem ser bastante espessas.

-Miocénico:

Níveis marinhos do litoral: aflora a NE de Sines, em Abóbada e em Monte Feio, na margem norte da Ribeira de Moinhos. É constituído por biocalcarenitos e arenitos finos, esbranquiçados, às vezes ricos de moluscos. Em Abóbada assentam sobre o Jurássico. Depósitos semelhantes são conhecidos em sondagens (Monte dos Breijinho, extremo NW da carta, entre -63 e -98,80 m; Monte da Sancha, SE da Lagoa de St^o André, entre -30 e -68,80 m).

Cenozóico

- Plio-Plistocénico:

Areias com seixos da planície litoral (PQ): depósitos marinhos e continentais constituídos por areias alaranjadas e avermelhadas com pequenos seixos de quartzo, lascas de xisto e fragmentos de arenitos avermelhados do Triásico. Por vezes ocorrem grandes calhaus rolados de quartzo e, localmente, argilitos, concreções carbonatadas e pisólitos ferruginosos.

- Plistocénico:

O Plistocénico é constituído por dunas consolidadas e cascalheiras, antigas praias e terraços.

- Níveis de praias de 90 – 100m (Q¹): cascalheiras de seixos mal rolados.
- Níveis de praias de 60 – 70m (Q²): areias com seixos geralmente bem rolados.
- Níveis de praias de 30 – 40m (Q³): areias grosseiras com pequenos seixos.

-Holocénico:

d- Dunas: encontram-se ao longo do litoral, formadas por areias com diâmetro médio entre 0,4mm e 0,6mm, sendo moderadamente calibradas.

a- Aluviões: encontram-se ao longo dos vales das linhas de água, com orientação predominante E-W, e são constituídas por areias com seixos e por lodos.

A- Areias: acompanham o litoral e constituem o substrato da Lagoa da Sancha.

-Rochas filonianas:

Traquitos e microsienitos (t): estas rochas ocorrem associados aos filões basálticos na parte N do maciço de Sines. A sua composição mineralógica inclui ortose e albite, biotite, piroxena (pequena quantidade), óxidos de ferro, anfíbola castanha (rara), quartzo em pequenos grãos, esfena e apatite como acessórios, clorite, calcite e epidoto como minerais secundários.

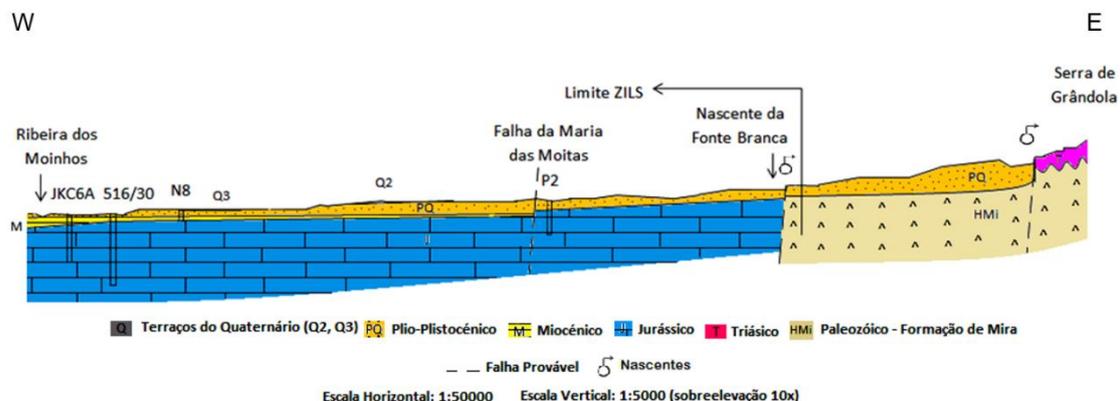


Fig.3. Corte geológico esquemático da região localizado a S da bacia hidrográfica da Sancha, entre a Ribeira dos Moinhos e Serra de Grândola (*in* Botelho, 2015).

A região onde se insere a Lagoa da Sancha foi afetada por duas fases tectónicas principais:

1. Tectónica associada à Orogenia Hercínia (final Paleozoico), que resulta em quatro fases de deformação, F_1 , F_2 , F_3 e F_4 (Inverno *et al.*, 1993).

A primeira fase de deformação, F_1 , gerou dobras cilíndricas com eixos sub-horizontais orientados NW-SE e estiramento segundo a direção cinemática α . Estas dobras F_1 são assimétricas com vergência para SW. São em geral de amplitude relativamente pequena. O esforço desta fase F_1 levou à formação de cavalgamentos para sudoeste que ocorrem a NE e E de Santiago do Cacém.

A fase de deformação F_2 afetou os níveis estruturais mais profundos e traduziu-se pela formação de dobras quase homoaxiais com as de F_1 , mas com eixos ligeiramente mais rodados para NNW, com inclinações suaves para esse sector. Nos níveis estruturais mais altos esta fase F_2 apenas originou alguns cisalhamentos, predominantemente esquerdos e em menor escala direitos, de orientação WNW-ESSE a NNW-SSE.

As duas fases de deformação seguintes, F_3 e F_4 , são tardi-hercínicas, de idade estefaniana a pérmica (Ribeiro, 1979 *in* Ferreira 2006). Durante as fases de deformação F_3 e F_4 as direções da compressão δ_3 eram de N-S e E-W, respetivamente. Tais compressões deram origem a dobras *kink* com planos *kink* S_3 e S_4 , subverticais, de orientação E-W e N-S, respetivamente, e com eixos subverticais ou sub-horizontais.

2. Tectónica Meso-Cenozóica, associada à abertura do Oceano Atlântico e rotação da Península Ibérica, com instalação dos complexos vulcânicos ígneos de pequena profundidade de Sintra, Sines e Monchique, assim como à atividade vulcânica do final do Cretácico e Orogenia Alpina.

Segundo Ribeiro *et al.*, 1979, *in* Ferreira, 2006, a geologia da Península Ibérica no Mesozoico iniciou-se com a instalação de uma margem continental S-W, resultante da abertura do Atlântico e da Mesogeia. Ao longo da abertura do Atlântico, instalou-se uma bacia intra-cratónica, por ação de forças distensivas e do rejogo das falhas herdadas ao longo do Hercínio. De forma alongada e de direção NE-SW, provocou a instalação de um fosso tectónico na zona de Santiago do Cacém, controlado por sucessivos basculamentos dos blocos para W, em direção ao centro da bacia, condicionando a subsidência e a sedimentação.

A orogenia Alpina resulta da colisão das placas Africana e Euroasiática, inicialmente por compressão. Na área que engloba a Lagoa da Sancha importa referir as falhas consideradas ativas (Cabral, 1995, *in* Ferreira, 2006):

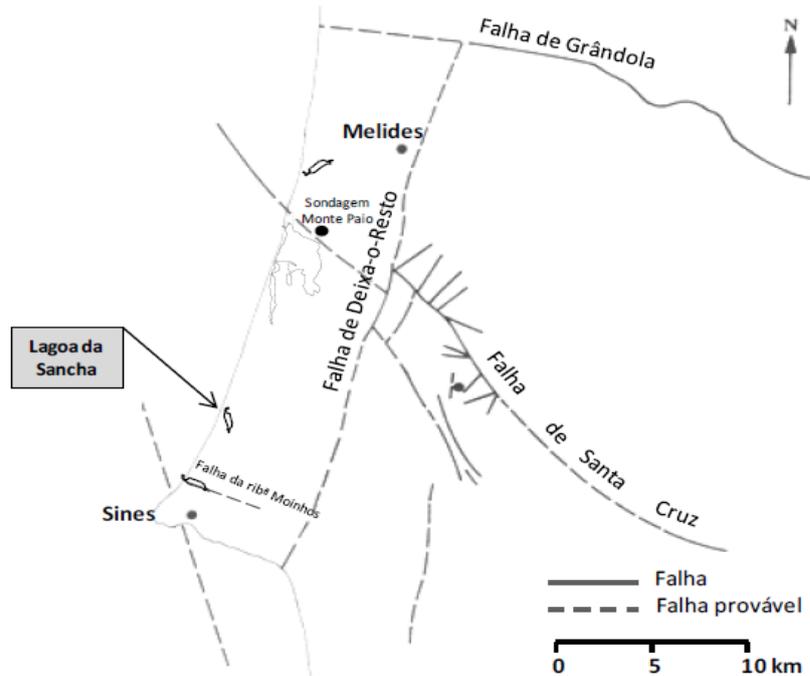


Fig.4. Estruturas tectónicas ativas na área em estudo (adaptado de Manuppella, 1993 *in* Cruces, 2015).

- Falha de Deixa-o-Resto: Segundo Ribeiro *et al.* (1993, *in* Ferreira, 2006), é um acidente com direção geral NNE-SSW, que sofreu um abatimento contínuo do bloco W; este abatimento permitiu a deposição de mais de 1000m de sedimentos, desnivelando o soco hercínio em mais de 1200m e as formações cenozóicas em cerca de 100 a 150m; esta estrutura tectónica apresenta movimentação de rotura superficial, com abatimento do bloco W, com registo de movimentação pós-pleistocénica com separação vertical mínima de 25m e máxima de 85m, podendo ser correlativa da falha de Ribeira dos Moinhos (Pleistocénico inferior).
- Falha de Grândola: desligamento esquerdo tardi-hercínico (Ribeiro *et al.*, 1984, *in* Ferreira, 2006) com reativação posterior, evidenciando ocorrência de movimento no Cenozóico, com subida do bloco meridional (Cabral, 1995, *in* Ferreira, 2006). A atividade neotectónica desta estrutura levou ao levantamento da Serra de Grândola.
- Falha de Santa Cruz: com uma direção geral NW-SE, estende-se por cerca de 17km, entre o litoral e Santiago do Cacém, com movimentação pilo-quaternária do tipo inverso, com separação vertical mínima de 50m e máxima de 70m. (Ribeiro *et al.*, 1993, *in* Ferreira, 2006).
- Falha da Ribeira dos Moinhos: com orientação NW-SE, inclinando para norte, ao longo de 6,5km de área emersa (Ribeiro *et al.*, 1993, *in* Ferreira, 2006), pondo em contacto rochas de cobertura Mesozóica e do Maciço de Sines, com depósitos Neogénicos e Quarternários.

3.3.2 Geomorfologia

A Lagoa da Sancha e respetiva bacia hidrográfica estão enquadradas numa área composta por duas unidades geomorfológicas (Feio, 1984, *in* Cruces, 2015; Fig. 5):

- A E, as Serras Litorais
- A W, a Planície Litoral

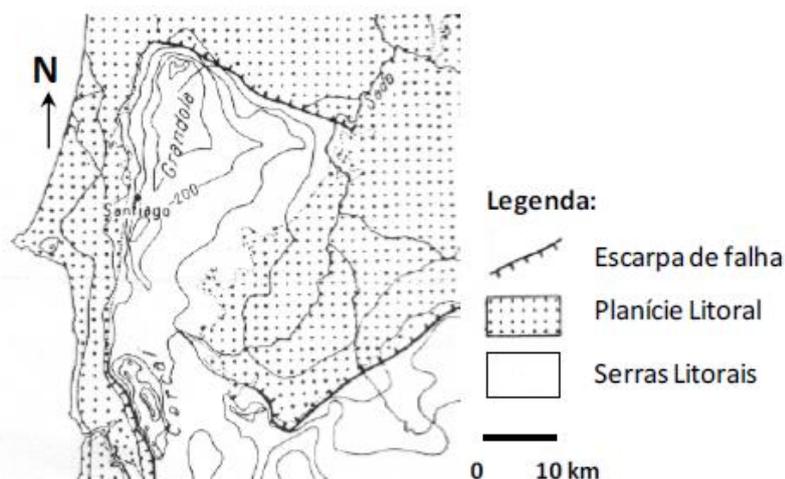


Fig.5. Esboço geomorfológico da região em estudo (adaptado de Feio, 1952, *in* Cruces, 2015).

A unidade Serras Litorais é constituída pela Serra de Grândola, que se apresenta alinhada com a Serra do Cercal; está limitada a E pelos depósitos terciários da bacia do Sado e margina os sedimentos Plio-Quarternários da Planície Litoral.

Os relevos formados pela Serra de Grândola e pela Serra do Cercal constituem uma barreira física à progressão do escoamento superficial, fazendo com que as linhas de água a W drenem para o mar e, as que se situam a E formam afluentes do Sado (Ferreira, 2006). Os vales são mais encaixados na zona das serras Paleozóicas e no Mesozóico, junto a Santiago do Cacém, do que na bacia do Sado e na Planície Litoral (Terciário e Quarternário), (Inverno, 1993).

A Lagoa da Sancha esta inserida no Arco Litoral Tróia-Sines, com a forma de um arco côncavo, alongado NW-SE no sector setentrional (restinga de Tróia), N-S no sector central (entre Carvalhal e Lagoa de Melides) e NE-SW no sector meridional (desde Melides ate ao Cabo de Sines), segundo Gomes (1992, *in* Ferreira 2006). Este arco litoral é limitado a E por um cordão dunar com diferentes morfologias, que é interrompido pelas arribas (Gomes, 1992, *in* Ferreira, 2006).

3.4 Solos

Na zona W da bacia hidrográfica a maioria dos solos são do tipo podzol, enquanto na zona mais a E estão presentes alguns litossolos. Entre estes, ocorrem regossolos e solos mediterrâneos vermelhos ou amarelos (Fig. 6).



Fig.6. Classificação dos solos da área em estudo (in APA, 2016).

3.5 Enquadramento Hidrogeológico

3.5.1 Bacia Hidrográfica e Recursos Hídricos Superficiais

A Lagoa da Sancha é alimentada por uma rede de drenagem, que se desenvolve numa bacia hidrográfica com 34,80 km² de forma sub-losangular, alongada para SE (como se pode observar na Fig.2 e Fig.7). É constituída por três sub-bacias, correspondendo a principal ao curso de água Barranco dos Bêbedos, que a montante se divide em duas linhas de água - a de Barrancos do Seiceiro e da Velha. Estas linhas de água são temporárias, estando secas grande parte do ano e apresentam-se bastante intervencionadas pelo Homem, existindo uma barragem que as represa.

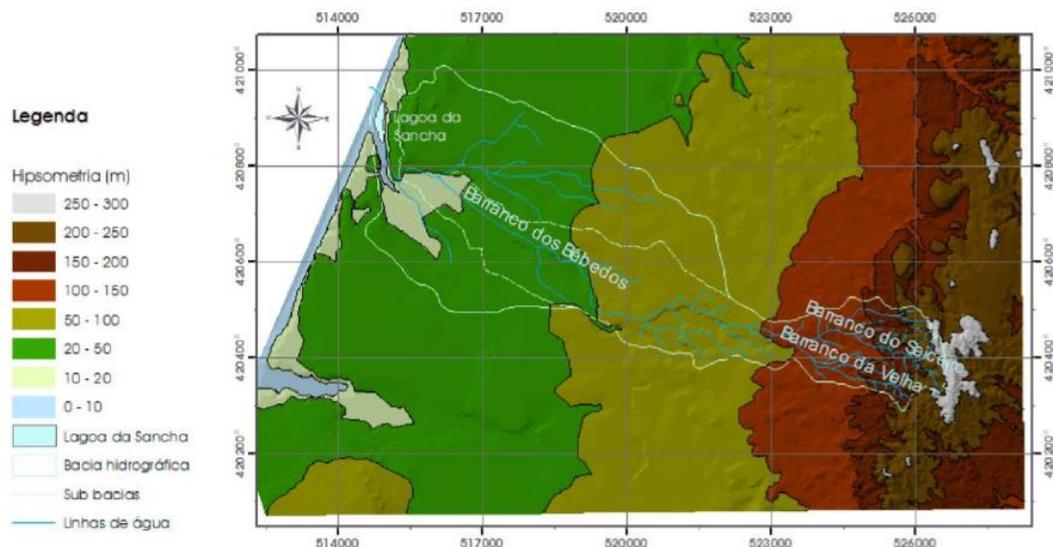


Fig.7. Bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre o mapa hipsométrico (Ferreira, 2006 *in* Cruces, 2015).

A rede hidrográfica apresenta um padrão dendrítico, com orientação NW-SE, infletindo para N mais a jusante, onde todas as linhas se encontram e desembocam na Lagoa da Sancha. A bacia em estudo está inserida na Massa de Água de Sines, que integra as bacias hidrográficas dos rios Sado e Mira e as bacias hidrográficas das ribeiras de costa, incluindo as respetivas águas subterrâneas e águas costeiras adjacentes.

Segundo Cruces (2015) a Lagoa da Sancha é uma zona húmida com forma elipsoidal alongada N-S, instalada numa depressão interdunar, apresentando uma área molhada de 0,12 km², tendo um comprimento de 87,6m e uma largura máxima de 20m. Esta Lagoa confina a S com a bacia da Ribeira de Moinhos, a E com a do Sado, a N com a da Lagoa de Santo André e com uma área do Complexo Dunar Antigo onde se inserem os Poços do Barbaroxa. O plano de água varia sazonalmente com a precipitação, temperatura e posição do nível freático. A profundidade da coluna de água é, em média de 1m, mas nos meses de verão pode desaparecer na totalidade expondo o fundo. A profundidade do corpo aquoso varia entre 0 e 0,5m, e que no Inverno varia entre 0,5 e 1,5m (Cruces, 2015).

Esta Lagoa está separada do oceano, mas durante as épocas de temporal, com ondas de maior altura, pode ocorrer entrada de água por galgamento oceânico do cordão dunar frontal, através de dois corredores de galgamento existentes, constituindo outra fonte adicional para o hidrossoma deste interdunar.

Deste modo, as características físico-químicas do corpo aquoso devem refletir a mistura destas contribuições, controladas principalmente por fatores climáticos: a precipitação que promove a diminuição da salinidade/conductividade, enquanto a evaporação e os galgamentos oceânicos atuam no sentido de incrementar estes parâmetros. Embora a espessura da coluna de água se revele aqui mais importante, e a área inundada que não apresenta vegetação tenha cerca de 0,12 km², mesmo com as variações sazonais típicas, existem evidências incontestáveis de que o fundo desta Lagoa já sofreu episódios importantes e prolongados de exposição (Cruces, 2015).

Na Fig.8 está representada a batimetria da Lagoa e o perímetro do corpo aquoso estimado por Cruces (2015). As Figs. 9 e 10 mostram o corpo aquoso em datas e com volumes distintos.

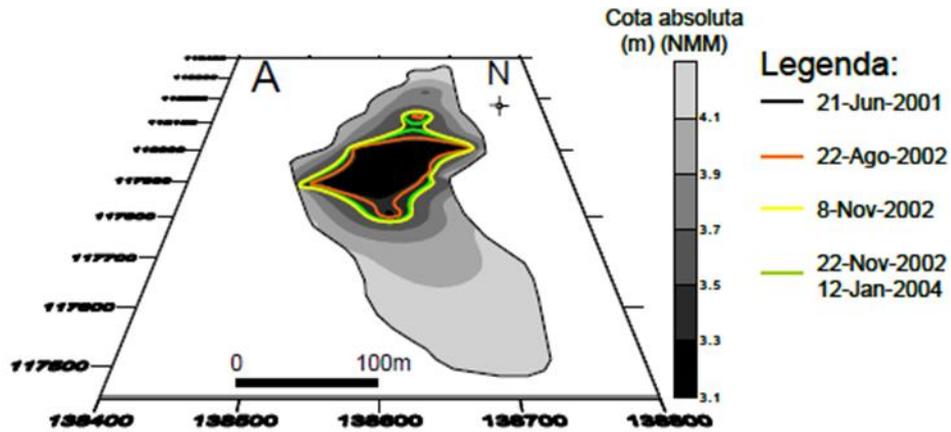


Fig.8. Batimetria da Lagoa da Sancha e perímetro do corpo aquoso estimado com base em campanhas de campo efetuadas por Cruces (2015).



Fig.9. Lagoa da Sancha em época de alguma precipitação (19 de março de 2014).



Fig.10. Lagoa da Sancha em época seca, sendo visíveis depósitos de óxidos de ferro no fundo da Lagoa (10 de julho de 2015).

Nesta bacia, a montante da Lagoa da Sancha, existe uma depressão preenchida por lixo (Fig.11), onde se encontram recipientes degradados com hidrocarbonetos e dos quais se pensa constituírem a fonte de contaminação da água da Lagoa da Sancha.



Fig.11. Delimitação da zona contaminada por recipientes com hidrocarbonetos (TW3 e LS-7), (adaptado de Cruces, 2015).

3.5.2. Massa de Água Subterrânea

A zona em estudo está englobada no Sistema Aquífero/Massa de Água Subterrânea Sines (Fig. 12).

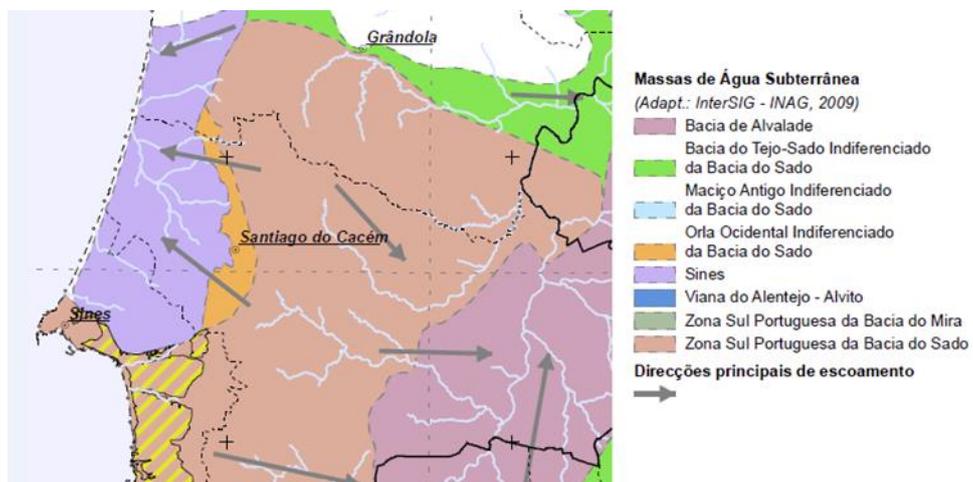


Fig.12. Massas de Água Subterrânea e direções principais de escoamento na área em estudo (in APA, 2016).

