



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Sara Pinheiro de Carvalho Sofio

**ESTUDO DA HIDRODINÂMICA EM
AQUÍFEROS CÁRSICOS A PARTIR DA
ANÁLISE HIDROQUÍMICA DE NASCENTES**

VOLUME 1

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, área de especialização em Controlo da Qualidade e Ambiente orientada pela Professora Doutora Ana Cristina Faria Ribeiro e pela Professora Doutora Isabel Maria Rodrigues de Paiva apresentada ao departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

setembro de 2023

Agradecimentos

O trabalho desenvolvido para esta tese, pelo seu carácter multidisciplinar, levou à colaboração de várias pessoas e entidades em diversos níveis, sem os quais a conclusão deste trabalho não teria sido possível e pelos quais estou imensamente grata.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às minhas orientadoras, a Professora Doutora Ana Ribeiro por toda a sua disponibilidade e ensinamentos transmitidos. Agradeço igualmente à Professora Doutora Isabel Paiva, particularmente pelos conhecimentos complementares à área da química que me transmitiu, sem os quais a conclusão desta tese na sua presente forma não teria sido possível.

Agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram nos trabalhos que levaram à conclusão desta tese, em particular ao Professor Doutor Artur Valente pelos concelhos técnicos que providenciou.

Agradeço à escola secundária de Pombal pelo interesse no projeto que levou ao desenvolvimento desta tese e pela oportunidade de utilização de equipamentos que permitiram enriquecer grandemente os resultados apresentados neste trabalho.

Agradeço à minha família por todo o apoio durante esta importante da minha vida. Por último, quero agradecer aos meus amigos, cuja presença constante e compreensão durante a execução deste trabalho foram fulcrais para chegar a este ponto.

Resumo

A água armazenada em aquíferos cársicos assume crucial importância no abastecimento de água potável. No entanto, os aquíferos cársicos são bastante vulneráveis à contaminação devido à recarga através de depressões superficiais (sumidouros, algares e poços) e à rapidez de circulação na zona não saturada através de um sistema funcional de condutas conectadas com fraturas alargadas.

A falta de mecanismos de atuação eficazes é responsável por potenciais contaminantes chegarem rapidamente à zona saturada, sem qualquer filtração.

A monitorização de várias substâncias naturalmente presentes na água, bem como a sua caracterização fornecem importantes informações sobre os sistemas de circulação e sobre o próprio aquífero. O aprofundamento do conhecimento da hidrodinâmica subterrânea é crucial na quantificação e gestão dos recursos hídricos subterrâneos, particularmente no atual cenário de mudanças hidroclimáticas globais. Este tipo de estudo tem sido amplamente aplicado em aquíferos cársicos em todo o mundo, devido à enorme importância destes como reservatórios naturais de água e à facilidade de contaminação devido à circulação rápida no seu interior, o que rapidamente encaminha os poluentes até à zona saturada. Este trabalho centra-se no estudo da hidroquímica da água drenada pelos Olhos de Água do Anços, nascente de Anços (Redinha, Pombal) e pela nascente do Ourão, principais descargas do Hidrossistema cársico Sicó-Alvaiázere, no período de Outubro a Maio. Este intervalo de tempo é justificado pelo facto de conter uma enorme diversidade de contextos hidrometeorológicos, responsáveis por uma hidrodinâmica muito específica, fundamental neste tipo de estudo. Em termos de informações monitorizadas, uma sonda com datalogger foi instalada em Olhos de Água do Anços para medir o nível da água, temperatura e condutividade elétrica a cada 20 minutos. Há também a instalação de um pluviómetro que regista os dados na área de recarga (Planalto de Degraças-Sicó). A monitorização envolveu a recolha de amostras de água das nascentes para análise em laboratório, tendo sido diárias em períodos de precipitação e semanais em períodos sem precipitação.

Palavras-chaves: hidrossistema cársico; funcionamento hidrodinâmico; análise hidroquímica; águas subterrâneas.

Abstract

Water stored in karst aquifers is of crucial importance in the supply of drinking water. However, karst aquifers are quite vulnerable to contamination due to recharge through surface depressions (sinks, sinkholes and wells) and the rapidity of circulation in the unsaturated zone through a functional system of conduits connected with widened fractures.

The lack of effective action mechanisms is responsible for potential contaminants quickly reaching the saturated zone, without any filtration.