Segundo Botelho (2015), o Sistema Aquífero Sines é composto por um aquífero superficial multicamada do Mio-Pliocénico e outro subjacente, desenvolvido nos depósitos carbonatados do Jurássico. Os aquíferos encontram-se separados por camadas argilosas e margosas, em grande parte da sua extensão.

O aquífero superior é do tipo poroso com comportamento livre a confinado, consoante a existência e extensão de níveis argilosos, pouco produtivo, com caudal de exploração variável entre 5 a 10 L/s, e alimentado por infiltração direta (Lobo, 2008 *in* Botelho, 2015). Possui permeabilidade horizontal elevada, mas variável, dependendo da percentagem de argila e das interligações entre as camadas mais permeáveis (Chambel e Monteiro, 2007 *in* Botelho, 2015). Em certos locais, este aquífero, comporta-se como um aquífero multicamada heterogéneo e anisótropo (Inverno *et al.*, 1993, *in* Botelho, 2015), podendo ser considerado com comportamento tendencialmente livre.

O aquífero profundo, confinado, é mais produtivo, permitindo caudais de exploração de 125 L/s (Botelho, 2015). No entanto, devido à litologia carbonatada e ao modelo de escoamento, a probabilidade de ocorrência de insucessos na realização dos furos é grande (Chambel *et al.*, 2010, *in* Botelho 2015). Neste aquífero ocorre artesianismo repuxante e a recarga processa-se na área de afloramento das camadas do Jurássico e através de drenância vertical dos níveis sobrejacentes. A direção e sentido do escoamento ocorrem na perpendicular à linha de costa e com destino ao oceano, seguindo a orientação e inclinação das camadas. Veja-se modelo conceptual esquemático da Fig. 13.

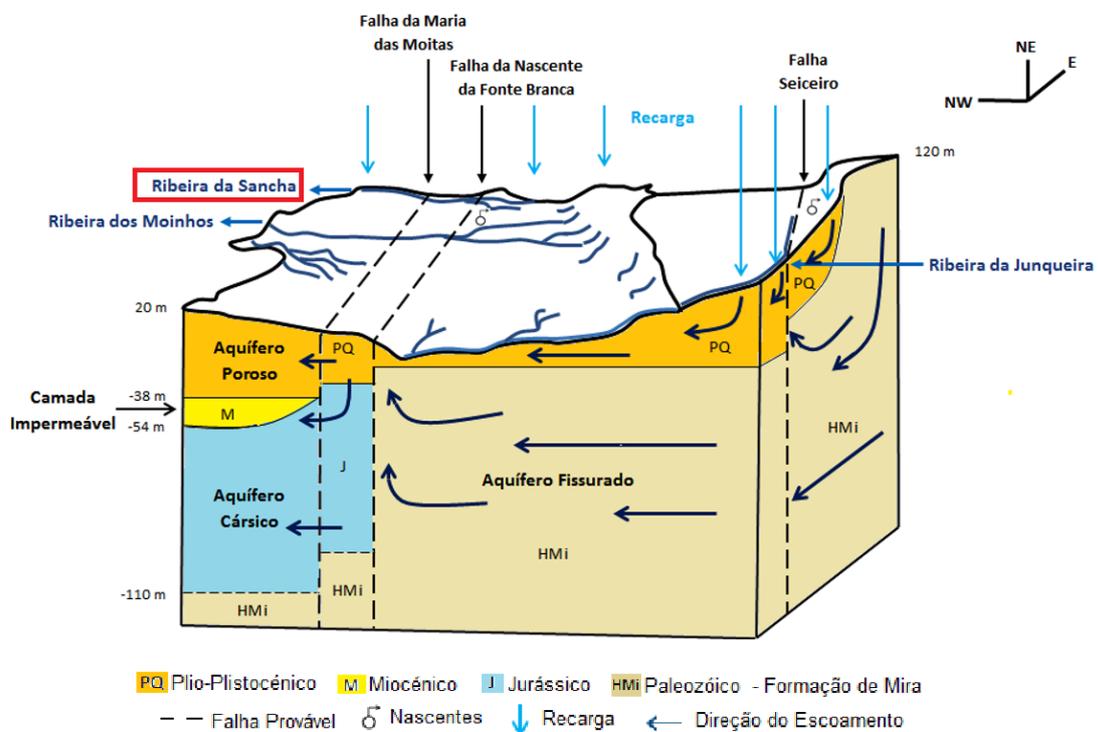


Fig.13. Modelo Hidrogeológico esquemático em 3D para a região da ZILS (Zona Industrial e Logística de Sines), retirado de Botelho (2015).

O Sistema Aquífero de Sines detém características hidrogeológicas que lhe conferem uma grande suscetibilidade à contaminação (Botelho, 2015). O aquífero superior, sendo livre e constituído por formações porosas, pode receber águas pluviais contaminadas. A conexão hidráulica com o aquífero profundo facilita a progressão da contaminação em profundidade.

O sistema está assim sujeito a pressões que se podem classificar em 4 grupos de acordo com a Agência Portuguesa do Ambiente, APA (2014, *in* Botelho, 2015): 1) pressões quantitativas pontuais ou difusas; 2) pressões quantitativas referentes às atividades de captação de água para fins diversos; 3) pressões hidromorfológicas; e 4) pressões biológicas.

As pressões pontuais resultam geralmente da lixiviação de contaminantes minerais e orgânicos de atividades industriais, de reparação naval e derivados de hidrocarbonetos. A poluição difusa relaciona-se com a atividade agrícola e pecuária. As pressões hidromorfológicas de origem antropogénica correspondem a alterações físicas nas áreas de drenagem, leitos e margens das massas de água, e modificações no regime hidrológico. As pressões biológicas relacionam-se com a pesca e a introdução de espécies exóticas (Botelho 2015).

3.6 Estudos anteriores na Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancho

Dados históricos da Lagoa mostram que até ao ano 2000 as suas características eram típicas de uma Lagoa interdunar semelhante a outras do litoral alentejano (Cruces, 2015). No final dos anos 80 o corpo aquoso caracterizava-se por água oligohalina (salinidade 2,5-5‰, excepcionalmente 12‰ – mesohalina, por galgamento ou intensa evaporação), com oxigénio dissolvido 3-12mg/L (subsaturada a saturada) e ligeiramente ácida a fracamente alcalina (pH 6,0-8,0), (Cancela e Fonseca, 1990). Efetivamente, a atual acidez que caracteriza o hidrossoma da Lagoa da Sancho, não existia nos finais da década de 80. Dois estudos atestam que os valores de pH seriam considerados “normais” para ambientes lagunares:

1. ERENA–SEARN–SNPRCN (1988) – embora não apresentem valores deste parâmetro, nas fichas de caracterização química consideram estas águas com qualidade boa no Verão e Inverno e qualidade média no Outono e Primavera, pelo que se infere a inexistência das características extremas atuais;
2. Cancela da Fonseca *et al.* (1999) – no estudo de caracterização ecológica deste sistema, com campanhas mensais entre fevereiro de 1988 e março de 1989, os autores registam valores de pH entre 6,0 (agosto) e 8,0 (setembro e outubro). Os autores asseguram (comunicação oral e fotografias da Lagoa da Sancho, contemporâneas do estudo) que não era visível a “crosta ferruginosa” que cobre atualmente os sedimentos lagunares.

Cruces (2015) desenvolveu estudos na Lagoa da Sancho que conduziram, em conjunto com outras Lagoas, a uma dissertação de Doutoramento. Cruces realizou vários trabalhos de campo (agosto de 2002, outubro de 2009 e agosto 2013) e observou variações significativas na espessura e composição do corpo aquoso da Lagoa da Sancho. De acordo com os seus registos a altura da água na Lagoa variou desde cerca de 15 cm (Verão 2002) a 90 cm observados em junho 2001. Nos períodos secos a Lagoa fica com parte do fundo exposto, principalmente no bordo W, mostrando sedimentos de coloração alaranjada, formando uma crosta ferruginosa.



Fig.14. Pormenor dos sedimentos da Lagoa, expostos em período seco (*in* Cruces 2015).

A coloração alaranjada resulta da presença de uma fina (cerca de 2-3 mm) crosta de óxidos de Fe, por baixo da qual os sedimentos apresentam o tom negro característico de lodos orgânicos lagunares. Esta crosta ferruginosa, embora fina, era suficientemente endurecida para suportar o peso de uma pessoa impedindo o seu afundamento no lodo.



Fig.15. Crosta ferruginosa com sedimentos de tom negro (característico de lodos orgânicos), *in* Cruces (2015).

Cruces (2015) no estudo das características químicas do hidrossoma da Lagoa da Sancha encontrou uma água rica em cloretos e em sulfatos, comparativamente com a água da precipitação atmosférica recolhida na Estação Meteorológica do Monte Velho, registando-se teores 4 e 30 vezes superiores, respetivamente.

Tendo em conta os valores de condutividade e da razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ registados nas águas da Lagoa da Sancha, na precipitação da região e nas águas atlânticas, Cruces (2015) verificou que as águas da Lagoa da Sancha se destacam das restantes Lagoas, sendo o principal destaque o elevado teor em SO_4^{2-} (razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} < 3$). Para esta autora, o excesso de cloretos deve ter a sua origem numa maior influência do sistema marinho que os adiciona através da entrada de água por galgamento da barreira em períodos de temporal. Se os sulfatos refletissem apenas a

mesma origem marinha a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ seria mais elevada, mais próxima da marinha. Deste modo, o excesso de sulfatos deve resultar da oxidação de sulfuretos anteriormente estáveis nos sedimentos em ambiente redutor.

Usando o software PHREEQC, Cruces (2015) fez uma modelação geoquímica e confirmou que, para além da água de precipitação e da água marinha, uma terceira fonte estará a contribuir para a concentração de SO_4^{2-} no hidrossoma. De acordo com a mesma autora, a oxidação de pirite autigénica nos sedimentos do fundo lagoa, com oxidação simultânea de óxidos de ferro (goetite) justificavam a concentração de sulfatos na água e a redução do pH.

Não se conhece na região outro ambiente com hidrossoma superficial hiperácido como na Lagoa da Sancha. No entanto, na notícia explicativa da Carta Geológica de Santiago do Cacém (Folha 42-C), (Inverno, 1993) refere a ocorrência de poços (furos) ou fontes que apresentam água não potável, ácida e fortemente férrea, localizados nas imediações de Abela: montes Retirada e Tojeira, próximo da barragem da Quinta da Corona, junto aos montes Mata Lobos, Matinha, Alcarial e Monte das Oliveiras de Cima. Embora saliente a ocorrência destas águas associada à Formação de Mira (Formação Paleozóica existente no substrato da bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha), mas em alguns casos próximas do contacto com a Formação de Mértola, o autor estranha o carácter ácido e férreo destas águas, pois não se conhece na região pirite detrítica ou em nódulos. No entanto, sugere uma possível relação com a existência de corpos de sulfuretos maciços em profundidade.

Cruces (2015) recolheu várias amostras do sedimento do fundo da Lagoa (numa altura em que o hidrossoma se reduziu a cerca de 20 cm de espessura, ficaram visíveis grandes polígonos de dessecação cobertos por uma crosta ferruginosa). As amostras exibiram elevado teor em matéria orgânica, quartzo, alguns filossilicatos (moscovites, ilites, caulinites, vermiculites), óxidos de Fe (goetite), halogenetos (halite) e várias formas de sulfatos (gesso, jarosite, melanterite, Schwertmanite, Szmolnoquite), que atestam o enriquecimento em enxofre deste sistema. Os sedimentos revelaram-se muito enriquecidos em Goetite e Jarosite correspondendo a cerca de 1/3 e 1/4 da abundância do Quartzo, respetivamente. O aparecimento de melanterite (sulfato de Fe), que pode desidratar para Szmolnoquite, são sulfatos secundários que podem aparecer associados a drenagem ácida mineira, em ambientes enriquecidos em metais pesados em ambientes superficiais ácidos.

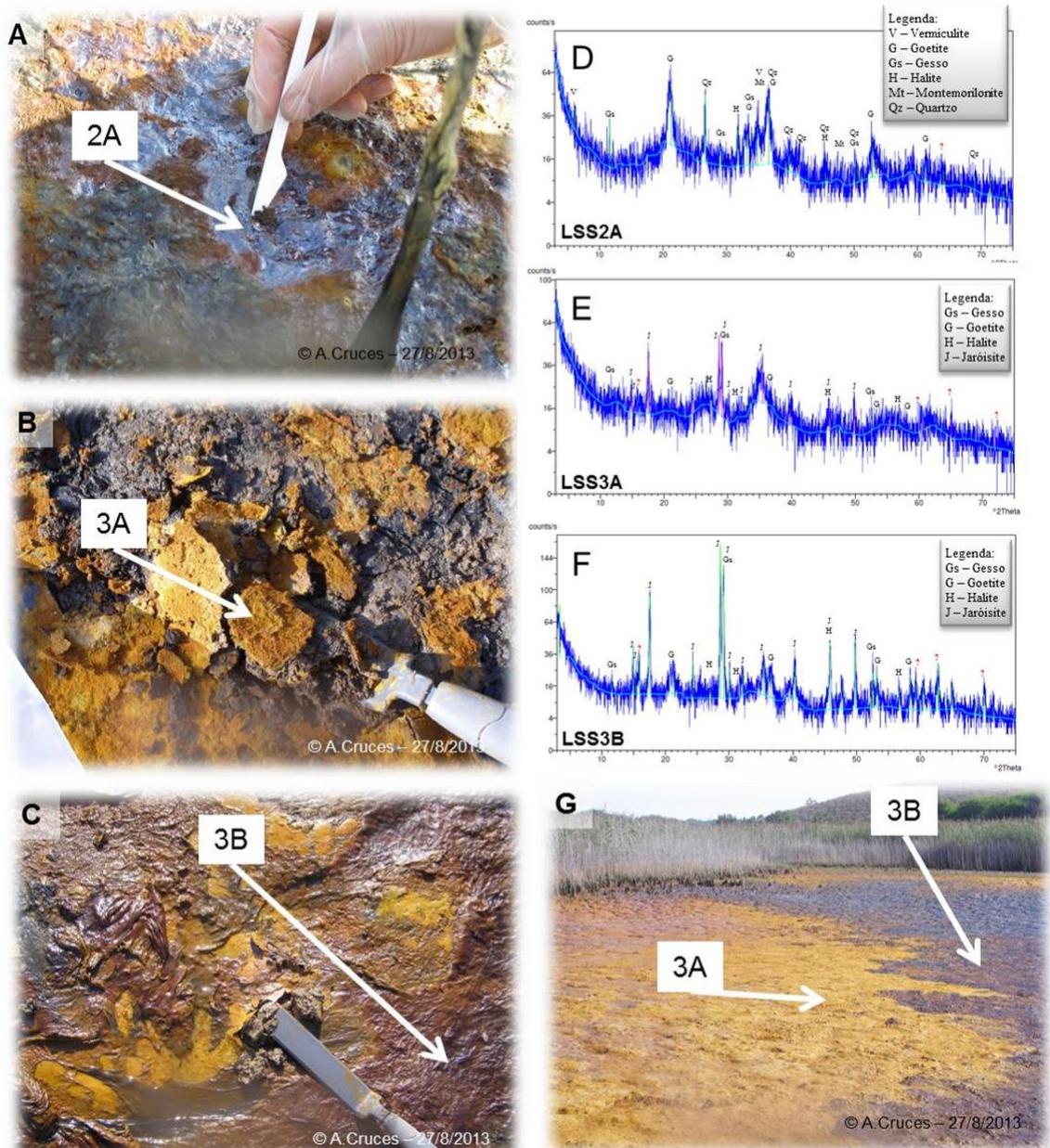


Fig.16. Fotos do sedimento do fundo da Lagoa da Sancha, em período de estiagem (agosto 2013) (A,B,C e G), recolhido e analisado por Cruces (2015) e respectivos difractogramas de RX (D, E, F, *in* Cruces, 2015).

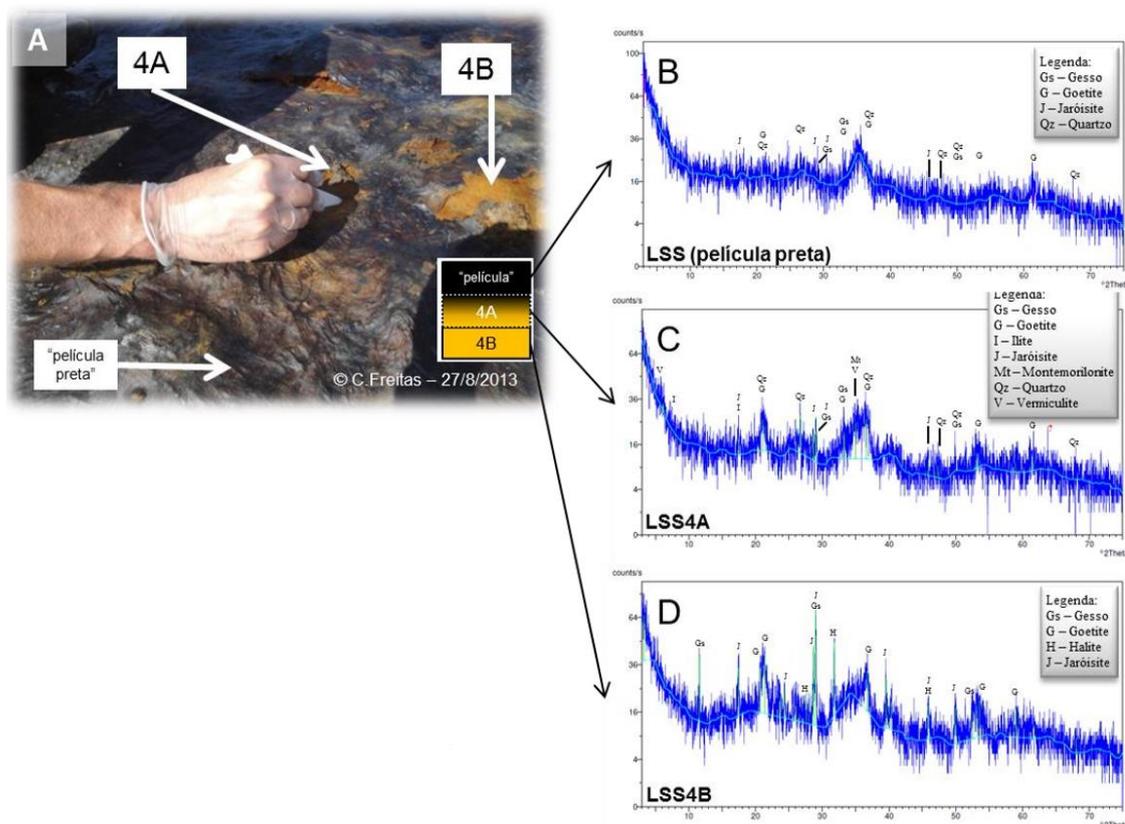


Fig.17. Difractogramas de RX das amostras, nomeadamente da “película preta” recolhidas na superfície dos sedimentos de fundo lagunar, na Lagoa da Sancha (agosto de 2013), com a respetiva fotografia (*in* Cruces, 2015).

As características atípicas desta Lagoa, principalmente a hiperacidez da água e dos sedimentos superficiais, bem como a presença de uma crosta ferruginosa, sugeriram a ocorrência de um evento excepcional. Estes ambientes são ricos em Fe (fonte continental, vindo de litologias da bacia hidrográfica e S (a fonte principal é marinha - água vinda de galgamentos oceânicos e matéria orgânica). Segundo Cruces (2015) a presença de matéria orgânica é fator preponderante para a ocorrência de condições anóxicas, mesmo que temporárias, e alcançando-se determinadas condições podem formar-se sulfuretos. A pirite é o produto final de uma série de reações que ocorrem em ambiente anóxico, em que na ausência de oxigénio as bactérias sulfatoredutoras são as promotoras da redução dos sulfatos marinhos formando-se gás sulfídrico (H_2S). Esta forma reduzida de S pode então reagir com o ião ferroso (Fe^{2+} - forma de ferro reduzida) para formar pirite (FeS_2 - pirite diagenética), que permanecerá estável se o ambiente se mantiver redutor. Nestas condições, a água terá valores de pH que refletirá, principalmente, a diferente contribuição (mistura) das fontes hídricas ao sistema: precipitação, fluvial e marinha (Cruces, 2015).

A ocorrência de uma perturbação no sistema, por exemplo uma descida acentuada da cota do plano do corpo aquoso com consequente exposição prolongada dos sedimentos a ambiente oxidante irá desencadear uma série de processos/reações. Cruces (2015) diz que a oxidação da pirite produz Fe^{3+} ou hidróxido de ferro - Ferridrite - $Fe(OH)_3$, com consequente acidificação do meio. No entanto refere que a $Fe(OH)_3$ pode não constituir a única fase mineralógica formada e que podem formar-se outros minerais como a goetite, lepidrocrite, hematite e maguenite

(Puura e Neretnieks, 2000, *in* Cruces 2015). A progressiva acidificação do meio pode ser contrariada se existirem bases suficientemente fortes para inverter a acidez, tais como os iões Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ tamponizando a acidez do meio (Puura & Neretnieks, 2000 *in* Cruces, 2015). A presença de bioclastos/minerais carbonatados (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ou de águas “duras” (Ca^{2+} , Mg^{2+}) são exemplos de agentes capazes de minimizar a descida do pH do meio. No entanto, na sua ausência, o pH pode descer para valores muito baixos, inferiores a 3,5 (Smith *et al.*, 2003 *in* Cruces 2015). Parte da acidez pode igualmente ser removida pela precipitação de outras fases minerais secundárias como sulfatos: a melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) e alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Puura & Neretnieks, 2000 *in* Cruces 2015).

Cruces (2015) afirma ser perceptível que o ambiente da Lagoa da Sancha se modificou desde a década de oitenta até à atualidade, segundo as prováveis etapas seguintes:

Fase A (Final da década de oitenta) - Ambiente com hidrossoma de carácter ligeiramente ácido (mínimo pH = 6,0) a fracamente alcalino (máximo pH = 8,0) com sedimentos vasosos ricos em matéria orgânica (ausência de “crosta ferruginosa”) – formação de pirite diagenética nos sedimentos em ambiente redutor;

Fase B – Ambiente sujeito a evento de secagem extrema e prolongada (redução máxima ou ausência total do hidrossoma) com formação de fendas de retração por exposição dos sedimentos – oxidação da pirite e acidificação do meio.

Fase C – Ambiente em condições francamente oxidantes (hidrossoma de reduzidas dimensões e espessura) – oxidação do Fe^{2+} e formação de óxidos/hidróxidos de Fe – Formação Da “Crosta Ferruginosa” (confirmado pela presença de Goetite) com progressão da acidez do meio (ausência de bases fortes para compensar);

Fase D – Ambiente com extrema acidez com episódios importantes de evaporação (hidrossoma extremamente reduzido) que conduzem à formação de sulfatos como a Jarosite, a Alunite e a Anidrite, conduzindo a ligeira inversão da acidez da massa aquosa;

Fase E (Atualidade – 2001/2004) – Ambiente em condições oxidantes (hidrossoma com dimensões e espessura reduzidas), ainda hiperácido. Nestas condições estamos perante o campo de estabilidade da Goetite mas se ocorrer modificação do pH pode precipitar Ferrohídrite ou o Ferro passar a ião ferroso (Fe^{2+}), se subir ou descer o pH, respetivamente. A verificarem-se oscilações no potencial de oxidação-redução, por exemplo se ocorrer um longo período de importante espessura de água e sem ventos fortes pode a diminuição deste potencial gerar condições para precipitação de pirite.

Na Lagoa da Sancha a exposição prolongada, a ambiente oxidante, das vasas orgânicas lagunares, ricas em Fe (origem nos materiais da bacia hidrográfica) e S (origem nas águas superficiais/subterrâneas e principalmente das águas marinhas por galgamento da barreira), elementos que em ambiente redutor (fundos lagunares anóxicos) se combinam para formar sulfuretos diagenéticos, foi a responsável pelas características atípicas atuais (Cruces, 2015).

Cruces, com o objetivo de restringir a época em que ocorreram as modificações ambientais, observou registos de precipitação e fotografias aéreas da Lagoa da Sancha, tendo apontado o ano extremamente seco (aquele em que as precipitações são inferiores a 60% da média da série de anos hidrológicos da estação considerada de 1995 (metade do valor da precipitação média – 571 mm - da série de 36 anos hidrológicos entre 1968/69 e 2003/04), como responsável da longa exposição dos sedimentos, que permitiu a oxidação dos sulfuretos,

disponibilizando, principalmente, sulfatos, ferro e hidrogeniões. Estes iões após as primeiras chuvadas, conduziram progressivamente à acidificação do meio (H_2SO_4) e precipitação de óxidos/hidróxidos de Fe, que cobriram os sedimentos superficiais e os caules da vegetação circundante, situação que se mantém até ao presente.

Botelho (2015) verificou que as análises realizadas à água de furos e poços da responsabilidade da AICEP Global Parques, S.A., e sob administração da APA, ARH Alentejo, de agosto de 2008 a novembro de 2009, a N e a S da Ribeira dos Moinhos, mostram contaminação generalizada no aquífero superior por hidrocarbonetos derivados de petróleo, destacando-se a presença de concentrações muito elevadas de naftaleno, fenantreno, benzeno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, antraceno, e benzo(a)pireno. O naftaleno apresenta toxicidade suave e está presente em concentrações quase 5 ordens de grandeza superiores aos indicados pela Norma NP 1796 (2007), enquanto os restantes possuem concentrações superiores a 4 ordens de grandeza. De todas as substâncias encontradas, 6 são cancerígenas, sendo que 2 delas possuem efeitos desconhecidos. Os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) quando ingeridos, dependendo da concentração e do tempo de exposição, podem afetar o sistema nervoso central (AgSolve, 2014 *in* Botelho 2015).

No aquífero inferior Botelho (2015) encontrou concentrações baixas de MtBE, fluoreno, etilbenzeno e acenaftaleno e concentrações elevadas de fluoranteno, pireno, fenatreno, naftaleno, TPH, benzo(b)fluoranteno e xilenos. Através destes resultados é possível afirmar que a migração, dos contaminantes, do aquífero superior para o inferior, dá-se muito rapidamente, entre uma a duas semanas, no máximo (Chambel *et al.*, 2010 *in* Botelho 2015).

Na sequência de investigações efetuadas em 2014, no âmbito da disciplina de Projeto da Licenciatura em Geologia (Ramo Geologia Aplicada) sobre a Lagoa da Sancha, sabe-se que desde o ano 2000, foram detetadas características ambientais invulgares neste sistema lacustre. A massa de água passou de doce a oligohalina (salinidade 0-4,3‰), oxigénio dissolvido 2,8-9,5mg/L (subsaturada a saturada), ambiente oxidante (Eh:+315 a +546mV), fortemente ácida (pH 2,7-3,8) e muito enriquecida em metais, registando-se também a presença de hidrocarbonetos.

A origem do pH ácido da Sancha pode ser natural e/ou antrópico. Durante os trabalhos de campo efetuados anteriormente foram identificados nas imediações da estrada R 261-5, a montante Lagoa da Sancha, num antigo areeiro utilizado como vazadouro para resíduos de natureza variada, lamas oleosas (hidrocarbonetos- possivelmente naftas ou crude) armazenadas em recipientes metálicos. Alguns destes contentores mais superficiais estão descobertos, estando diretamente acessíveis, podendo-se observar o seu estado de deterioração e conseqüente derrame do conteúdo, bem como um cheiro intenso resultante da volatilização da fração dos hidrocarbonetos menos densos, outros encontram-se enterrados.

Estes recipientes, contendo hidrocarbonetos, no interior da bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha, no local amostrado como TW3 fizeram suspeitar uma possível contaminação antrópica como explicação para as alterações químicas da lagoa da Sancha.

Os estudos realizados para o Projeto de Licenciatura (Almeida *et al.*, 2014) tiveram como base três campanhas de campo (7 e 19 de Março e 23 de abril de 2014), com amostragem de águas na bacia hidrográfica da Sancha e seu redor, tendo sido recolhidas amostras em ribeiras, nascentes, poços e furos privados, num total de 26 amostras. As amostras recolhidas foram enviadas para análises em hidrocarbonetos, nomeadamente em hidrocarbonetos voláteis.

Tabela 3. Resultados da análise em hidrocarbonetos voláteis (com ppm >0) efetuadas por um técnico da empresa HIGIDUS.

Amostras	Hidrocarbonetos voláteis (ppm)
FSAN1	0,2
RSAN13 (frasco pequeno)	0,1
LSAN15	0,3
LSAN16	0,2
LSAN17 (frasco pequeno)	0,5

Almeida *et al.* (2014) propõem uma piezometria para o aquífero livre superior com base na medição de níveis em furos e poços e apresentam a modelação numérica do fluxo subterrâneo, utilizando o programa PMWIN (Processing Modflow; www.usgs.gov). Considerando como fonte de contaminação do aquífero e Lagoa da Sancha os recipientes localizados na bacia hidrográfica, verifica-se que estes se encontram na zona de contribuição do aquífero para a Lagoa (Fig.18).

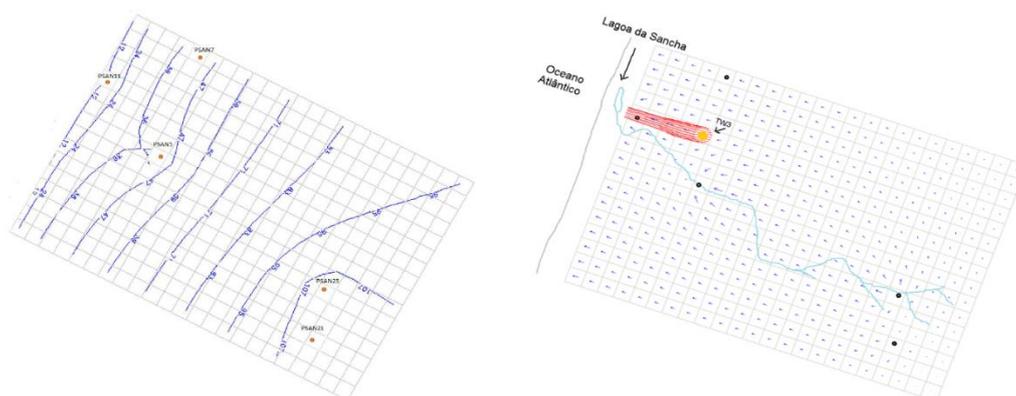


Fig.18. Modelação numérica 2D da piezometria do aquífero livre superior (esquerda), na área em estudo e da direção do fluxo subterrâneo, com possível trajeto de poluentes provenientes do ponto TW3 (obtido através do programa PMWIN).

Almeida *et al.*, (2014) propuseram um modelo de escoamento no aquífero livre superficial que explica a contaminação por hidrocarbonetos e acidificação da água da Lagoa da Sancha, o qual está representado na Fig.19.

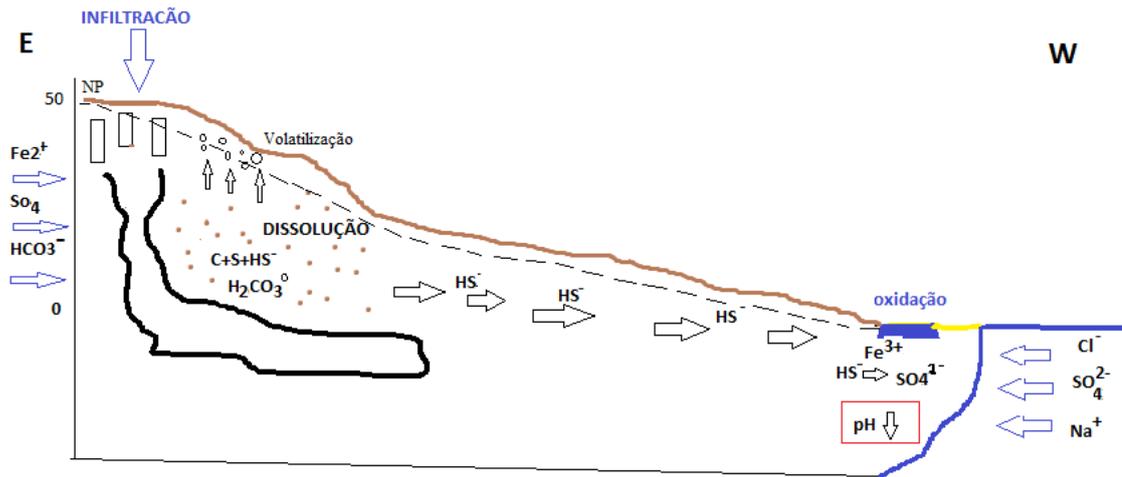


Fig.19. Esquema de contaminação e acidificação das águas da Lagoa da Sancha (in Almeida *et al.*, 2014).

A contaminação por hidrocarbonetos ocorre a montante da Lagoa (amostra TW3), devido à existência de recipientes com crude ou nafta. Esta contaminação inicia-se com a lixiviação provocada pelas águas de precipitação que dissolvem o enxofre presente e o transportam até à Lagoa. Posteriormente este enxofre, sob a forma de S^{2-} , HS^- ou H_2S , e carbono que existe no ponto TW3 em contacto com o oxigénio, oxida, passando a sulfato (SO_4), libertando para a solução H^+ , baixando assim o pH da água. Como a água subterrânea já possui concentrações elevadas de ferro (proveniente das rochas presentes a montante da Lagoa), a acidez da água permite a manutenção e concentração dos metais entre os quais o ferro.

No Verão, os níveis de água na Lagoa baixam e o ferro tende a precipitar. Em época húmida com a chegada de nova água acidificada à Lagoa os óxidos de ferro precipitados sofrem dissolução e as concentrações deste metal na água mantêm-se elevadas.

No âmbito da disciplina de Projeto da Licenciatura de Geologia (Ramo Geologia Aplicada) um grupo de alunos (Inácio *et al.* 2014) estudou amostras dos sedimentos do fundo da Lagoa da Sancha. Realizaram análises do conteúdo de matéria orgânica e hidrocarbonetos, cujos resultados estão expressos na Tabela 4. A quantidade de matéria orgânica é muito elevada nas amostras recolhidas no interior da Lagoa e moderada das margens da Lagoa e deve ter origem na acumulação da vegetação envolvente do hidrossoma.

Tabela.4. Teor de matéria orgânica analisado para amostras de solo recolhidas na Lagoa da Sancha (Inácio *et al.*, 2014).

	% M.O	
SAN 1	18,2	MUITO ELEVADO
SAN 2	18,2	MUITO ELEVADO
SAN 3	17,0	MUITO ELEVADO
SAN 3A	14,2	MUITO ELEVADO
SAN 3B	19,5	MUITO ELEVADO
SAN 4	4,8	MODERADO
SAN 5	3,3	MODERADO

Tabela.5. Dados obtidos nas análises em hidrocarbonetos por Inácio *et al.*, (2014).

	Hidrocarbonetos	SAN2 ($\mu\text{g}/\text{kgms}$)
C. Aromáticos Voláteis		21
H. Aromáticos Policíclicos	Antraceno	140
	Acenaftileno	270
C. Organohalogenados Voláteis	Diclorometano < 100	21
	Bromofórmio	51

4. Metodologia

Para se atingir os objetivos propostos neste estudo utilizaram-se dados analíticos históricos, nomeadamente os obtidos por Almeida *et al.* (2014) e recolheram-se novos dados, químicos e isotópicos na Lagoa da Sancha e respetiva bacia hidrográfica.

A amostragem de águas subterrâneas e superficiais foi efetuada a 9 e 10 de Julho de 2015. Nestes dias foi percorrida a bacia hidrográfica da Sancha e seu redor, tendo sido inventariados pontos de água e amostradas águas (Fig. 26) em ribeiras (albufeira), nascentes, poços (Figs. 24 e 25) e furos privados (como o da Fig. 21 e 22). Foram ainda recolhidos sedimentos do fundo da Lagoa da Sancha, solos na zona onde se encontram os recipientes com hidrocarbonetos e amostra do próprio conteúdo. Foram ainda amostrados alguns pontos de água fora da bacia (como o LS-8, FSAN24, PSAN25 e FSAN26) para avaliação da dispersão lateral da contaminação subterrânea.

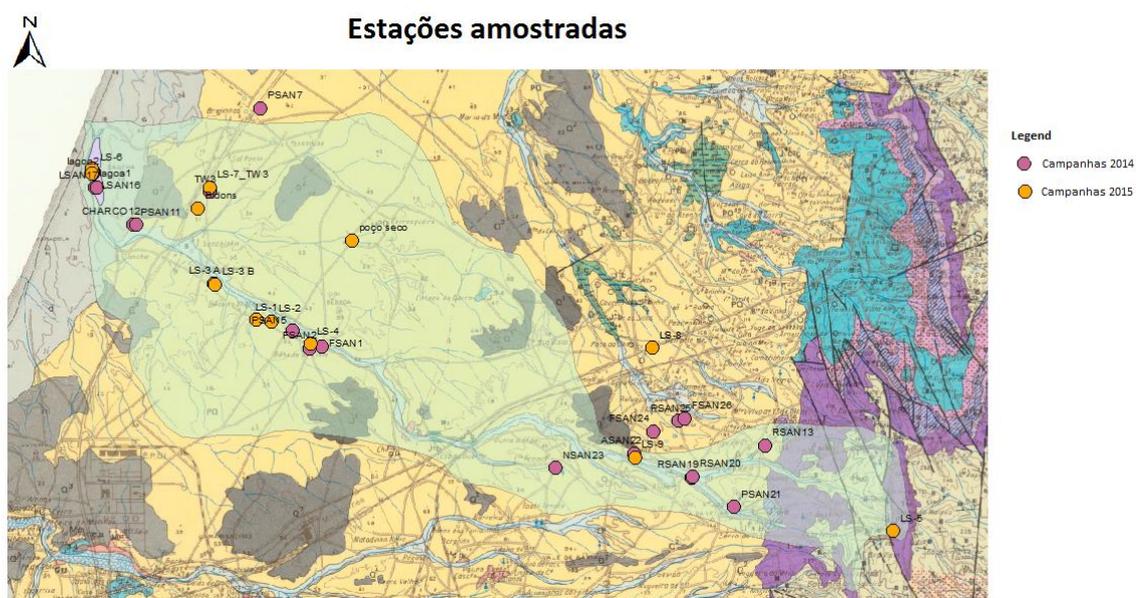


Fig.20. Localização dos pontos de água amostrados (nascentes, poços, furos, albufeira e ribeira) na Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha e seu redor, nas campanhas de 2014 e 2015; a sua representação foi feita sobre a Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000, 42-C Santiago do Cacém.



Fig.21. Furo LS-1, mostrando o local da recolha da amostra de água.



Fig.22. Furos LS3-A e LS3-B localizados no Barranco dos Bêbedos.



Fig.23. Local de amostragem do furo LS3-A.



Fig.24. Poço LS-5, localizado a S do Barranco dos Bêbedos.



Fig.25. Poço onde se efetuou a recolha do ponto LS-8, localizado em Relvas Verdes.



Fig.26. Zona de Albufeira onde se efetuou a recolha do ponto LS-9.



Fig.27. Corpo aquoso da Lagoa da Sancha onde foi realizada a amostragem a (10/07/2015); é possível observar o nível de água muito baixo e uma crosta ferruginosa no topo dos sedimentos de fundo.

Em todos os pontos de recolha foram registadas, com recurso a GPS, as coordenadas do local da amostragem. Também foram registados *in situ* os valores de pH, da temperatura e a condutividade elétrica da água, utilizando-se um potenciómetro portátil com eléctrodos seletivos.



Fig.28. Potenciómetros usados na medição da temperatura, pH e condutividade elétrica, *in situ*.

Após recolhidas as amostras e selados os recipientes, estes foram etiquetados. Chegando ao laboratório as amostras foram guardadas num frigorífico e analisadas o mais rápido possível para evitar alterações na composição química e perdas em elementos voláteis. Para a descrição de cada amostra foram escolhidas as iniciais LS (Lagoa Sancha) e numeradas por ordem de amostragem. As amostras incluídas neste trabalho referentes ao projeto de 2014 (Almeida *et al.*, 2014) tinham sido numeradas com a primeira letra a ter em conta as características do ponto onde se recolheu a água; a segunda permanecia San (Sancha) e o número seria a ordem de cada amostragem, (F=Furo, P=Poço, San=Sancha, R=Ribeira, L=Lagoa, A=Albufeira e N=Nascente).

Foi efetuada, às amostras recolhidas na zona contaminada (TW3-LS7), solo e crude, uma lixiviação. A água que passou pelo solo e crude amostrado na zona contaminada foi enviada para análise em hidrocarbonetos.

Nos laboratórios da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) foi determinado o CO₂ livre e a Alcalinidade, por titulação básica e ácida, respetivamente. Na FCUL, no Centro de Recursos em Isótopos Estáveis (Stable Isotopes and Instrumental Analysis Facility – CRIE/SIIAF), foram efetuadas as determinações das razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. Para o laboratório Actlabs (Activation Laboratories) no Canadá foram enviadas amostras para análise de isótopos de ³⁴S e ¹³C, aniões por cromatografia, catiões e metais por ICP-MS. No Actlabs foi ainda analisado o teor de carbono orgânico de algumas amostras de água. A informação sobre os métodos e limites de deteção podem ser encontrados no site: <http://www.actlabs.com>.

As análises de hidrocarbonetos na água e sedimentos do fundo da Lagoa da Sancha, no solo ao redor dos recipientes com contaminantes e ao conteúdo dos recipientes, foram realizadas no laboratório ALcontrol Laboratories. Toda a informação sobre os métodos podem ser encontrado no site: <http://uk.alcontrol.com>.

Usando o programa de computador AqQa, obtido na página da RockWare, desenharam-se os Diagramas de Piper e de Stiff para as amostras estudadas.

5. Hidrogeoquímica

5.1 Características físicas e químicas em concentrações maiores

As características de uma água natural seja ela subterrânea ou superficial, refletem os meios por onde ela circula, assim como os produtos resultantes da ação humana por ela absorvidos, devido a sua elevada capacidade de dissolução e reatividade.

A composição físico-química de uma água é então influenciada quer por fatores naturais, como a evaporação, oxidação, dissolução de solo e rocha, *etc.*, quer por fatores antropogênicos, como as práticas agrícolas.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos parâmetros determinados no campo e o CO₂ livre e a Alcalinidade, nas campanhas de 2014 (Almeida *et al.*, 2014) e 2015. A temperatura das águas subterrâneas varia entre 13,8 e 25,7 °C nos poços e de 18,8 e 19,7 °C nos furos, enquanto que as águas superficiais apresentaram temperatura de 11,7 e 21,6 °C, e a Lagoa com valores desde 13,7 a 22 °C.

Obtiveram-se valores de pH de 2,78 na zona central da Lagoa e na zona mais próxima do mar valores de pH de 4,26.

Tabela.6. Dados da temperatura, pH, condutividade CO₂ livre, Alcalinidade e Eh dos pontos inventariados.

Pontos	pH	T °C	Cond (µS)	CO ₂ (mg/L)	Alcalinidade (mg/L)	Eh
FSAN1	8,48	18,8	-	10,5	5	130
FSAN2	7,79	18,9	473	3,7	204	253
CHARCO12	-	-	-	12	94	-
PSAN5	6,89	13,9	330	18,4	109	212
PSAN7	7,26	14,9	650	23	117	220
PSAN11	6,41	13,8	657	18	43	187
TW3	-	-	-	31	935	-
RSAN13	6,96	11,7	568	30,5	253,5	140
LSAN14	3,5	20,8	7899	128,4	-	538
LSAN15	3,23	20,5	7949	176,8	-	532
LSAN16	4,07	13,7	1112	68,4	-	372
LSAN17	3,81	15,9	675	38,6	-	411
PSAN18	7,31	15	304	-	-	-
RSAN19	7,01	15,2	475,64	-	-	-
RSAN20	7,24	14,7	553	-	-	-
PSAN21	7,31	15,7	410	-	-	-
ASAN22	7,73	21,6	415,6	-	-	-
NSAN23	7,32	17	493	-	-	-
FSAN24	7,64	18,8	610	-	-	-
PSAN25	7,67	19,3	695	-	-	-
FSAN26	7,73	19,7	600	-	-	-
LS-1	7,82	18,8	349,9	37	10	-
LS-2	7,21	19,7	593,4	29,4	136	-
LS-3	7,27	18,8	385,5	22,4	94	-
LS-4	7,59	19	471,4	30,4	137	-
LS-5	7,64	17,9	322,1	11	149	-
LS-6 (Lagoa)	2,81	22	8,416	192	-	-
LS-7 (solo e crude)	-	-	-	-	-	-
LS-8	6,12	23,5	330	40	42	-
LS-9 (albufeira)	7,67	25,7	520,3	28	98	-

Tabela 7. Resultados analíticos da análise aniões e catiões das águas amostradas (campanhas 2014 e 2015).