The monitoring of various substances naturally present in water, as well as their characterization, provide important information about the circulation systems and the aquifer itself. Deepening knowledge of underground hydrodynamics is crucial in quantifying and managing underground water resources, particularly in the current scenario of global hydroclimatic changes. This type of study has been widely applied in karst aquifers around the world, due to the enormous importance of these as natural water reservoirs and the ease of contamination due to the rapid circulation within them, which quickly directs pollutants to the saturated zone. This work focuses on the study of the hydrochemistry of the water drained by the Olhos de Água do Anços, the Anços spring (Redinha, Pombal) and the Ourão spring, the main discharges of the Sicó-Alvaiázere karst hydrosystem, from October to May. This time interval is justified by the fact that it contains an enormous diversity of hydrometeorological contexts, responsible for very specific hydrodynamics, fundamental in this type of study. In terms of monitored information, a probe with datalogger was installed in Olhos de Água do Anços to measure the water level, temperature and electrical conductivity every 20 minutes. There is also the installation of a rain gauge that records data in the recharge area (Planalto de Degracias-Sicó). Monitoring involved collecting water samples from springs for laboratory analysis, having been daily in periods of precipitation and weekly in periods without precipitation.

Keywords: karst hydrosystem; hydrodynamic operation; hydrochemical analysis; groundwater.

AR	Águas residuais
AT	Alcalinidade total
CE	Condutividade elétrica
CP	Componente Principal
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
HCA	Análise de Agrupamento Hierárquico
IS	Índice de saturação
KSD	Sistema cársico dinâmico (Karst dynamic system)
O	Nascente de Ourão
OAA	Nascente de Olhos de Água do Anços
OD	Oxigénio Dissolvido
OMM	Organização Meteorológica Mundial
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCA	Análise de Componentes Principais
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
S/c	Índice de saturação em relação à calcite
S/d	Índice de saturação em relação à dolomite
UV	Espectrofotometria de ultravioleta
VIS	Espectrofotometria de visível
VMA	Valor máximo admissível
VMR	Valor máximo recomendado

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	iv
Introdução	1
Parte 1	6
1 Água subterrânea	7
1.1 Breve descrição	7
1.2 Qualidade da água e legislação	8
2 Aquíferos cárscicos	9
2.1 Funcionamento hidrogeológico e análise hidroquímica da água das nascentes cárscicas	11
2.2 Perigo de contaminação e vulnerabilidade	13
3 Química e aquíferos cárscicos	16
3.1 Águas de calcário e dolomite	16
3.1.1 Razão das concentrações de iões	16
3.1.2 Variação da composição química	17
4 Local de estudo	19
5 Parâmetros relevantes para a caracterização dos aquíferos	22
5.1 Alcalinidade	22
5.2 Cálcio	22
5.3 Condutividade	24
5.4 Cor	24
5.5 Dióxido de carbono	25
5.6 Dureza	25
5.7 Iões	25
5.7.1 Ião cloreto	25
5.7.2 Ião fosfato	26
5.7.3 Ião nitrato	26
5.7.4 Ião potássio	26
5.7.5 Ião sódio	27
5.7.6 Ião sulfato	27
5.8 Magnésio	27
5.9 Oxigénio dissolvido	27
5.10 pH	28
5.11 Sólidos dissolvidos totais	28

Parte 2	29
6 Recolha de amostras	30
7 Métodos experimentais de análise	32
7.1 Método potenciométrico	32
7.2 Métodos por titulação	32
7.3 Fotómetro multi-parâmetros	33
8 Métodos de análise de resultados	34
8.1 Parâmetros físico-químicos	34
8.2 Hidroquímica	34
8.2.1 Matriz de correlação de Pearson	34
8.2.2 Diagrama de Piper	34
8.2.3 Diagrama de Gibbs	35
8.2.4 Análise de componentes principais	36
Parte 3	37
9 Resultados e discussão	38
9.1 Caracterização	39
9.1.1 Diagrama Piper	39
9.1.2 Diagrama de Gibbs	40
9.1.3 Parâmetros estatísticos	41
9.1.4 Índice de saturação e razões iónicas	45
9.1.5 Razão das concentrações de iões	47
9.1.6 Curvas de frequência	51
9.2 Hidroquímica	56
9.2.1 Evolução temporal	56
9.2.2 Análise de componentes principais	60
Conclusão	69
Anexos	72
Bibliografia	98