Amostras	Aniões (mg/L)						Catiões (mg/L)					
	Nitrato	Nitrito	Sulfato	Bicarbonato	Cloreto	Fluoreto	Azoto Amoniacal	Cálcio	Ferro	Magnésio	Potássio	Sódio
FSAN1	62	<0,3	1,3	61	118	0,2	<0,5	68	<0,03	5,5	10,7	29
FSAN2	8,4	<0,01	22	190	42	0,4	<0,05	31	<0,03	15	4,4	44
CHARCO 12	12	<0,3	5,1	115	32	<0,1	<0,1	41	0,41	3,2	4,2	18,6
RSAN13	0,6	<0,01	22	135	93	0,1	<0,05	36	0,07	21	2,7	43
LSAN14	<3	<0,01	521	<1	2250	<1	12	71	20	165	64	1250
LSAN16	<0,3	<0,3	43	250	215	0,4	14	40	1000	24	17	112
LSAN17	0,6	<0,01	22	136	95	<0,1	<0,05	36	0,74	21	3,2	43
PSAN18	2,4	0,094	3,8	164	12	0,3	<0,05	25	0,04	21	1,9	8,2
RSAN19	<0,3	<0,01	28	76,6	84	0,1	<0,05	15,9	0,9	18	2,3	49
RSAN20	<0,3	0,018	19	169	79	0,1	<0,05	32	1,2	23	3,2	48
PSAN21	<0,3	0,3	23	93,9	65	0,1	0,17	25	<0,03	14,2	1,1	36
ASAN22	<0,3	0,055	26	83,9	69	0,1	0,07	18,8	0,08	14,7	2,4	41
NSAN23	1,2	<0,01	10	127	92	<0,1	<0,05	37	<0,03	15	2,6	42
FSAN24	20	<0,1	21	203	70	0,1	<0,05	39	<0,03	26	2,7	51
PSAN25	75	0,61	52	144	78	0,2	<0,05	51	<0,03	23	18	49
FSAN26	18	<0,01	13	210	66	0,1	<0,05	45	<0,03	25	3	40
LS1	<0,01	0,02	11,5	12,2	40,6	-	-	23,9	0,03	14,6	3,47	27,2
LS2	12,7	0,04	31,1	165,92	58,8	-	-	70,1	<0,1	10,2	2,58	36,2
LS3	3,42	<0,01	17	114,68	43,9	-	-	39,9	<0,1	6,35	2,65	28,2
LS4	3,61	<0,02	23,4	167,14	45,8	-	-	28,6	<0,1	13,7	3,39	34,4
LS5	0,91	<0,01	4,81	181,78	11,9	-	-	27,4	<0,1	21,3	1,8	7,48
LS6-Lagoa	<0,3	<0,3	789	-	2400	-	-	63,4	53,6	115	80,5	1080
LS7-C	3,38	<0,01	25,5	-	3,24	-	-	14,8	0,04	4,36	1,15	4,09
LS7-S	0,09	0,03	0,51	-	1,14	-	-	0,8	<0,01	0,097	0,25	0,835
LS8	0,61	<0,01	24,9	51,24	61,4	-	-	11,8	<0,01	6,22	1,95	37,9
LS9	0,28	<0,02	26,7	119,56	91	-	-	22,9	<0,01	17,7	2,46	50,3

Nota. As diferenças do número de casas decimais nos resultados deve-se a métodos analíticos diferentes.

Observando os resultados obtidos consegue-se perceber que as amostras referentes à Lagoa da Sancha (LSAN14 e LS6) apresentam valores bastante mais elevados em sulfatos, cloretos, azoto amoniacal, ferro e em sódio relativamente às outras amostras analisadas.

Em nenhuma das amostras da Lagoa foi identificada a presença excessiva de nitratos. Há no entanto, excesso de nitratos nas amostras FSAN1, FSAN2, PSAN25, LS-1 e LS-2, estando estes pontos localizados na parte central da bacia hidrográfica.

É de referir que de todas as amostras analisadas o furo Fsan1 é o que apresente o valor mais elevado de nitratos, bem como um alto valor em cloretos.

Nota-se que para além da contaminação em Fe que a Lagoa (LS-6) e o ponto LS-1 (apesar de ser em concentrações menores) apresentam, estes também possuem alumínio (19 µg/L para o ponto LS-1 e 3000 µg/L para o ponto LS-6).

As únicas amostras que apresentaram conteúdo em carbono orgânico superior ao limite de deteção do método foram (Tabela 8), LS-1 (um furo localizado numa zona agrícola do Barranco dos Bêbedos) e LS-6 (água da Lagoa da Sancha).

Tabela 8. Conteúdo em carbono orgânico das águas amostradas como LS-1 e LS-6 (Lagoa).

Amostras	Carbono orgânico (mg/L)
LS-1	0,78
LS-6	0,42

Foram caracterizadas as fácies hidroquímicas das águas amostradas pertencentes à bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha. A fácies hidroquímica de uma água consiste nas relações iônicas entre a fase sólida (mineral) e a fase líquida (água), revelando os íons predominantes que estão dependentes, fundamentalmente, do meio geológico por onde a água circula. Foram identificadas as fácies hidroquímicas das águas amostradas com recurso ao programa AqQa, o qual permitiu também as suas projeções em diagramas de Piper (Fig. 29) e de Stiff (Fig. 30).

Os diagramas de Stiff facilmente detetam águas da mesma família, são úteis para mostrar a distribuição espacial da fácies hidrogeoquímicas, bem como o grau de mineralização das águas, por sua vez o diagrama de Piper é utilizado para classificação e comparação de distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes, permitindo verificar possíveis misturas e/ou evoluções químicas entre amostras.

Os dois tipos de diagramas mostram que as amostras recolhidas são maioritariamente cloretadas sódico-calco-magnesianas, existindo ainda águas do tipo bicarbonatada sódico-calco-magnesianas, bicarbonatada magnesianas, cloretada sódica e cloretada cálcica-magnesianas.

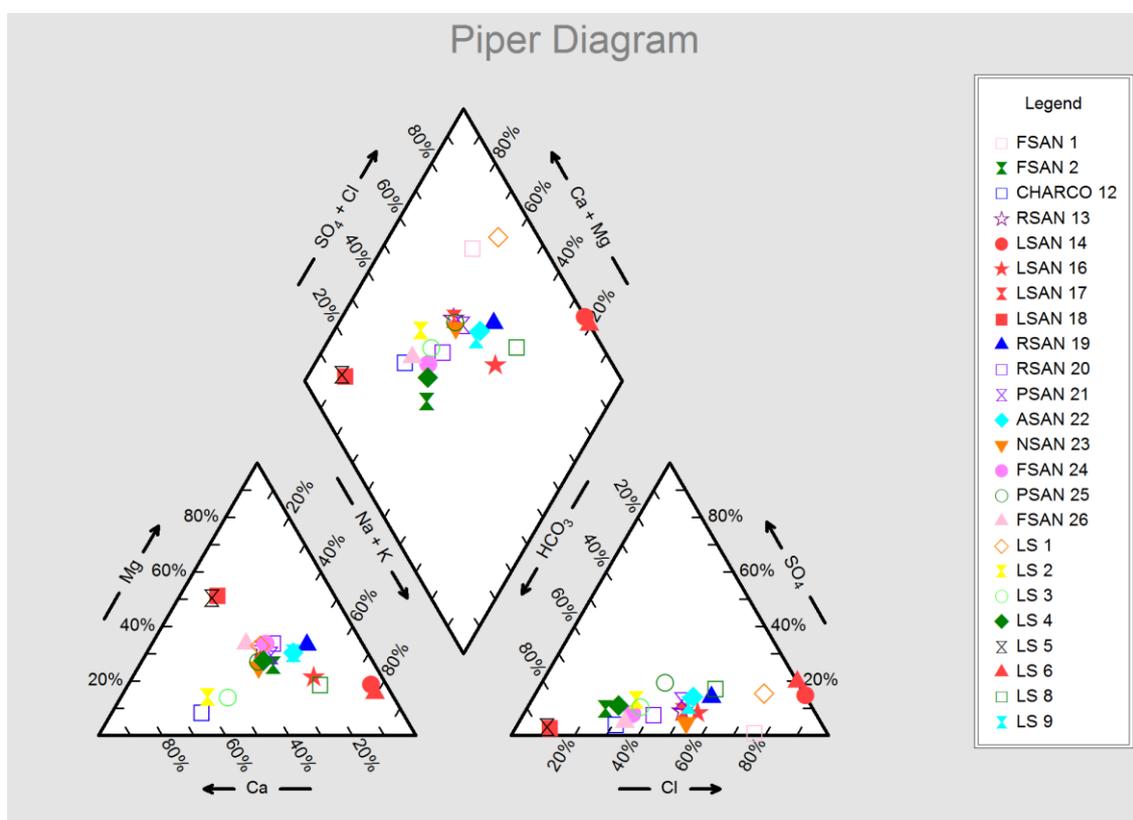


Fig.29. Representação em Diagrama de Piper das águas amostradas na Bacia Hidrográfica da Sancha, nas campanhas de 2014 e 2015.

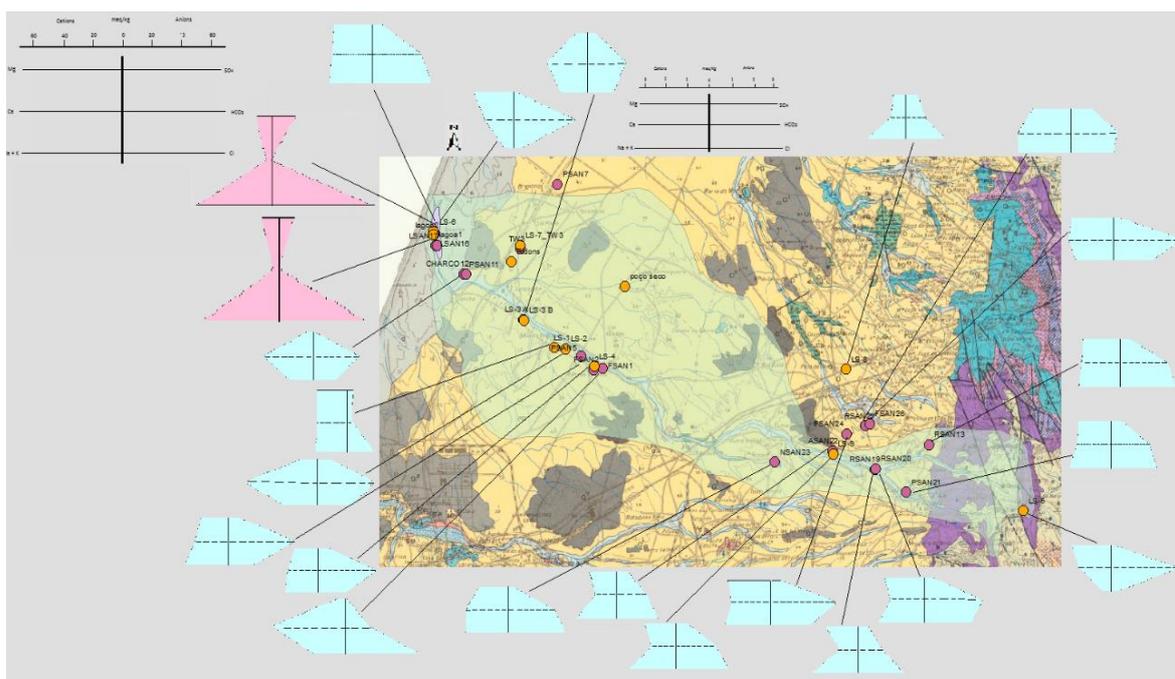


Fig.30. Representação das fácies hidroquímica das águas amostradas na Bacia Hidrográfica da Sancha, nas campanhas de 2014 e 2015, através de Diagramas de Stiff. (sobre a Carta Geológica Folha 42- Santiago do Cacém).

As amostras localizadas na zona E da bacia hidrográfica da lagoa da Sancha são maioritariamente cloretadas sódicas ou magnesianas, havendo porém algumas amostras bicarbonatadas sódicas ou magnesianas. Na zona W as amostras variam entre bicarbonatadas cálcicas-sódico-magnesianas e cloretadas cálcicas ou cloretadas sódicas ou magnesianas.

O ião cloreto é geralmente muito solúvel e muito estável em solução, sendo a sua precipitação muito difícil. Este elemento é pouco abundante nas rochas e normalmente está presente nas águas em baixas quantidades. Porém, a lavagem de terrenos de origem marinha e a mistura com águas congénitas e fósseis podem contribuir com quantidades importantes de cloretos. Outras causas pode ser a circulação de água em rochas evaporíticas, a mistura com águas marinhas em regiões costeiras e contaminação antrópica.

As águas estudadas mostram concentrações de cloreto entre 1,14 e 2400 mg/L. Quatro águas (FSAN1, LSAN14, LSAN16 e LS-6) têm concentrações de cloretos superiores a 100 mg/L, o qual pode ter duas origens, intrusão salina ou contaminação agrícola. O ponto FSAN1 corresponde a um furo numa zona pecuária e com um extenso campo de trigo. As restantes águas pertencem à Lagoa da Sancha, cujo excesso de cloreto poderá ser explicado pela sua proximidade ao mar e, provavelmente, em consequência de inundações periódicas da Lagoa pelo mar, em alturas de tempestades. Tal é comprovado, pela elevada concentração de cloretos no ponto LS6 (2400 mg/L).

As amostras representativas da Lagoa da Sancha (LSAN14 e LS-6) são essencialmente cloretadas sódicas, com grau de mineralização muito superior a todas as outras amostras.

O bicarbonato dissolvido numa água subterrânea de terrenos sedimentares tem a sua origem na dissolução de CO₂ atmosférico ou do solo, na dissolução de rochas carbonatadas ou na dissolução de materiais carbonosos. Pequenas alterações no pH podem desempenhar igualmente um papel importante na precipitação ou dissolução do bicarbonato. O valor de bicarbonato nas águas estudadas varia de 12,2 a 250 mg/L.

As amostras CHARCO12, LS-2, LS-3 e FSAN26 são bicarbonatadas cálcicas, podendo ser resultado de contaminação ou por estarem a captar o aquífero inferior, desenvolvido em rochas carbonatadas. Por sua vez as amostras LS-5, LSAN18 são bicarbonatadas magnesianas e as amostras RSAN20 e FSAN24 são bicarbonatadas sódico-magnesianas. Estas amostras podem ter influência das formações de traquitos e microsienitos a montante da bacia, uma vez que se encontram relativamente próximas destas formações.

O ião sulfato dissolvido nas águas subterrâneas pode ter proveniência da lavagem de terrenos formados em condições de grande aridez ou em ambiente marinho, da dissolução de gesso ou de anidrite, ou ainda, de atividades urbanas, industriais e agrícolas, devido ao uso de fertilizantes.

As concentrações do ião sulfato nas águas estudadas variam entre 0,51 e 789 mg/L, pertencendo os valores mais elevados às águas da Lagoa (LS6=789 mg/L e LSAN14=521 mg/L) pela sua proximidade ao mar e possivelmente pelos fenómenos que ocorrem na Lagoa derivados da contaminação por hidrocarbonetos. De todas as águas amostradas, a água pertencente ao ponto LS-2 é a que apresenta o valor de sulfato mais elevado (31,1 mg/L) podendo ser devido á atividade agrícola (uso de fertilizantes) existente nessa zona.

O ião nitrato é um ião muito solúvel, de grande mobilidade. Este pode ser lixiviado das camadas superiores do solo para as águas subterrâneas. O ião nitrato provém da utilização de adubos na agricultura, dos produtos de rejeição da criação de animais e de sistemas sépticos deficientes.

A maioria das águas analisadas apresenta valores de concentração de nitratos abaixo dos valores mínimos de deteção. Apenas as águas retiradas de dois poços no lado W da bacia hidrográfica (PSAN21 e PSAN25) apresentam valores de 0,3 e 0,61, respetivamente, devendo-se provavelmente ao mesmo uso do solo referido nos nitratos (fertilizantes).

O cálcio é um dos elementos químicos mais abundantes na maioria das rochas da crosta terrestre, os seus sais possuem solubilidade moderada a elevada, o quimismo está associado aos iões bicarbonato e carbonato, sendo muito comum a sua precipitação sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO₃). A sua presença nas águas subterrâneas provém, essencialmente, da dissolução de calcários, dolomites, gesso, anidrite, e de aluminossilicatos com Ca²⁺. As águas amostradas não apresentam valores com grande variação nas concentrações deste ião, comparativamente aos outros iões, variando os valores entre 0,8 mg/L e 71 mg/L. Este valor mais elevado pertence á Lagoa (LSAN14).

O sódio é um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas. É um ião com solubilidade muito elevada e é muito difícil de precipitar. Quando uma água tem elevadas concentrações de sódio e de cloretos, normalmente indica ocorrência de intrusão de água do mar e/ou a circulação por rochas evaporíticas. A ação antrópica (urbana, industrial ou agrícola) pode contaminar as águas subterrâneas com sódio. Quando se verifica este caso de contaminação, concentrações anómalas deste ião são acompanhadas por concentrações igualmente anómalas de nitratos, nitritos e sulfatos (Ferreira, F. 2012). As águas

amostradas como LSAN14 e LS-6 são as que apresentam as concentrações máximas de sódio encontradas nas águas estudadas, 1250 mg/L e 1080 mg/L, respetivamente.

Estas amostras apresentam simultaneamente valores elevados de cloretos permitindo colocar a hipótese da ocorrência de intrusão marinha ou contaminação por aerossóis marinhos, pela sua proximidade ao litoral, uma vez que são água pertencentes á Lagoa da Sancha.

O magnésio é um elemento químico que apresenta propriedades muito semelhantes às do cálcio, apesar de ser mais solúvel. A sua origem é normalmente devida à dissolução de dolomitos, à circulação em rochas evaporíticas, de misturas com água do mar, e por ação antrópica. Os valores de concentração de magnésio mais elevados registados nas águas estudadas foram os pertencentes às águas da Lagoa, sendo o valor máximo 165 mg/L (LSAN14) e outro bastante próximo 115 mg/L (LS-6). Mais uma vez se pode associar estes valores mais elevados das águas da Lagoa à contaminação marinha.

5.2 Hidrogeoquímica das espécies em menor concentração

Uma vez que a Lagoa da Sancha apresenta valores tão elevados em ferro, este e outros metais foram analisados essencialmente nas águas da Lagoa da Sancha e da zona contaminada por hidrocarbonetos (LS-7/TW3).

Observando a tabela 9 podemos perceber que das amostras provenientes da lixiviação do solo (LS7-S) e do crude (LS7-C) retirado da zona contaminada, a que nos permite retirar mais informação é a que passou pelo solo, mostrando uma maior importância do solo contaminado relativamente ao crude.

A amostra LS7-S apresenta valores bastante acima dos obtidos na amostra LS7-C, como é observado no bário, cobre, níquel, vanádio, alumínio, ferro, estrôncio e no enxofre.

Tabela 9. Dados obtidos nas análises de metais de várias estações amostradas (Campanhas de 2014 e 2015).

Análises	LS 1 (µg/L)	LS 6 (µg/L)	LS 7 - C (µg/L)	LS 7 - S (µg/L)	TW3 - água (µg/L)	LSAN 14 (µg/L)	LS6 - SOLO (mg/kgms)	TW3 - SOLO (mg/kgms)
Metais								
Arsénio	<1	5,7	<1	<1	7,4	<1	5,2	5,1
Bário	58	34	<1,0	12	34	27	180	120
Berílio	<1,0	1,5	<1,0	<1,0	<1	2	0,39	<0,2
Cádmio	<0,050	0,872	<0,050	<0,050	<0,4	<0,4	2,6	2
Crómio	<1	3,5	<1	1,3	3	3,9	57	52
Cobalto	<1	25	<1	<1	1,6	28	23	23
Cobre	<1	8,4	3,6	26	1,1	6,6	220	140
Mercurio	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	19	10
Chumbo	<1	3,8	<1	<1	<1	29	62	66
Molibdénio	<1	<1	<1	2,1	41	<1	5,8	5,4
Níquel	<1	40	1	20	40	45	390	160
Selénio	3,6	7,1	<1	<1	1,8	2,4	1,4	1,3
Vanádio	<1	<1	<1	140	220	<1	1100	440
Zinco	14	380	38	49	36	140	3400	4900
Alumínio	19	3000	2	64	77	5200	-	25000
Ferro	30	53600	<10	40	1000	20000	-	23000
Manganés	4,6	2900	6,2	13,6	-	-	-	-
Estrôncio	96,1	872	2,32	47,9	-	-	-	-
Enxofre	-	-	0,17	8,5	260000	180000	-	9300

Todos os pontos amostrados na Lagoa da Sancha apresentam uma concentração elevada em ferro (Fig.31). As amostras recolhidas nas margens da Lagoa apresentam as concentrações mais elevadas, provavelmente em consequência de maior grau de evaporação. Também é possível observar que a amostra RSAN13, na zona E da bacia hidrográfica, possui níveis muito elevados de ferro. A concentração elevada de ferro total dissolvido nesta zona a E da bacia pode ser atribuída à dissolução de rochas ricas neste elemento, nomeadamente a rochas basálticas presentes sob a forma de filões intruídos na formação de traquitos e microsienitos, que constituem a parte superior da bacia hidrográfica. Nessa formação ocorrem frequentes mineralizações de sulfuretos (Inverno *et al.*, 1993).