Lista de Figuras

1	Enquadramento da análise hidroquímica na metodologia global do estudo do funcionamento hidrodinâmico dos aquíferos cársicos.	4
2.1	Representação esquemática do hidrossistema cársico.	9
3.1	Modelo conceptual de um sistema dinâmico cársico.	18
4.1	A localização das nascentes em estudo no contexto do hidrossistema cársico de Degraças-Sicó	19
4.2	Nascente de Olhos de Água do Anços em diferentes alturas hidroclimáticas do ano	20
4.3	Nascente de Ourão em diferentes alturas hidroclimáticas do ano	20
4.4	Diagrama de Piper relativo às águas do sistema aquífero Sicó-Alvaiázere	21
8.1	Diagrama trilinear com classificação do tipo de água	35
8.2	Diagrama de Gibbs com classificação da origem da composição química das águas	36
9.1	Esquema com identificação das amostras recolhidas	38
9.2	Diagrama de Piper relativo às amostras recolhidas nas nascentes de Olhos de Água do Anços (OAA) e de Ourão (O)	40
9.3	Diagrama de Gibbs relativo às mostras recolhidas nas nascentes de Olhos de Água do Anços (OAA) e de Ourão (O)	41
9.4	Correlação das principais relações iónicas das duas nascentes. As concentrações das espécies iónicas estão expressas em meq/L.	51
9.5	Curvas de frequência	53
9.6	Curvas de frequência (2)	54
9.7	Curvas de frequência (3)	55
9.8	Evolução temporal, nascente Olhos de Água do Anços	58
9.9	Evolução temporal, nascente de Ourão	59
9.10	Percentagem de variancia explicada por cada componente, nascente Olhos de Água do Anços. A contribuição das variáveis em cada uma das dimensões pode ser consultada na Tabela 9.7 e na Figura 9.12	60
9.11	Percentagem de variancia explicada por cada componente, nascente de Ourão A contribuição das variáveis em cada uma das dimensões pode ser consultada na Tabela 9.8 e na Figura 9.13	61
9.12	Contribuição de cada variável para os componentes principais, nascente de Olhos de Água do Anços	62
9.13	Contribuição de cada variável para os componentes principais, nascente de Ourão	63
9.14	Correlação entre as variáveis, nascente de Olhos de Água do Anços	64
9.15	Correlação entre as variáveis, nascente de Ourão	64

9.16	Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e segunda componentes principais na nascente Olhos de Água do Anços.	65
9.17	Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e terceira componentes principais na nascente Olhos de Água do Anços.	66
9.18	Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e segunda componentes principais na nascente de Ourão.	67
9.19	Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e terceira componentes principais na nascente de Ourão.	68
20	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da alcalinidade.	75
21	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração de cálcio.	77
22	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração do dióxido de carbono	78
23	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração da dureza.	79
24	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração do ião cloreto.	80
25	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da cor	82
26	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião fosfato	83
27	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião potássio	84
28	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião nitrato	85
29	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião sulfato	86
30	Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do oxigénio dissolvido	88

Lista de Tabelas

1	A distribuição e as reservas hídricas a nível mundial [adaptado de [1].	2
5.1	Métodos de análise recomendados	23
9.1	Critérios típicos para aceitação do equilíbrio entre aniões e catiões	39
9.2	Parâmetros estatísticos das análises efetuadas às amostras recolhidas	42
9.3	Correlação de Pearson, nascente de OAA	45
9.4	Correlação de Pearson, nascente de O	45
9.5	Valores obtidos para o Índice de saturação (IS) em CaCO_3 na nascente de OAA e O	47
9.6	Principais razões iónicas na nascente de Olhos de Água do Anços e Ourão .	49
9.7	Contribuição de cada variável para casa dimensão, nascente de Olhos de Água do Anços (em percentagem)	61
9.8	Contribuição de cada variável para casa dimensão, nascente de Ourão (em percentagem)	61
9	Valores paramétricos água para consumo humano	73
10	Valores paramétricos água para consumo humano nos parâmetros utilizados no presente estudo	73
11	Qualidade de água destinada á rega nos parâmetros utilizados no presente estudo	74