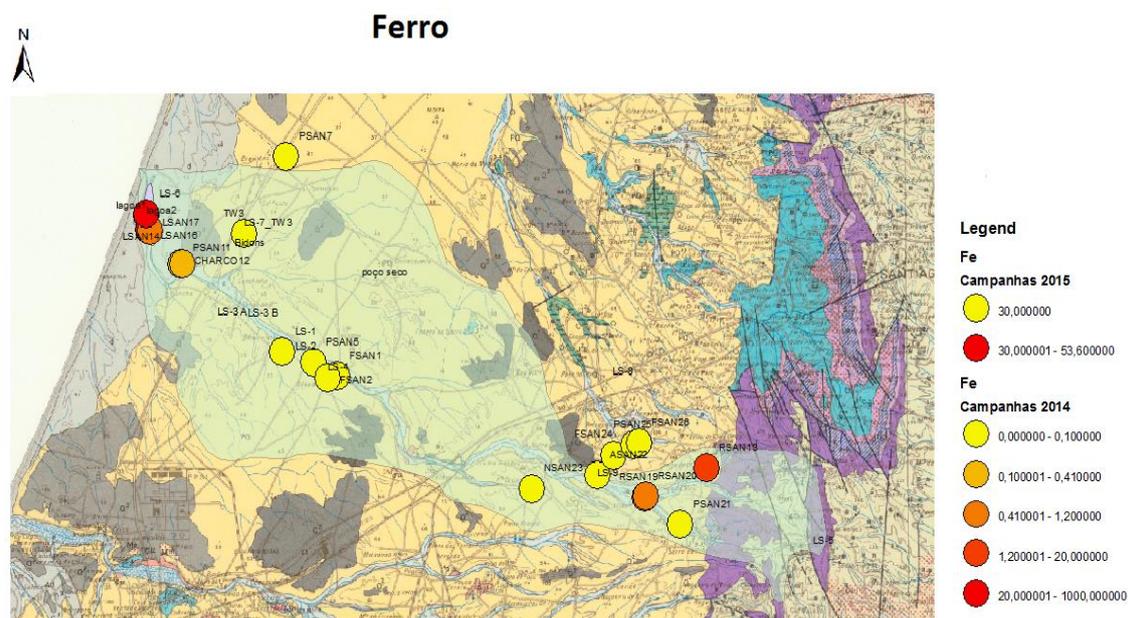


Fig.31. Distribuição espacial das concentrações de ferro total analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de ferro em mg/L.

Tendo em conta a geologia da região, a única formação capaz de fornecer ferro à Lagoa é a formação de traquitos e microsienitos, localizada na zona NE da bacia. Por esta passam as ribeiras (cujas amostras são a RSAN19 e RSAN20), que apresentam valores consideráveis de ferro. No entanto, os registos da presença de elevadas concentrações de ferro na água da Lagoa da Sancha são recentes e datam de 2000. Este facto é indicador da presença de contaminação antrópica.

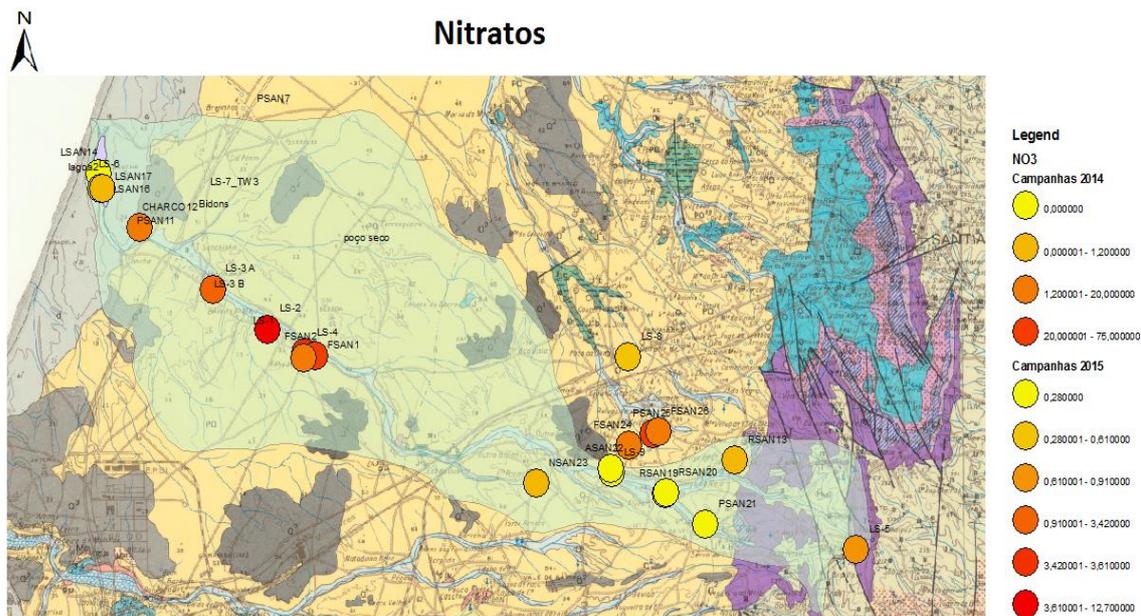


Fig.32. Distribuição espacial das concentrações de nitratos analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de ferro em mg/L.

O excesso de nitratos é encontrado essencialmente nos pontos localizados na parte central da bacia hidrográfica (Barranco dos Bêbedos), devido à presença de numerosos campos agrícolas e de criação de gado, apontando deste modo para uma possível ocorrência de poluição agrícola.

Os valores elevados de Sr (Fig. 33) na Lagoa da Sancha (872 mg/L) e nos pontos LS-4 e LS-1 podem evidenciar contaminar marinha, nomeadamente na Lagoa da Sancha devido a galgamentos do mar para dentro desta.

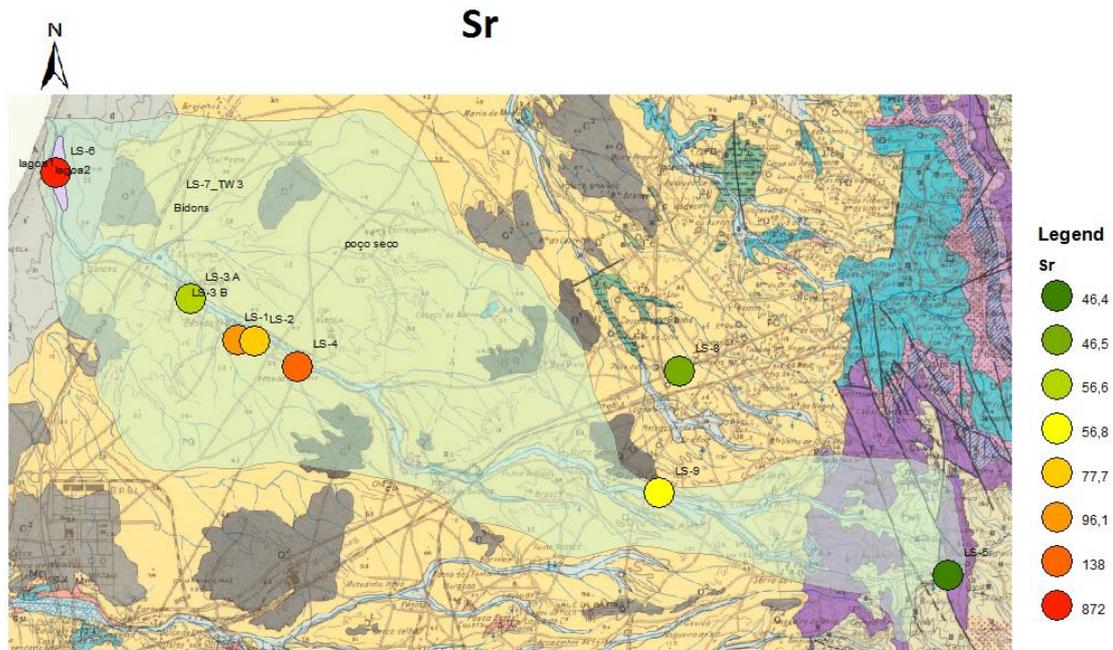


Fig.33. Distribuição espacial das concentrações de estrôncio analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de Sr em mg/L.

Não é perceptível na Fig. 34 mas o valor mais elevado da concentração em enxofre total foi medido na água da Lagoa da Sancha (LS-6) com 263 mg/L, sendo o valor ligeiramente abaixo (260 mg/L) respetivo à zona dos recipientes com contaminantes (LS-7 /TW3).

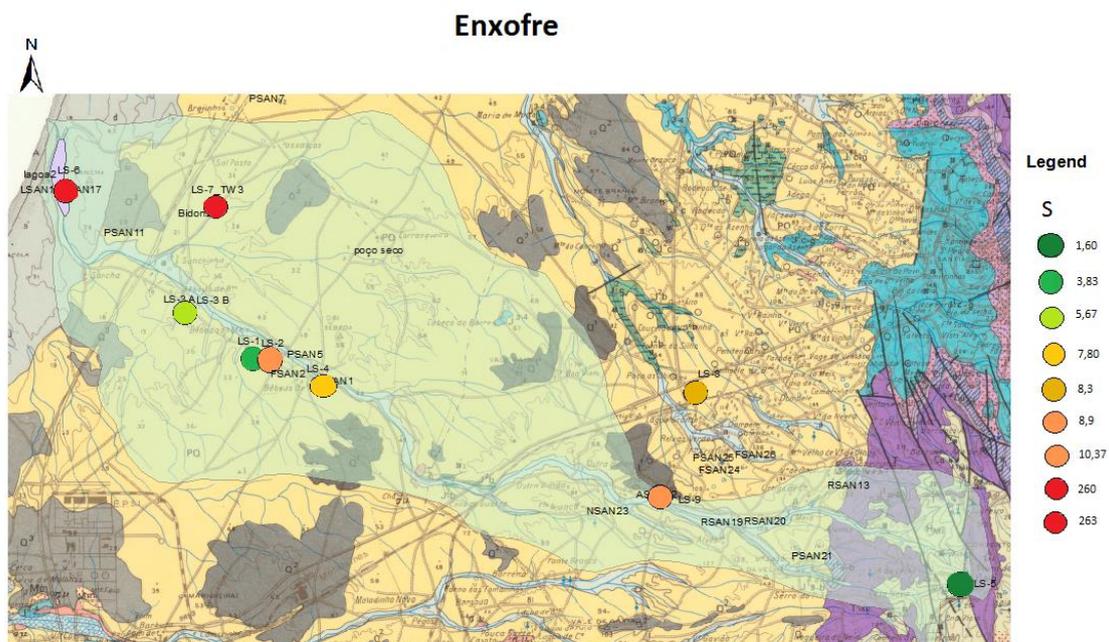


Fig.34. Distribuição espacial das concentrações de enxofre total analisadas nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha (sobre Carta Geológica Folha 42C – Santiago do Cacém); valores de S em mg/L.

Na região em estudo a atividade agrícola e pecuária são intensas, aproveitando os terrenos aluvionares ao longo das ribeiras, e poderão explicar a presença de algum sulfato, apesar de não ser observada nenhuma correlação entre as concentrações esta espécie e do ião nitrato.

Na Fig. 35 pode-se ver a relação entre as concentrações dos iões sulfato e nitratos nas águas da bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha. Duas águas destacam-se claramente, a PSAN25 e a FSAN1, correspondendo a primeira a um poço e a segundo a um furo. FSAN1 apresenta contaminação apenas em nitratos, já a água do poço (PSAN25) tem contaminação nos dois elementos. Esta pode dever-se, tal como na FSAN1, a contaminação agrícola (uso de fertilizantes) em conjunto com uma mistura de água doce com água salgada. As restantes águas amostradas apresentam essencialmente mais contaminação em sulfatos do que em nitratos, demonstrando por isso uma certa independência dos nitratos.

Das amostras provenientes da lixiviação do solo (LS7-S) e do crude (LS7-C), da zona contaminada, apenas a obtida através do solo apresenta concentrações elevadas em sulfatos (25,5 mg/L), tendo um valor baixo em nitratos (3,38 mg/L). A amostra obtida pela lixiviação do crude demonstrou valores muito baixos tanto em sulfatos (0,51 mg/L) como em nitratos (0,09 mg/L).

Na Fig.35 não foram representados os valores relativos á Lagoa da Sancha, pois estes apresentavam valores em sulfatos bastante superiores ao das restantes amostras, nomeadamente, 789 mg/L na amostra LS6 e 521 mg/L na amostra LSAN14. Quanto aos nitratos estas duas amostras apresentaram valores inferiores aos limites de deteção, <0,3 para a amostra LS6 e <3 para a LSAN14.

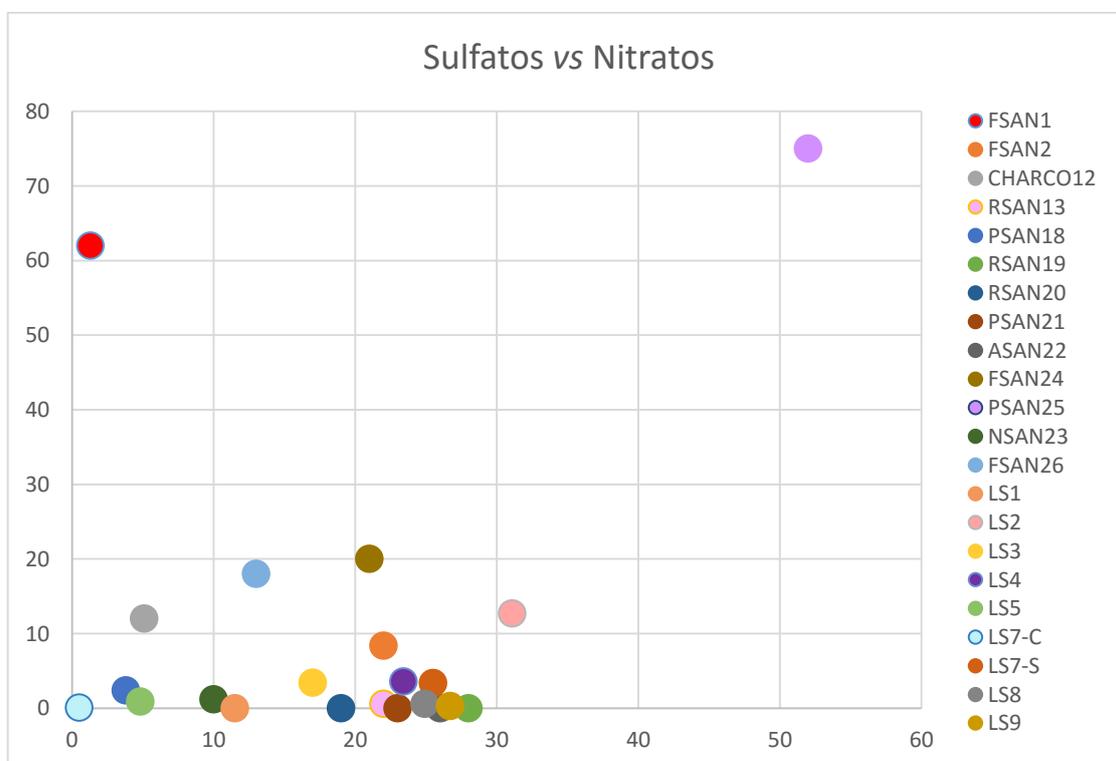


Fig. 35 Representação dos valores obtidos em nitratos e sulfatos, em mg/L (Campanhas 2014 e 2015).

Os hidrocarbonetos possuem enxofre na sua composição. A análise realizada, nas campanhas de 2014, à amostra de água junto aos recipientes de hidrocarbonetos (TW3) revela a presença de elevadas concentrações de S (TW3 = 260 mg/L). Deste modo, o S dos sulfatos presentes na água da Lagoa da Sancha (LSAN14=180 mg/L) poderá ter como origem:

- Na dissolução de rochas na parte montante da bacia hidrográfica, onde ocorrem mineralizações de sulfuretos (apesar das concentrações de S nas amostras de água subterrânea e superficial não serem elevadas);
- Na invasão periódica da água da Lagoa pela água do mar, em períodos de tempestade;
- No spray marinho que pode ser muito forte em altura de tempestades;
- No S com origem na contaminação por hidrocarbonetos a montante e transportado pelas águas subterrâneas, que emergem na zona da Lagoa, sob a forma de S^{2-} , HS^- ou H_2S (posteriormente oxidado para SO_4^{2-}).

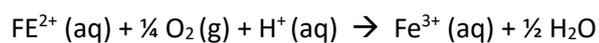
A concentração de sulfato com origem na água do mar não permite explicar as alterações químicas que a Lagoa da Sancha tem sofrido nos últimos 16 anos, nomeadamente a acidificação, pois a água do mar tem pH superior a 8 e qualquer mistura faria subir o pH da água, no entanto a oxidação do S reduzido com a formação de SO_4 já permite explicar o pH ácido da água da Lagoa. De facto, a oxidação das espécies HS^- ou H_2S liberta para a solução iões H^+ que acidificam a água e permitem a ocorrência de elevadas concentrações de metais, nomeadamente de ferro.

A água da Lagoa da Sancha apresenta composição físico-química semelhante ao de uma água resultante da lixiviação de sulfuretos, e a sua projeção num diagrama de estabilidade pH vs Eh (Fig. 36) cai no campo de estabilidade das águas de mina, apesar de ter uma origem diferente destas (Cruces, 2015).

As águas de mina são águas muito ácidas, com pH extremamente baixo, muito ricas em metais, que têm origem na oxidação de minerais sulfuretos provenientes de escombros (resíduos) da exploração mineira, criando um grande impacto ambiental.

Para as águas da Lagoa da Sancha não drenam resíduos de atividade mineira, no entanto a presença de recipientes com lamas de hidrocarbonetos a montante da Lagoa, enterrados na zona da Sanchinha, fazem suspeitar que podem ser os responsáveis pela composição atual da água da Lagoa. Tal como mostra a análise da lama dos recipientes, os hidrocarbonetos são componentes orgânicos ricos em enxofre. A oxidação dos compostos orgânicos promove a redução da água subterrânea e as espécies mais comuns de S serão S^{2-} , HS^- e H_2S . Quando esta água encontra um ambiente oxidante (contacto com a atmosfera, por exemplo) as espécies reduzidas de S oxidam para a forma de SO_4 , libertando para a solução iões H^+ , que acidificam a água. A acidez elevada permite que metais tais como o Fe, Al, Mn, se mantenham em solução, aumentando a sua concentração.

A montante da Lagoa da Sancha, existem formações de rocha filonianas, que dissolvidas pelas águas superficiais e subterrânea que contribuem com Fe^{2+} para a Lagoa. O ferro ferroso (Fe^{2+}) é oxidado, passando a ferro férrico (Fe^{3+}), consumindo H^+ no processo segundo a seguinte equação:



Esta reação está dependente do pH uma vez que o Fe^{3+} para permanecer em solução necessita que o pH do meio seja inferior a 3,5, senão precipita em forma de hidróxido. Assim, como a Lagoa tem sempre o pH baixo, os valores de Ferro mantêm sempre elevados.

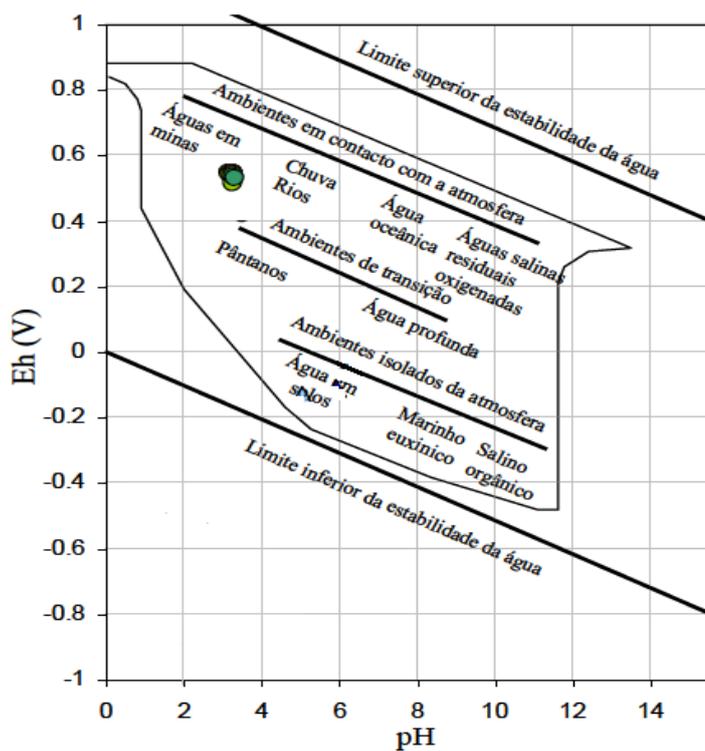


Fig.36. Projeção da água da Lagoa da Sancha no Diagrama Eh versus pH de Langmuir (1997), adaptado de Cruces (2015).

6. Geoquímica Isotópica

6.1 Introdução

6.1.1 Isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$

Isótopos são átomos do mesmo elemento químico que apresentam um número diferente de neutrões no núcleo, tendo o mesmo número atómico mas diferente massa. Os isótopos ambientais estáveis ou radioativos, podem ser definidos como aqueles isótopos que ocorrem naturalmente no ambiente.

No contexto hidrológico e hidrogeológico os isótopos ambientais são utilizados como traçadores (de águas superficiais e subterrâneas) em estudos de proveniência e, como tal, permitem estimar a localização de áreas de recarga e avaliar processos de mistura de água doce/água salgada (Clark e Fritz, 1997) entre outras.

A propriedade dos isótopos que permite a sua utilização em hidrogeologia é o fracionamento. Os processos de fracionamento isotópico são os responsáveis pelas variações nas razões isotópicas associadas ao ciclo hidrológico, por estarem dependentes da evaporação e condensação. Nos aquíferos as águas podem reagir com fases sólidas e gasosas, ou mistura com outras águas, alterando a sua composição isotópica.

As diferenças relativas entre os isótopos são determinadas através da medição da relação diferencial entre átomos, com espectrómetros de massa. Esta relação isotópica (δ) mede a razão entre o isótopo mais pesado e o mais leve na amostra e a mesma razão num padrão de referência internacional expressa em permilagem (‰).

A razão isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é dada pela Equação seguinte sendo referida ao padrão V-SMOW (Vienna - Standard Mean Ocean Water), à qual é também referida a razão isotópica do hidrogénio, $^2\text{H}/^1\text{H}$.

Equação:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{amostra}} = \frac{\left[\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{padrão}} \right]}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{padrão}}}$$

Onde,

$\delta^{18}\text{O}$ amostra - é a concentração isotópica em partes por mil de ^{18}O na amostra;

$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ amostra - é a razão relativa entre ^{18}O e ^{16}O na amostra;

$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ padrão - é a razão relativa entre ^{18}O e ^{16}O no padrão internacional.

Baseando-se em aproximadamente 400 amostras de água de precipitação provenientes de várias regiões do globo, Craig (1961) encontrou uma correlação linear entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ que representam a reta global de águas meteóricas, *Global Meteoric Water Line* (GMWL), descrita pela equação de reta $\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$. Vários estudos posteriores têm mostrado a existência de retas de correlação com declives e origem distintos da reta de Craig, como resultado de parâmetros locais climáticos e geográficos (Clark e Fritz, 1997, Carreira *et al.*, 2009, entre outros).

Deste modo, para estudos locais é importante a utilização de uma reta de águas meteóricas regional. Visando a calibração destes isótopos na atmosfera a Agência Internacional de Energia Atômica (OIEA) mantém um banco de dados de medição das razões isotópicas $\delta^2\text{H}$, ^3H e $\delta^{18}\text{O}$ em estações meteorológicas ao longo de todo o mundo.

Carreira *et al.* (2009) recorreu aos valores anuais de precipitação média ponderada em sete estações diferentes de Portugal Continental onde foram estimados os gradientes isotópicos para o $\delta^2\text{H}$ e para o $\delta^{18}\text{O}$. A equação resultante para a representação de uma reta de água meteórica para Portugal foi $\delta^2\text{H} = (6.78 \pm 0.10) * \delta^{18}\text{O} + (4.45 \pm 4.64)$.

Sendo a composição isotópica da água de precipitação dependente dos fenómenos de evaporação, condensação e temperatura, esta varia com a altitude, ficando mais empobrecida em ^{18}O e ^2H para valores crescentes de altitude. A magnitude do efeito de altitude é função da morfologia da área e das condições meteorológicas que levam à formação de precipitação.

6.1.1.1 Resultados dos isótopos estáveis de ^{18}O e ^2H

A composição isotópicas das águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foi usada para estimar e avaliar processos de mistura de água doce/água salgada.

Tabela 10. Resultados obtidos para as razões isotópicas em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas águas superficiais e subterrâneas da bacia Hidrográfica da Sancha.

Amostras	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
LS-1	-4,2	-28,6
LS-2	-4,1	-31,7
LS-3	-4,0	-28
LS-4	-3,9	-30,5
LS-5	-3,3	-22,3
LS-6	9,6	34,9
LS-8	-3,3	-21,9
LS-9	0,3	-6,6

Pela observação e análise da Fig.37 pode-se perceber que todas as amostras analisadas apresentam um desvio relativamente às retas de águas meteóricas (global e de Portugal). As águas subterrâneas formam um grupo de águas com composição isotópica semelhante. Quatro águas destacam-se das restantes, sendo elas a LS-5, LS-6, LS-8 e LS-9.

O desvio às retas de águas meteóricas dá-se no sentido de enriquecimento em ^{18}O , provavelmente por a região em estudo ser próxima do litoral. As amostras LS5, LS8 e LS9 mostram desvio no sentido de evaporação em não equilíbrio. As águas LS-5 e LS-8 foram amostradas em poços e a sua representação no gráfico sobrepõe-se. Estas evidenciam um enriquecimento em isótopos pesados em consequência de evaporação. Por sua vez a água LS-9 pertence a uma albufeira demonstrando uma mistura entre água do mar com uma água evaporada em não equilíbrio.

A amostra da água da Lagoa da Sancha (LS6) mostra tratar-se de uma água com mistura de água do mar (ou mesmo só água do mar) evaporada.

Na verdade, as amostras enviadas para a análise de isótopos foram recolhidas num período de amostragem onde a evaporação era elevada, altura do ano relativamente seca (campanhas de 9 e 10 de Julho de 2015).

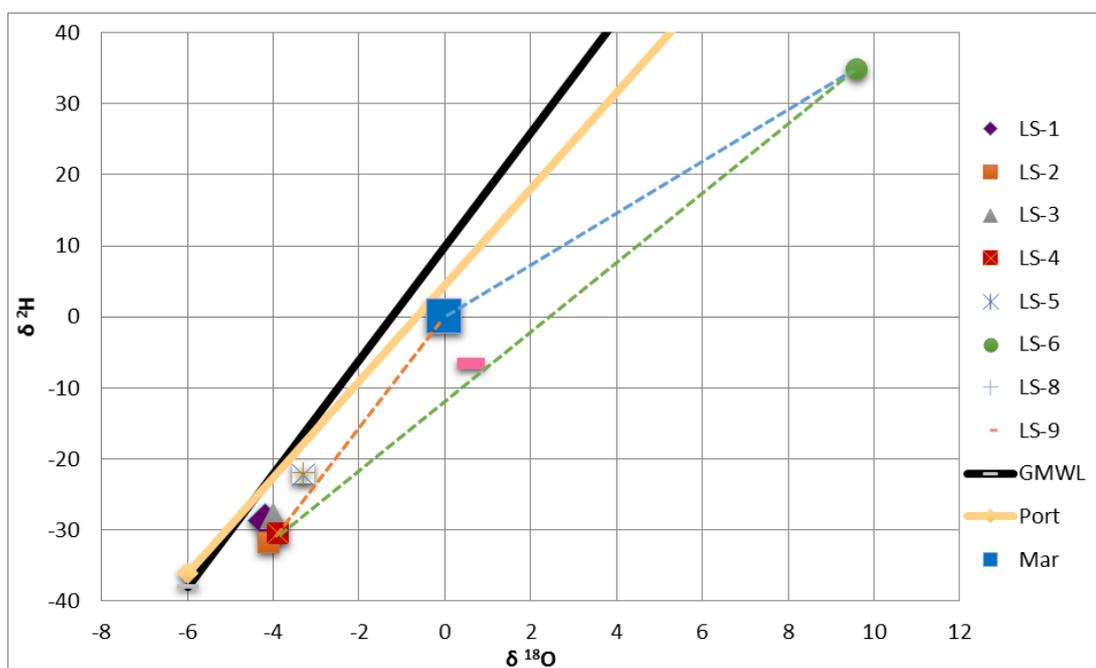


Fig. 37. Representação das razões isotópicas $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ das águas superficiais e subterrâneas da Bacia Hidrográfica da Sancha; está também representada a reta de águas meteóricas global (GMWL, Craig, 1961) e a reta de águas meteóricas de Portugal (Port, Carreira *et al.*, 2009), bem como linhas de possíveis misturas de água e/ou evaporação em não equilíbrio.

6.1.2 Isótopos estáveis de C - $\delta^{13}\text{C}$

O carbono tem dois isótopos estáveis, que ocorrem naturalmente: ^{12}C (98,89%) e ^{13}C (1,11%). As razões isotópicas são referidas padrão V-PDB (Viena Pee Dee Belemnite), em ‰.

A atmosfera apresenta $\delta^{13}\text{C}$ da ordem de -7 ‰. O carbono orgânico com origem na vegetação tem valores muito mais negativos; a maioria das plantas terrestres têm $\delta^{13}\text{C}$ que variam entre -24 e -34 ‰ (Bullen e Kendall, 1998); plantas aquáticas, do deserto, e gramíneas tropicais, possuem $\delta^{13}\text{C}$ que variam de -6 a -19 ‰ (Deines, 1980 *in* Bullen e Kendall, 1998). Por sua vez as algas e líquenes apresentam $\delta^{13}\text{C}$ entre -12 e -23 ‰.

Rochas carbonatas marinhas têm tipicamente valores de $\delta^{13}\text{C}$ muito próximos do padrão, ou seja, 0 ± 5 ‰. Os carbonatos lacustres apresentam geralmente $\delta^{13}\text{C}$ mais baixos devido à incorporação de CO_2 derivado da decomposição de material vegetal no solo. Os carbonatos formados por oxidação de CH_4 biogénico (que é muito empobrecido em ^{13}C) têm valores de ^{13}C mais negativo, enquanto que carbonatos formados em sistemas orgânicos ricos removem porções significativas do total de carbono inorgânico dissolvido (CID) para a fase gasosa, podem ter valores muito positivos ($> + 20$ ‰) (Bullen e Kendall, 1998).

Segundo Bullen e Kendall (1998) os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para o carbono inorgânico dissolvido (CID) em águas subterrâneas são geralmente na gama de -5 a -25 ‰. As reações primárias que produzem CID são:

- (1) Alteração de minerais de carbonato por chuva ácida ou outros ácidos fortes;
- (2) Alteração de minerais silicatados promovida pelo ácido carbónico dissolvido (com origem biogénica no solo);
- (3) Alteração de minerais de carbonato por ácido carbónico.

Tanto a primeira como a segunda reação produzem CID idêntico em $\delta^{13}\text{C}$ para a composição, quer do carbonato ou do ácido carbónico, respetivamente, e a terceira reação produz CID com um valor de $\delta^{13}\text{C}$ exatamente intermédio entre as composições de acordo com o carbonato e o ácido carbónico. Por conseguinte o CID produzido exclusivamente pela terceira reação é idêntico ao CID produzido em quantidades iguais pelas primeiras e segundas reações (Bullen e Kendall, 1998). A Fig.38 apresenta valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ para vários ambientes no ecossistema segundo Pereira e Benedito, 2007.

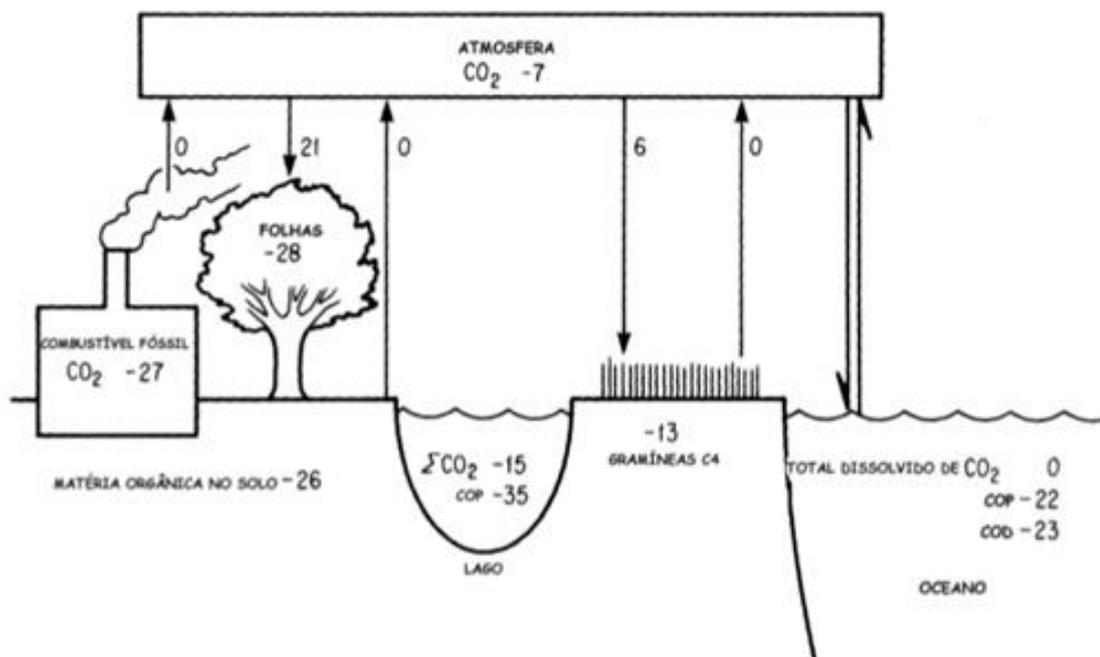


Fig.38. Distribuição do $\delta^{13}\text{C}$ no ecossistema em %. As setas indicam o fluxo de CO_2 e os seus números indicam o fracionamento que ocorre durante a transferência. COP: carbono orgânico particulado, COD: carbono orgânico dissolvido. (Peterson e Fry, 1987 *in* Pereira e Benedito, 2007).

Segundo Murphy e Morrison (2007), a composição isotópica do carbono orgânico dissolvido pode ser usada para monitorizar a mineralização dos contaminantes no ambiente. Por exemplo, num sítio onde a água subterrânea de um aquífero está contaminada por combustível de avião, o valor de $\delta^{13}\text{C}$ para o carbono orgânico dissolvido varia entre -28 e +11,9‰. O valor de $\delta^{13}\text{C}$ para o combustível de avião estava a -27‰ e seguindo a degradação sob condições aeróbicas produzido por carbono orgânico dissolvido obtiveram-se valores de -26‰ ou -18‰ sob condições de sulfato reduzido. Em períodos de pouca chuva ou de falta de oxigénio, quando a metanogénese é o principal processo, os valores de carbono orgânico dissolvido são superiores a +11,9‰. Os resultados obtidos neste estudo demonstram que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico dissolvido podem ser usados como indicadores de zonação dos processos de biodegradação.

Miljevice e Globocanin (2007) estudaram os hidrocarbonetos aromáticos intensamente utilizando análises de $\delta^{13}\text{C}$ em registos de sedimentos, pois podem ser indicativos de uma variedade de fontes de contaminantes, tais como os derrames de petróleo ou de processos de combustão, mostrando valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -24 ‰ e -25 ‰.

6.1.2.1 Resultados do isótopo estável ^{13}C

A água da Lagoa da Sancha foi objeto de estudo da razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ para estimar a origem do carbono dissolvido (orgânico de vegetação, mineral ou orgânico de hidrocarbonetos).

Os resultados obtidos para a razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}$ na água da Lagoa, amostra LS-6, foi de -17,3.

A razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ obtida para a água da Lagoa indica que a maior parte do C tem origem orgânica. Assumindo valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos de zero para as rochas carbonatas, o C presente na água deverá ter contribuição de $\text{CO}_2(\text{g})$ atmosférico, $\text{CO}_2(\text{g})$ orgânico no solo e em menor quantidade com origem em hidrocarbonetos (Fig.38). A razão isotópica encontrada pode também representar uma água subterrânea que dissolveu carbono sedimentar das rochas carbonatadas com alguma contribuição de C mais leve de hidrocarbonetos (Fig. 39).

Se a água subterrânea da Lagoa da Sancha circular nas rochas carbonatadas que estão por baixo das areias, o valor analisado de ^{13}C de -17,3‰ pode resultar de uma mistura entre óleo (hidrocarbonetos) com o carbono dissolvido (Fig. 39).

Em redor da Lagoa existe intensa vegetação e segundo Bullen e Kendall (1998) plantas aquáticas possuem $\delta^{13}\text{C}$ que variam de -6 a -19 ‰ e algas e líquenes apresentam valores entre -12 e -23 ‰, estando o -17,3 ‰ dentro destes intervalos. Deste modo, a intensa vegetação em redor da Lagoa pode estar a contribuir para o valor obtido.

Com todas estas contribuições, não é possível, só pelo isótopo de carbono, dizer que a contaminação da Lagoa é apenas por hidrocarbonetos, pois se realmente for esta estará mascarada por diversas fontes.

A Fig. 39 apresenta um esquema da variação de ^{13}C e concentração de hidrocarbonetos entre as lamas dos recipientes e a Lagoa da Sancha.

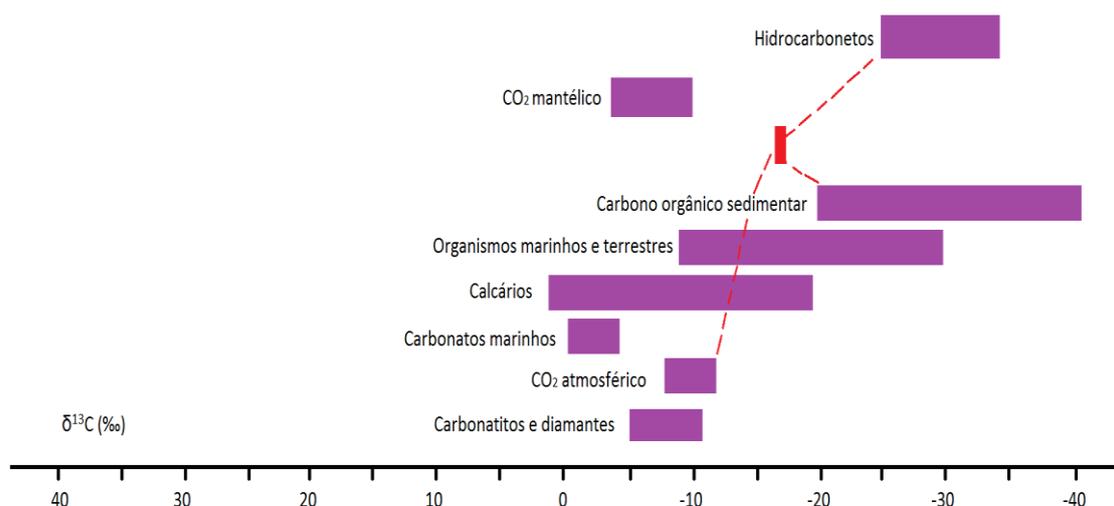


Fig.39. Razão isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ em diferentes materiais de acordo com os vários autores apresentados no texto. A vermelho está representada a composição em $\delta^{13}\text{C}$ da Lagoa da Sancha; a linha a tracejado representa possíveis contribuições de C.

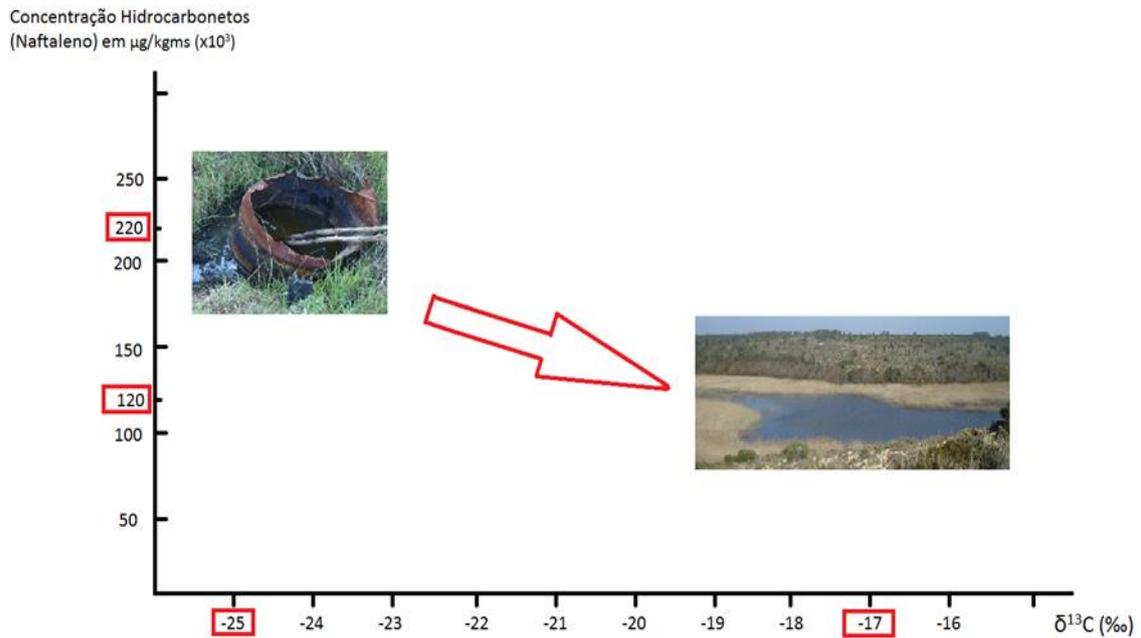


Fig.40. Gráfico esquemático da concentração de hidrocarbonetos (Naftaleno) versus $\delta^{13}\text{C}$. Localização estimada para a substância oleosa nos recipientes do local TW3 (220000 $\mu\text{g}/\text{kgms}$ – campanha de 2014 - e $\delta^{13}\text{C}=-25\text{‰}$) e água da Lagoa da Sancha no ponto LS-6 (120000 $\mu\text{g}/\text{kgms}$ – campanha de 2015 - e $\delta^{13}\text{C} = -17,3\text{‰}$).

6.1.3 Isótopos estáveis de S - $\delta^{34}\text{S}$

O estudo da relação $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ em águas permite identificar a origem do sulfato dissolvido. O conteúdo em $\delta^{34}\text{S}$ é diferente na água do mar e na água continental (Back e Hanshaw, 1965 in Custódio e Llamas 1983) e o sulfato meteórico apresenta valores da ordem de +20 ‰ em $\delta^{34}\text{S}$. O sulfato oceânico e de minerais evaporíticos apresenta valores de +20‰ e o sulfato oceânico dissolvido tem o valor de +9,6‰, A Fig. 41 mostra os valores de $\delta^{34}\text{S}$ mais comuns em diversos materiais e ecossistemas.

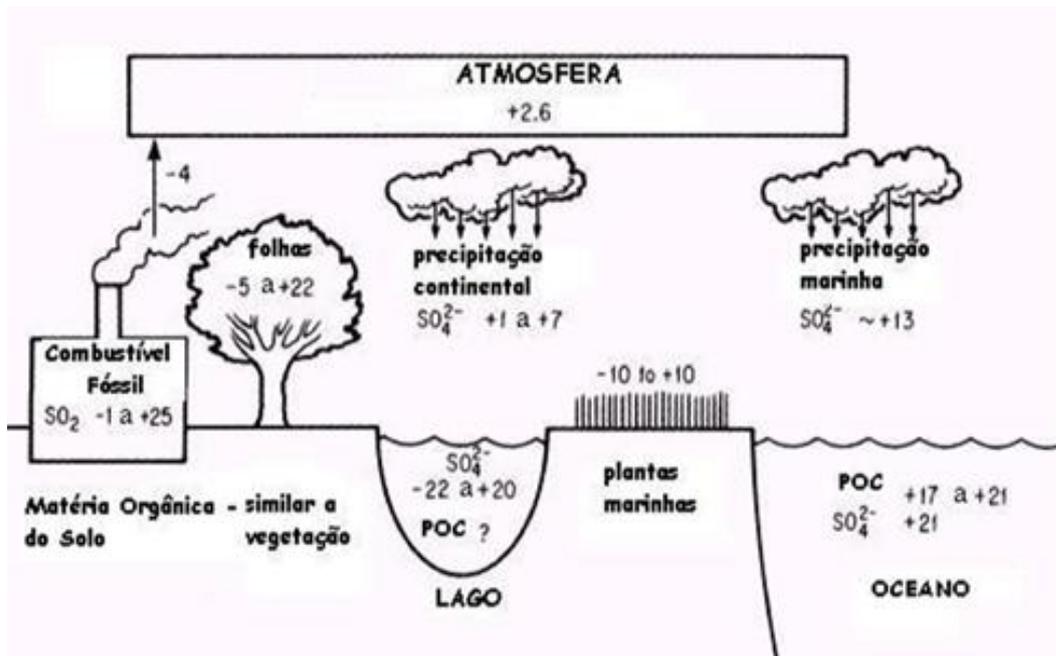


Fig.41. Distribuição do $\delta^{34}\text{S}$ nos ecossistemas em ‰. (Peterson e Fry, 1987 in Pereira e Benedito, 2007).

6.1.3.1 Resultados do isótopo estável ^{34}S

A razão $\delta^{34}\text{S}$ foi analisada para determinar a origem do sulfato (marinho ou de contaminação por hidrocarbonetos) nas águas.

Os resultados obtidos para a razão isotópica em $\delta^{34}\text{S}$ na água da Lagoa, amostra LS-6, foi de 12,4.

O sulfato oceânico e de minerais evaporíticos apresenta valores de +20‰ e o sulfato oceânico dissolvido tem o valor de +9,6‰, deste modo o valor analisado de +12,4‰ pode ter origem na água do mar (sulfato oceânico dissolvido) evaporada ou na água subterrânea que está a dissolver os minerais das rochas evaporíticas presentes na base da Lagoa da Sancha, causados pela entrada da água do mar na lagoa que, em períodos de maior seca, evapora e precipita as fazes minerais evaporíticas.

A técnica de utilização conjunta dos isótopos estáveis $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ (Xiaosi Su *et al.*, 2011) permite avaliar o processo de biodegradação de hidrocarbonetos ao longo de uma pluma de contaminação. De acordo com estes autores a razão $\delta^{13}\text{C}$ é menor na pluma de contaminação do que na água subterrânea não contaminada, e o carbono inorgânico dissolvido (DIC) diminui no sentido da propagação do poluente. Quando ocorre aumento do DIC na água subterrânea é indicação da ocorrência de processos de biodegradação dos hidrocarbonetos.

Por outro lado, a razão isotópica $\delta^{34}\text{S}$ diminui ao longo da pluma, enquanto a concentração de SO_4^{2-} aumenta. A biodegradação dos hidrocarbonetos provoca a redução bacteriana do sulfato (Xiaosi Su *et al.* 2011).

Como as amostras de água recolhidas na Lagoa da Sancha mostra elevado grau de evaporação, não é possível identificar, através do conteúdo em $\delta^{34}\text{S}$, o grau de mistura entre água do mar e água continental. No entanto é possível dizer que o S presente nos sulfatos dissolvidos na água não provem da dissolução da pirite, pois nesse caso a razão isotópica $\delta^{34}\text{S}$ teria valores negativos ($\delta^{34}\text{S}$ da água da lagoa = +12,4 ‰).

A possível contribuição de S com origem nos hidrocarbonetos ou biodegradação destes no local da contaminação está mascarada pela mistura da água da Lagoa com a água do mar. Além disso, não existe informação química e isotópica sobre a água subterrânea no seu percurso entre a fonte contaminante e a Lagoa.

7. Contaminação por Hidrocarbonetos

7.1 Transporte e Dissolução de Hidrocarbonetos

O petróleo, no seu estado natural, é uma mistura complexa de muitos compostos diferentes, sendo que, a maioria deles é formada apenas por carbono e hidrogénio, os hidrocarbonetos. Pequenas quantidades de outros elementos também estão presentes, como o nitrogénio (0 – 0,5%), enxofre (0 – 6%), oxigénio (0 – 3,5%) e alguns metais (traços). Por não exibirem grupos funcionais, são extremamente apolares e exibem baixa reatividade química à temperatura ambiente.

A destilação do óleo cru produz várias frações de petróleo, com aplicações comerciais definidas. Essas frações são distinguidas pelo seu número de carbono e ponto de ebulição, resumidamente, podem-se classificar em gases de refinaria que são o metano e etano, consumidos nas próprias refinarias; o gás liquefeito de petróleo ou gás de cozinha formado por propano e butano; os produtos leves que são as gasolinas, querosene e nafta; os produtos intermediários, o óleo diesel e alguns lubrificantes; e produtos pesados como os óleos de combustíveis e alguns lubrificantes, parafina, asfalto, coque e vaselina (Kaipper, 2003)

Nas refinarias, o petróleo no estado natural é separado por processos de destilação em diferentes frações de compostos alifáticos, aromáticos e asfálticos durante o refinamento. É através de processos sucessivos que ocorre a produção da gasolina.

Segundo Means *et al.* (1980) in Duarte 2003, tanto os hidrocarbonetos alifáticos (HA) quanto os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) podem ser originados por fontes naturais ou antropogénicas. Entre as fontes antropogénicas observam-se os derramamentos de petróleo ou combustíveis, a pirólise e combustão incompleta de gás, carvão, óleo e madeira. Os hidrocarbonetos alifáticos incluem os n-alcenos, alcenos ramificados, cicloalcenos e os alcenos e são originados principalmente por biossíntese, mas podem ser obtidos a partir de óleos e graxas. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos possuem grupos polinucleares do anel benzénico, altamente lipofílicos que podem ser formados naturalmente durante a queima incompleta de matas, como também são produzidos por combustão, pirólise e pirossíntese de qualquer material orgânico. Podem ainda apresentar pequenas concentrações no petróleo cru (não destilado).

A contaminação por compostos orgânicos deste tipo é mais problemática quando contaminada por hidrocarbonetos aromáticos, nos quais se destacam os BTX, que são espécies de benzeno, tolueno e xilenos, e que contribuem para sérios problemas de saúde pública. Dos hidrocarbonetos aromáticos voláteis destaca-se o naftaleno como o mais problemático.

O naftaleno é um hidrocarboneto aromático dicíclico, cujas moléculas são constituídas por dois anéis benzénicos fundidos. Possui três estruturas de ressonância (Fig.42). À diferença do benzeno, as ligações carbono-carbono do naftaleno não possuem o mesmo comprimento, sendo que as pontes C1-C2, C3-C4, C5-C6 e C7-C8 possuem cerca de 1,36 Å, enquanto que as outras pontes possuem cerca de 1,42 Å. O naftaleno sublima facilmente à temperatura ambiente (HSDB, 1999 in Miranda, 2008).

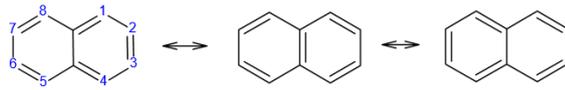


Fig.42. Estrutura química do naftaleno e as suas estruturas de ressonância. As posições 1,4,5 e 8 indicadas na figura são chamadas posições alfa e as posições 2,3,6 e 7 são denominadas posições beta (Miranda, 2008).

Os compostos aromáticos perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina, enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbono e possuem maior mobilidade em água.

Os hidrocarbonetos podem ser classificados em função da sua densidade, em comparação com a densidade da água. Desta forma são divididos em:

- DNAPL (líquidos densos de fase não aquosa) → Hidrocarbonetos mais densos que a água, por exemplo, os hidrocarbonetos clorados;
- LNAPL (líquidos leves de fase não aquosa) → Hidrocarbonetos menos densos que a água como a gasolina e o óleo diesel.

Os Hidrocarbonetos mais leves que a água contaminam apenas a parte superficial do aquífero, enquanto que os hidrocarbonetos mais densos que a água podem contaminar todo o aquífero e até aquíferos inferiores (Fig.43 e 44).

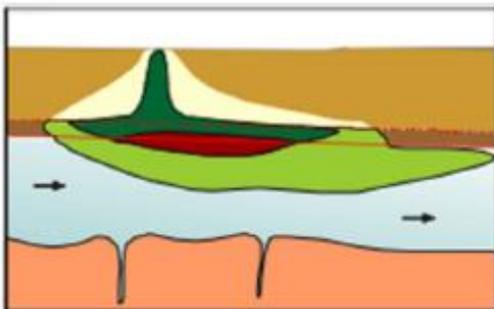


Fig.43. Transporte de contaminantes mais leves que a água

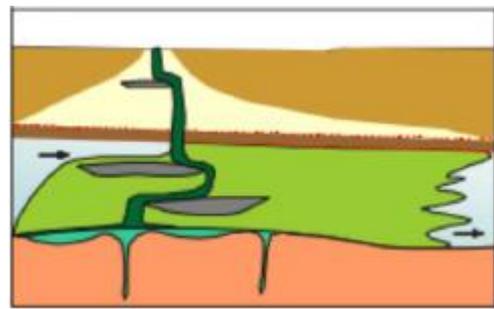


Fig.44. Transporte de contaminantes mais pesados que a água

(modificado de Béraud, 1997 in Duarte, 2003)

Legenda

 Solo Não Saturado	 Fração Gasosa de Hidrocarbonetos
 Corpo Lenticular Não Poroso	 Pluma de Hidrocarbonetos
 Substrato Rochoso Impermeável	 Corpo de Hidrocarbonetos Contaminantes
 Franja Capilar	 Hidrocarbonetos Flutuantes Livres
 Aquífero	 Contaminante Pouco Alterado
	 Fluxo

Estas espécies (BTX) são frequentemente associadas a derrames de tanques de combustível, que por estarem presentes em significativas concentrações na gasolina, e serem razoavelmente solúveis em água, são os contaminantes que primeiro atingem o nível freático.

As diferentes fases de contaminação por hidrocarbonetos são (Fig.45):

- Livre (ou móvel),
- Sorvida (absorção e adsorção ocorrem em simultâneo),
- Dissolvida,
- Vaporizada e
- Condensada.

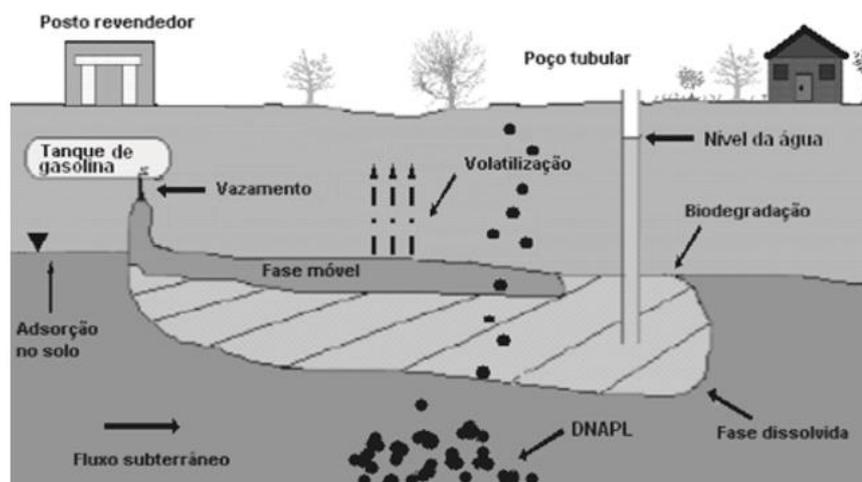


Fig. 45. Dispersão das várias fases de uma contaminação por hidrocarbonetos (Forte *et al.*, 2007).

Quando os hidrocarbonetos entram em contacto com o solo, podem ocorrer 3 fases principais:

1) Ao atravessarem o solo podem ficar retidos, criando a fase adsorvida;

2) Ao migrarem até o nível freático uma parte flutua (fase livre ou móvel) e outra é dissolvida que é a que origina a pluma de contaminação, denominada por fase dissolvida; se a contaminação ocorre e atinge o nível freático, a concentração do poluente (hidrocarbonetos) solubilizado irá aumentar com o tempo e com a distância a jusante do foco, até que se atinja um valor máximo, que será sistematicamente inferior ao da concentração da fonte.

3) A massa de hidrocarbonetos que se volatiliza e solubiliza parcialmente torna-se componentes do vapor do solo e da água subterrânea. A volatilização e solubilização das frações mais leves, ou seja, componentes com menor peso molecular e menor pressão de vapor, tendem a tornar a massa remanescente de hidrocarbonetos mais densa e menos móvel (EPA, 1996 *in* Mindrisz, 2006). Quanto aos hidrocarbonetos da fase de vapor, estes são muito mais móveis e podem migrar relativamente a grandes distâncias ao longo de caminhos de fluxo preferenciais como fraturas, juntas, camadas de areia e linhas de utilidades subterrâneas (EPA, 1996 *in* Mindrisz, 2006). Segundo EPA (1991, *in* Mindrisz, 2006), esta via de transporte pode espalhar os contaminantes numa maior área no aquífero com velocidade até 10.000 vezes mais rápida do que através do movimento da água subterrânea.

Este fenômeno associado á dispersão dos hidrocarbonetos é afetado pela:

- Sinuosidade do percurso migratório no subsolo (resulta das propriedades físicas do solo);
- Difusão molecular (relacionada com as diferenças de concentração do contaminante em solução).

Os principais processos físicos que controlam a migração de compostos orgânicos no solo são:

- Advecção – que é o mecanismo no qual os contaminantes seguem coincidentemente o fluxo subterrâneo;
- Dispersão – mecanismo responsável pela diminuição de concentração dos contaminantes;
- Atenuação – que é a redução de contaminantes transportados pela advecção.

Existem fatores de desaceleração que retardam a migração dos hidrocarbonetos e solventes halogenados no subsolo:

- Adsorção, quando as moléculas são atraídas para a superfície das partículas do solo, por forças químicas ou elétricas;
- Absorção, quando o contaminante (hidrocarbonetos) fica preso nos poros do solo, por forças capilares;
- Degradação do produto, principalmente por biodegradação, (que é o fator de atenuação de poluição por hidrocarbonetos mais expressivo).

A atenuação natural refere-se aos processos físicos, químicos e biológicos que facilitam a remediação natural. Este processo limita bastante o deslocamento dos contaminantes e, portanto, reduz a extensão da contaminação no meio ambiente. Tanto a volatilização como a biodegradação tendem a remover seletivamente os hidrocarbonetos mais leves, e esse é um dado importante uma vez que a fração mais leve inclui os hidrocarbonetos monoaromáticos, tais como, benzeno, tolueno e xileno. Esses compostos apresentam uma pressão de vapor relativamente alta, e por isso são mais facilmente volatilizados em comparação com os outros componentes da gasolina. Esses compostos também são facilmente degradados por microrganismos, no entanto, se as concentrações forem muito elevadas podem ser tóxicas para esses mesmos organismos. (segundo Bauman, 1990, *in* Duarte, 2003).

De uma forma geral o processo de atenuação natural dos compostos derivados do petróleo consiste na redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes na água subterrânea ao longo do tempo e distância do local onde ocorreu o derrame, devido a processos físico-químicos e biológicos naturais, podendo ocorrer em condições aeróbicas ou anaeróbicas. A maioria destes microrganismos são bactérias, havendo também actinobactérias, fungos e leveduras.

A biodegradação é um processo onde microrganismos começam a consumir seletivamente hidrocarbonetos que compõem os combustíveis, transformando-os em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), biomassa microbológica e húmus. Na biodegradação aeróbica, o oxigênio dissolvido é o recetor de eletrões, sendo o recetor preferencial dos microrganismos, devido ao maior ganho de energia nesse tipo de reação. Na degradação anaeróbica, os recetores de eletrões são o nitrato (NO³⁻), o ferro (III), o sulfato (SO₄²⁻), o manganês e o dióxido de carbono (CO₂), entre outros (Silva 2002, Nunes e Corseuil 2007, *in* Bezerra *et al.* 2012).

Um grande número de microrganismos, que por norma se servem de diversas fontes de carbono, pode também servir-se dos hidrocarbonetos para o desenvolvimento dos seus processos vitais.

Mindrisz (2006) enuncia os seguintes grupos de microrganismos como os mais importantes nestes processos, por serem os mais estudados e pela sua atividade nos processos naturais:

- *Pseudomonas*: fazem parte de um género que envolve um grande número de espécies, desenvolvem-se no ar, no solo e em águas doces e salgadas; são utilizadores de hidrocarbonetos, podendo atuar sobre querosene, petróleo, gasolina, metano, hexano, pentano, naftaleno e parafina;

- *Desulfovibrios*: são anaeróbicos, reduzindo os sulfatos e sulfitos. Podem ser encontrados no solo, em águas doces ou salgadas e nos lodos dos oceanos;

- *Actinobactérias*: algumas destas espécies são capazes de utilizar a maioria dos hidrocarbonetos, petróleo, parafina e borracha.

A capacidade de utilização de hidrocarbonetos pelos microrganismos depende de diversos fatores, entre os quais, a estrutura dos hidrocarbonetos (tamanho da cadeia de átomos de carbono, insaturações, ramificações, entre outros), a presença de enzimas específicas, efeito tóxico sobre as células e produtos tóxicos de metabolismo. O desenvolvimento destes microrganismos e consequentemente a eficiência do sistema são função da temperatura, quantidade de nutrientes e oxigênio. Sabe-se que, em maiores profundidades a velocidade de degradação é mais lenta, normalmente em função de concentrações mais baixas de oxigênio ou de populações menores de microrganismos. As populações podem ser relativamente pequenas em alguns solos, mas a introdução de compostos de petróleo acelera processos metabólicos microbianos e pode estimular o crescimento dessa população de bactérias e fungos.

A migração dos hidrocarbonetos para o interior e ao longo de um aquífero, e todos os processos físicos e biológicos que os acompanham, provocam alterações geoquímicas na água. Essas alterações geram cinco zonas geoquímicas distintas na zona saturada do aquífero (Baedeker *et al.*, 1993; Bennett *et al.*, 1993 *in* Delin 1998), representadas na Fig. 46:

Zona 1: água subterrânea não contaminada.

Zona 2: encontra-se por baixo da zona de "spray" e é caracterizada por baixas concentrações de oxigênio e altas de carbono inorgânico e orgânico total dissolvidos.

Zona 3: consiste numa pluma anóxica das águas subterrâneas contendo elevada concentração de hidrocarbonetos e metais dissolvidos, tais como manganês (Mn²⁺), ferro (Fe²⁺) e ainda metano (CH₄); as concentrações dos metais aumentam com o tempo de permanência

do contaminante porque a sua redução e a metanogénese são as reações mais importantes na pluma anóxica (Baedecker *et al.*, 1993, in Delin 1998).

Zona 4: zona de transição entre condições anóxicas para condições oxigenadas, contém baixas concentrações de hidrocarbonetos como resultado de processos de degradação aeróbicos.

Zona 5: contém concentrações ligeiramente superiores de componentes dissolvidos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (conhecidos como BTEX).

A zona não saturada de um aquífero contaminado com hidrocarbonetos, onde se concentram os contaminantes voláteis, pode ser dividida em três zonas geoquímicas distintas (Fig. 46):

Zona 6: com características oxidantes, com concentrações de O_2 próximo às da atmosfera.

Zona 7: zona de transição, definida por baixas concentrações de O_2 (10-20 %), concentrações de hidrocarbonetos inferiores a 1 ppm e mais elevadas de CO_2 (0-10 %) e de CH_4 (0-10 %).

Zona 8: imediatamente por cima do contaminante, é relativamente anóxica e contém concentrações máximas de CO_2 (> 10 %), CH_4 (> 10 %) e hidrocarbonetos (> 1 ppm).

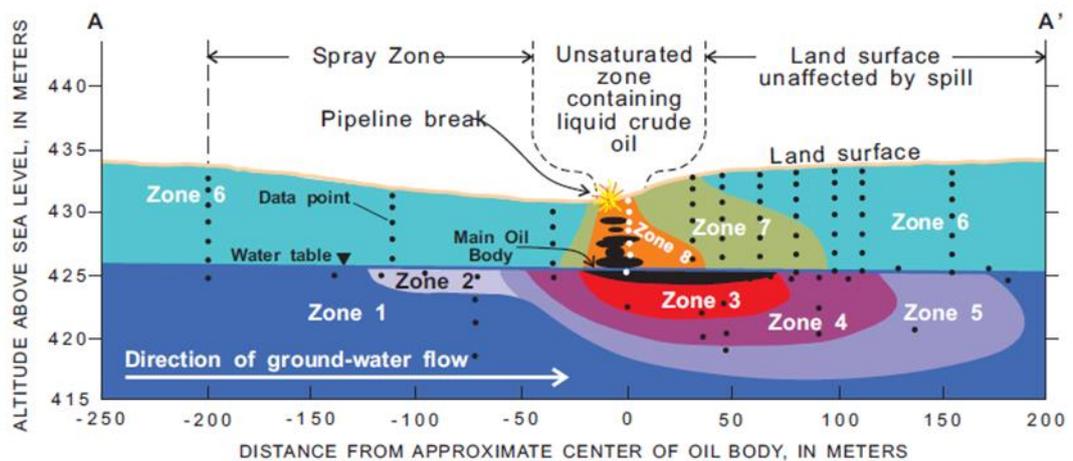


Fig.46. Zonamento geoquímico num aquífero, zona não saturada e zona saturada, ao longo de uma pluma de contaminação por hidrocarbonetos (adaptado de North oil poll, 1997, in USGS, 1998).

7.2 Hidrocarbonetos na Lagoa da Sancha

Nas análises efetuadas à água da Lagoa, charcos e a água subterrânea captada nos furos mais próximos revelou a presença de hidrocarbonetos (Tabela 11) que se integram nas seguintes classes de carbono:

Intervalo de Carbono:

- Petróleo C9-C14
- Querosene e petróleo C10-C16
- Gasóleo C10-C28
- Óleo (motores) C20-C36
- Fuelóleo C10-C36

Na Tabela 11 estão representados os valores obtidos nas análises de hidrocarbonetos em algumas amostras de água e duas de solo (Campanhas de 2014 e 2015).

As análises de hidrocarbonetos realizadas ao solo da Lagoa (LS6- solo) e as efetuadas tanto à água (TW3-água), como ao solo (TW3-solo) presente junto aos recipientes de hidrocarbonetos revelaram a presença de hidrocarbonetos voláteis (naftaleno), nas concentrações de 120.000 mg/kgms, 22µg/L e 220.000 mg/kgms, respetivamente.

O ponto LS-1 não está contaminado por hidrocarbonetos, deste modo o carbono orgânico que este apresenta, referido anteriormente no capítulo de Características físicas e químicas em concentrações maiores, é proveniente dos dejetos animais.

As análises efetuadas no ponto TW3 (água e solo), zona onde se situam os recipientes com hidrocarbonetos, apresentam valores elevados para todos os tipos de hidrocarbonetos analisados. No entanto, o único composto que consegue chegar à Lagoa da Sancha é o Naftaleno. Os restantes compostos orgânicos identificados nas amostras junto aos recipientes (hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos e Ftalatos, não foram encontrados na água e nos sedimentos do fundo da Lagoa.

Tabela 11. Dados das análises de hidrocarbonetos (campanhas 2014 e 2015).

Análises	LS 1 (µg/L)	LS 6 (µg/L)	LS 7 - C (µg/L)	LS 7 - S (µg/L)	TW3 - água (µg/L)	LSAN 14 (µg/L)	LS6 - SOLO (mg/kgms)	TW3 - SOLO (mg/kgms)	
C Arom. Voláteis	Benzeno	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1	<500	2600	
	Tolueno	<0,2	<0,2	0,48	<0,2	<1	<750	4300	
	Etilbenzeno	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1	<500	2400	
	o-xileno	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1	<750	5100	
	para e meta xileno	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1	<1000	9200	
	Estireno	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1	<500	1200	
	Naftaleno	<1	<1	<1	<1	22	<1	120000	220000
FENÓIS	2,4+2,5-dimetilfenol	<1	<1	1,2	<1	<1	<3600	-	
H Arom. Policíclicos	Antraceno	<1	<1	<1	2	4,3	<1	47000	34000
	Fenantreno	<1	<1	1,3	<1	3,6	<1	110000	320000
	Fluoranteno	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	40000	64000
	Benzo(a)antraceno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	23000	24000
	Criseno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	27000	22000
	Benzo(a)pireno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	16000	11000
	Benzo(ghi)perileno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<7100	7800
	Benzo(k)fluoranteno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8500	7000
	indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pireno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5800	8200
	acenaftileno	<1	<1	5,2	2,3	8,8	<1	98000	54000
	acenafteno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	17000	160000
	fluoreno	<1	<1	<1,2	<1	3,2	<1	66000	230000
	pireno	<1	<1	<1	<1	3	<1	79000	110000
	benzo(b)fluoranteno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6800	6300
dibenzo(a,h) antraceno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<8100	6400	
C Organohalog. Voláteis	Clorofórmio	<0,2	<0,2	0,34	<0,2	<1	<1	-	-
	Bromodiclorometano	<0,5	<0,5	0,55	<0,5	<1	<1	-	-
Ftalatos	ftalato de bis (2-etilhexilo)	<1	<1	<1	<1	<1	9300	10000	
Hidrocarbonetos	fração C10-C12	<10	<10	18	<10	180	<10	1100	11
	fração C12-C16	<10	<10	120	<10	780	<10	4600	34
	fração C16-C21	<10	<10	23	<10	300	<10	11000	23
	fração C21-C40	<10	<10	<10	<10	85	<10	42000	41
	hidro. Totais C10-C40	<50	<50	160	<50	1300	<50	59000	110
	hidro. Totais C15-C40	<60	<60	160	<60	-	-	-	-
	óleos minerais (C6-40)	-	-	-	-	-	59000	110	
C. orgn. Diversos	2-metilnaftaleno	<1	<1	<1	<1,1	12	<1	140000	460000

A montante da Lagoa da Sancha, na zona contaminada (LS-7 / TW3) essencialmente com hidrocarbonetos aromáticos voláteis (naftaleno) e policíclicos, o ambiente é anaeróbico. Com a lixiviação, os hidrocarbonetos infiltram-se no solo e durante o seu transporte pela água subterrânea são degradados progressivamente pelos microrganismos presentes.

Estes microrganismos usam o Fe^{3+} presente nos hidrocarbonetos passando-o a Fe^{2+} . O Fe^{2+} é transportado até à Lagoa, como nesta existe oxigénio atmosférico o ferro oxida e passa de 2+ para 3+, precipitando. O mesmo acontece ao S^{2-} que ao chegar à Lagoa oxida passando a sulfato (fenómeno que ocorre nas águas de mina) baixando assim o pH da água, mantendo os elevados níveis de ferro, já existentes na Lagoa. Os sulfatos têm a habilidade de formar ácidos fortes, alterando o pH das águas.

Tendo em consideração a migração de uma pluma de contaminação por hidrocarbonetos (para o interior e ao longo de um aquífero) e as zonas geoquímicas propostas por Baedecker *et al.* (1993, *in* Delin 1998), a água subterrânea que interseta a superfície na Lagoa da Sancha e que sofre forte oxidação, encontra-se na Zona 3 caracterizada como uma zona anóxica das águas subterrâneas contendo elevada concentração de hidrocarbonetos e metais dissolvidos, tais como manganês (Mn^{2+}), ferro (Fe^{2+}) e ainda metano (CH_4); as concentrações dos metais aumentam com o tempo de permanência do contaminante porque a sua redução e a metanogénese são as reações mais importantes na pluma anóxica.

8. Considerações Finais e Conclusões

O estudo das fontes e dos processos contaminantes que originaram as alterações ambientais da massa de água da Lagoa da Sancha na última década foi realizado em toda a bacia hidrográfica da lagoa em estudo, dando particular atenção à Lagoa da Sancha e ao local onde foram encontrados recipientes enterrados, cheios com hidrocarbonetos e em elevado estado de alteração.

Foram efetuados trabalhos de campo de inventariação e amostragem, que resultaram na recolha de oito amostras de água (subterrânea e superficial), em furos, poços e ribeira, e duas de solo (sedimentos do fundo da lagoa e solo juntos aos recipientes enterrados). Estas amostras foram sujeitas a análises químicas, inorgânicas e orgânicas, e análise de razões isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$). De modo a complementar o estudo interpretaram-se em conjunto dados obtidos por Almeida *et al.* (2014).

As águas amostradas possuem fácies hidrogeoquímicas que variam entre cloretadas sódicas ou magnesianas e bicarbonatadas sódicas ou magnesianas na zona E da bacia hidrográfica da lagoa da Sancha, na zona W as amostras variam entre bicarbonatadas cálcicas-sódico-magnesianas e cloretadas cálcicas.

Quatro águas (FSAN1, LSAN14, LSAN16 e LS-6) têm concentrações de cloretos superiores a 100 mg/L. O ponto FSAN1 corresponde a um furo numa zona pecuária e com um extenso campo de trigo indicando assim uma possível contaminação agrícola. As restantes águas pertencem à Lagoa da Sancha cujo excesso de cloreto é explicado pela sua proximidade ao mar e, provavelmente, em consequência de inundações periódicas da lagoa pelo mar, em alturas de tempestades. Tal é comprovado, pela elevada concentração de cloretos no ponto LS6 (2400 mg/L). As amostras representativas da Lagoa da Sancha (LSAN14 e LS-6) são essencialmente cloretadas sódicas, com grau de mineralização muito superior a todas as outras amostras.

Oito águas (CHARCO12, LS-2, LS-3, FSAN26, LS-5, LSAN18, RSAN20 e FSAN24) têm valores elevados de bicarbonato, podendo as quatro primeiras estar a captar o aquífero inferior, desenvolvido em rochas carbonatadas, uma vez que são bicarbonatadas cálcicas. Por sua vez as quatro últimas possuem para além de bicarbonato, o sódio e o magnésio, podendo ter influência das formações de traquitos e microsienitos a montante da bacia, uma vez que estas amostras se encontram relativamente próximas destas formações.

A concentração do ião magnésio é mais elevado nas águas da Lagoa, sendo o valor máximo 165 mg/L (LSAN14) e outro bastante próximo 115 mg/L (LS-6), associando-se estes valores a contaminação marinha.

Os valores mais elevados em Sulfatos pertencem às águas da Lagoa (LS6 = 789 mg/L e LSAN14 = 521 mg/L) pela sua proximidade ao mar e possivelmente pelos fenómenos que ocorrem na lagoa derivados da contaminação por hidrocarbonetos.

A maioria das águas analisadas apresenta valores de concentração de nitratos abaixo dos valores mínimos de deteção. O mesmo acontece com o ião cálcio que apresenta concentrações muito baixas, sendo o valor mais elevado (71 mg/L) da água da Lagoa (LSAN14). Também no sódio as águas da Lagoa (LSAN14 e LS-6) são as que apresentam as concentrações máximas deste ião (1250 mg/L e 1080 mg/L, respetivamente). Estas amostras apresentam

simultaneamente valores elevados de cloretos permitindo colocar a hipótese da ocorrência de intrusão marinha ou contaminação por aerossóis marinhos, pela sua proximidade ao litoral, uma vez que são água pertencentes à Lagoa da Sancha.

A água da Lagoa apresenta sempre concentrações elevadas de S sob a forma de SO_4 , elemento registado também com teores muito elevados no solo junto à zona dos recipientes com os contaminantes. As elevadas concentrações neste elemento podem provir de diversas fontes, nomeadamente da contaminação por hidrocarbonetos ou devido à proximidade da Sancha com o mar.

A água da Lagoa da Sancha apresenta sempre concentrações elevadas em ferro. As amostras recolhidas nas margens possuem uma concentração superior, devendo-se provavelmente à sua concentração por evaporação e maior oxidação. A Sr está em concentrações elevadas na água da Lagoa (872 mg/L), evidenciando contaminação marinha, talvez devido a galgamentos do mar.

As análises de hidrocarbonetos realizadas ao solo da Lagoa (LS6- solo) e as efetuadas tanto à água (TW3-água), como ao solo (TW3-solo) presente junto aos recipientes de hidrocarbonetos revelaram a presença de Naftaleno nas concentrações de 120.000 mg/kgms, 22 $\mu\text{g/L}$ e 220.000 mg/kgms, respetivamente. Os restantes compostos orgânicos identificados nas amostras junto aos recipientes (hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos e Ftalatos, não foram encontrados na água e nos sedimentos do fundo da lagoa.

O estudo da composição isotópica em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ mostra que todas as amostras analisadas apresentam um desvio relativamente às retas de águas meteóricas (global e de Portugal), sendo esse desvio de Evaporação em não-equilíbrio.

A razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ encontrada na água da Lagoa indica que a maior parte do C dissolvido tem origem orgânica. Esta razão isotópica pode também representar uma água subterrânea que dissolveu carbono sedimentar das rochas carbonatadas com alguma contribuição de C mais leve de hidrocarbonetos.

O valor analisado de +12,4‰ para $\delta^{34}\text{S}$ nos sulfatos dissolvidos na água da Lagoa apontam para origem do S na água do mar (sulfato oceânico dissolvido) evaporada, ou na água subterrânea que está a dissolver minerais evaporíticos presentes nos sedimentos do fundo da Lagoa da Sancha (precipitados a partir da água sobressaturada, por evaporação).

A montante da Lagoa da Sancha, na zona contaminada por rutura de recipientes com hidrocarbonetos (LS-7 / TW3), sendo estes essencialmente aromáticos voláteis (naftaleno) e policíclicos, o ambiente é anaeróbico. Com a lixiviação, os hidrocarbonetos infiltram-se no solo e durante o seu transporte pela água subterrânea são degradados progressivamente pelos microrganismos presentes. Ao chegarem à Lagoa (onde já ocorre a oxidação da matéria orgânica existente que por sua vez reduz a água e o ferro existente), estes encontram oxigénio disponível e a reação que ocorre é a oxidação. Este processo baixa o pH da água, mantendo os elevados níveis de ferro já existentes na Lagoa. Os sulfatos, provenientes dos próprios hidrocarbonetos e de galgamentos do mar para dentro da lagoa, têm a habilidade de formar ácidos fortes, alterando também o pH da água.

O alto teor em ferro que a Lagoa apresenta poderá ter origem na dissolução de rochas na parte superior da bacia hidrográfica, mas também na dissolução de hidrocarbonetos; as

concentrações extremamente elevadas deste metal na água da Lagoa da Sancha são potenciadas pelo pH baixo decorrente da oxidação do enxofre.

Tendo em consideração a migração de uma pluma de contaminação por hidrocarbonetos (para o interior e ao longo de um aquífero) e as zonas geoquímicas propostas por Baedeker *et al.* (1993, *in* Delin 1998), a água subterrânea que intersecta a superfície na Lagoa da Sancha e que sofre forte oxidação, encontra-se na Zona 3 caracterizada como uma zona anóxica das águas subterrâneas contendo elevada concentração de hidrocarbonetos e metais dissolvidos, tais como manganês (Mn^{2+}), ferro (Fe^{2+}) e ainda metano (CH_4); as concentrações dos metais aumentam com o tempo de permanência do contaminante porque a sua redução e a metanogénese são as reações mais importantes na pluma anóxica.

Deste modo enquanto a fonte de hidrocarbonetos existir, as condições atípicas da Lagoa da Sancha irão continuar. Tal como se referiu no capítulo de Geoquímica Isotópica, em estudos posteriores, seria interessante perceber ao longo da pluma de contaminação as condições de degradação do contaminante, ou seja, realizar um estudo isotópico mais aprofundado ao longo do percurso subterrâneo tomado pelos hidrocarbonetos.

9. Trabalhos Futuros - Plano de monitorização

O estudo aqui apresentado não é de todo conclusivo no que diz respeito ao conhecimento das fontes e dos processos contaminantes que originaram as alterações ambientais da massa de água da Lagoa da Sancha na última década, contribui, no entanto, para apontar caminhos para estudos mais detalhados.

A fim de perceber melhor o transporte e os processos que ocorrem durante a biodegradação dos hidrocarbonetos desde a zona dos recipientes até à Lagoa da Sancha é fundamental a monitorização do hidrossoma, em época seca, época húmida, períodos de galgamento da água do mar, períodos com ausência de galgamentos.

A pluma de contaminação deve ser também monitorizada através da instalação de piezómetros entre a área contaminada e a lagoa, de modo a acompanhar o percurso da água subterrânea e a evolução da pluma.

O plano de monitorização deveria ser implementado de imediato e deveria acompanhar os trabalhos de remoção dos ativos tóxicos do local contaminado, prolongando-se no tempo para avaliação do restabelecimento das condições naturais, dos solos, das águas subterrâneas e superficiais, nomeadamente a água da Lagoa da Sancha.

9.1 Locais a Monitorizar

Devido a condicionantes naturais e ambientais do território propõe-se que a pluma de contaminação seja monitorizada nos locais representados na Fig.47. correspondendo a: quatro piezómetros construídos em torno da zona contaminada e mais dois piezómetros ao longo da pluma de contaminação, em direcção à Lagoa da Sancha, seguindo o fluxo da água subterrânea.



Fig.47. Possível localização dos piezómetros desde a zona contaminada por recipientes (lixeria delimitada e adaptada de Cruces, 2014) com hidrocarbonetos até à Lagoa da Sancha.

Os piezômetros deviam ser construídos com calha dupla (piezômetros duplo) de modo a que fosse possível monitorizar, no mesmo local e separadamente, o aquífero livre e o aquífero confinado (semi-confinado), de modo à identificação do avanço e remediação da pluma de contaminação dos dois aquíferos.

9.2 Parâmetros e Periodicidade

Com o objetivo de melhor conhecer a posição da pluma de contaminação nos aquíferos (livre e semi-confinado) deve ser efetuada uma primeira campanha de amostragem de águas nos piezômetros e na Lagoa da Sancha que deve contemplar análises químicas completas (elementos maiores e menores), acompanhadas da determinação de compostos orgânicos e análises isotópicas das razões $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$.

A monitorização da pluma deve ser trimestral enquanto permanecer a fonte contaminante no local, mas deve passar a mensal quando a fonte for eliminada.

As amostras de água recolhidas nos piezômetros de calha dupla (2 amostras) deveriam ser objeto da determinação dos seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, potencial redox, O_2 , C inorgânico total (CO_2 livre e alcalinidade), C orgânico total, S total (SO_4^{2-} , H_2S , HS^- , S_2^-), CH_4 , Fe total, hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos aromáticos voláteis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

A Lagoa da Sancha deve ser monitorizada através da recolha de amostras em vários pontos do hidrossoma (margens e interior). Os parâmetros a determinar são os mesmo que nas águas subterrâneas, aos quais se deve acrescentar: cloreto, estrôncio e isótopos de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$.

Com este acompanhamento conseguir-se-á perceber se a remoção dos contaminantes foi suficiente para que o hidrossoma da Lagoa da Sancha volte a ter as características físico-químicas originais.

REFERÊNCIAS

- Almeida A., Glória C., Leite D., Carvalho M., (2014). Estudo dos processos hidrogeológicos e geoquímicos responsáveis pela composição da água da lagoa da Sancha. Relatório de projeto da licenciatura em Geologia Aplicada, FCUL, Lisboa, 42pp.
- Ana Copat Mindrisz (2006). Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: uma contribuição à gestão ambiental. Tese de Doutoramento em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. São Paulo. 231pp.
- APA, 2014 – Planos de Gestão de Recursos Hídricos- Participação Pública. Agência Portuguesa do Ambiente.
- APA, 2016 – Planos de Gestão de Região Hidrográfica (Sado-Mira) PGRH6. Agência Portuguesa do Ambiente, Disponível em <http://www.apambiente.pt/?ref=16&subref=7&sub2ref=9&sub3ref=834> (Abril 2016).
- Beatriz Kaipper (2003). Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel. Tese. Florianópolis.
- Bullen T., Kendall C. (1998). Tracing of Weathering Reactions and Water Flowpaths: A Multi-isotope Approach, USGS.
- Cancela da Fonseca, L.; Costa, A.M.; Magalhães, F.; Cristo, M. (1999) – The benthic macroinvertebrate community of Lagoa da Sancha: a coastal lagoon in SW Portugal. *Limnetica*, 16, pp. 39-48.
- Clark, I. e Fritz, P. (1997) – *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York, 328 pp.
- Craig, H. (1961) – Isotopic variation in meteoric waters. *Science*, 133.
- Cruces A., (2015). Caracterização de ambientes de transição do SW Alentejano a distintas escalas temporais. Doutoramento em Geologia, FCUL, Lisboa, 956pp.
- Custódio, E. e Llamas M. R. (1983) – *Hidrología subterrânea*. Editorial Omega, Barcelona, Vol.1 e 2.
- Duarte K. (2003). Avaliação do risco relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no distrito Federal. Tese de doutoramento em Geotecnia, Universidade de Brasília, 285pp.
- ERENA (1988) - Projeto de recuperação e gestão dos biótopos lagunares costeiros do distrito de Setúbal. Relatório de Progresso, Agosto 1988. ERENA-SEARN-SNPRCN - Secretaria de Estado do Ambiente e dos Recursos Naturais/Serviço Nacional de Parques, Reservas e Conservação da Natureza. Relatório: 1- Análise prévia. SEARN. Lisboa. 14 pp. + cartografia e 2 anexos.
- Ferreira, F. (2012). Avaliação dos impactes das alterações climáticas nos aquíferos costeiros do concelho de Almada. Mestrado em Geologia Aplicada, FCUL, Lisboa, 89pp.
- Ferreira, T.M.A. (2006) - *Evolução Paleoambiental da Lagoa da Sancha (Litoral SW português) com base no estudo sedimentológico e de diatomáceas (Bacillariophyceae)* - Universidade de

Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia- Dissertação, Mestrado em Geologia Aplicada, pp. 13-66.

Forte, E.J. Azevedo, M.S. Oliveira, R.C., Almeida R. (2007). Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. Química Nova [Online], vol. 30, n.7.

Freitas, M.C.; Carvalho, M.R. & Cruces, A. (2014) – Qualidade dos solos e águas na região da Lagoa da Sancha. Relatório Interno, FCUL, 14pp.

G.N. Delin, H.I. Essaid, I.M. Cozzarelli, M.H. Lahvis, and B.A. Bekins, (1998). Ground Water Contamination by Crude Oil near Bemidji, Minnesota. Woodale Minnesota. U.G. Geological Survey (USGS), 4 pp.

Inácio A., Cravo J. e Costa M. (2014). Estudo dos Sedimentos Ácidos da Lagoa da Sancha. Relatório de projeto da licenciatura em Geologia Aplicada, FCUL, Lisboa, 39pp.

Inverno C., M. C. Manuppella, G. Zbyszewski, G. Pais, J. & Ribeiro, MC, (1993). Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000, folha 42-C Santiago do Cacém – Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 75pp.

Lavaredas J., Silva M. (s/a). Contribuição para o conhecimento hidrogeológico do sistema aquífero de Sines. FCUL, Lisboa, 17pp.

Miljevic N, Globocanin D. (2007). Environmental isotopes in pollutant studies. Vinca Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia.

Miranda V. (2008). Degradação de naftaleno, fenantreno e benzo(a)pireno em solos e sedimentos de ambientes costeiros, oceânicos e antárticos. Minas Gerais, 53pp.

Murphy B., Morrison R. (2007). Introduction to environmental forensics. Elsevier Academic Press.

Paula Gimenez Bezerra, Joil José Celino, Karina Santos Garcia e Milena Rocha de Oliveira (2012). Indicadores geoquímicos de contaminação por compostos orgânicos voláteis em águas subterrâneas da Bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia.

Pereira,A, Benedito.E (2007). Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas.

P.M. Carreira, D. Nunes, P. Valério e M.F. Araújo (2009). A 15-year record of seasonal variation in the isotopic composition of precipitation water over continental Portugal. [online] Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.

Soraia Botelho (2015). Modelo Hidrogeológico e Rede de Monitorização da Água Subterrânea na zona Industrial e Logística de Sines (ZILS). Mestrado em Engenharia Geológica, FCT, Lisboa, 80pp.

Xiaosi Su *et al.* (2011). ¹³C and ³⁴S isotope evidence for biodegradation of a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer in the northeast of China. Article in Jilin Daxue Xuebao (Diqiu Kexue Ban)/Journal of Jilin University (Earth Science Edition) 41(3):847-854.