Introdução

A água, sendo o recurso mais importante para a vida no planeta, é o líquido mais abundante na Terra, correspondente a 1600 milhões de Km^3 , cobrindo cerca de 70% da superfície terrestre [1]. Por se tratar de um recurso limitado, a sua compreensão, o desenvolvimento de metodologias de estudo e de preservação são processos de extrema importância. De acordo com a Organização Meteorológica Mundial (OMM), cerca de 39% da população mundial não tem, atualmente, acesso a água potável e estima-se que, em 2050, mais de 50% das pessoas enfrentem stress hídrico [2]. Eventos climáticos extremos estão a tornar a água mais escassa, mais imprevisível e mais poluída. Esses impactos negativos ao longo do ciclo da água ameaçam o desenvolvimento sustentável, a biodiversidade e o acesso das pessoas à água, agravando, também, os danos causados pelas cheias e pelas secas em todo o mundo [3]. Segundo o mesmo Relatório das Nações Unidas [2], a falta de informação sobre os recursos hídricos é um dos principais obstáculos à tomada de medidas eficientes e sustentáveis ao nível da água. No caso das águas subterrâneas, é comum a sua quantidade (e também qualidade) serem pouco conhecidas, facto de enorme gravidade, já que constitui um recurso fundamental para a adaptação às mudanças climáticas e para responder às necessidades de uma população crescente. Torna-se, portanto, urgente conhecer, proteger e utilizar de forma sustentável as águas subterrâneas [3].

Na Tabela 1 pode constatar-se a distribuição do volume total de água no planeta, verificando-se que cerca de 97.5%¹ é água salgada e apenas 2.5% é água doce. Uma análise mais detalhada apenas 1% dos recursos hídricos do nosso planeta representam a água disponível para consumo humano e, desses, o principal recurso são as águas subterrâneas, o que justifica a premência de preservar este recurso [1].

Água subterrânea refere-se à parte da precipitação que se infiltrou no solo e atingiu os sistemas aquíferos, ou seja, toda a água do subsolo que ocupa a zona saturada, onde todos os espaços porosos ou fraturas existentes estão completamente preenchidos por água. A água subterrânea resulta de uma acumulação ao longo de períodos de tempo variáveis, entre meses e milhares de anos, não se encontrando diretamente exposta às condições climáticas. Move-se, em geral, lentamente (dependendo do tipo de rocha que atravessa), podendo emergir em rios, nascentes, lagos e áreas marinhas ou abastecer furos e poços. Atualmente, a água subterrânea assume um papel primordial no desenvolvimento socio-económico, viabilizando as mais diversas atividades e constituindo, por vezes, a principal, fonte de água para o abastecimento urbano, industrial e agrícola [4].

As águas subterrâneas apresentam, geralmente, composição química, pH e mineralização total dentro dos parâmetros exigidos pela lei, podendo ser utilizadas diretamente sem qualquer tratamento, na grande maioria dos casos [4]. A maior parte das águas subterrâneas está localizada a grandes profundidades, o que torna a sua exploração limitada. A porção correspondente às águas superficiais e subterrâneas pouco profundas, que realmente podem ser utilizadas com mais facilidade, é apenas de 0.3% da água total existente

¹Embora a convenção portuguesa utilize a vírgula como separador decimal, por diversos motivos, incluindo a compatibilidade com software utilizado, optou-se por utilizar o ponto como separador decimal de forma a uniformizar o documento.

na Terra [1].

Tabela 1 A distribuição e as reservas hídricas a nível mundial [adaptado de [1]].

		Volume/ (10^3 km^3)	Volume de água total (%)	Volume de água doce (%)
Água salgada (oceanos e mares)		1 338 000	96.5	-
Água doce		35 039	2.5	100
Água doce	Lagos (água doce)	91	0.008	0.26
	Pântanos	11.5	0.0008	0.03
	Rios	2.1	0.0002	0.006
	Humidade do solo	16.5	0.0012	0.05
	Água subterrânea doce	10 530	0.76	30.1
	Gelo e neve	340.6	0.025	1.0
	Calotes polares	24 023.5	1.7	68.6
	Água na atmosfera (vapor)	12.9	0.001	0.04
	Água biológica	1.1	0.0001	0.003
Água subterrânea salgada		12 870	0.93	-
Lagos salgados		85.4	0.006	-
Total de água		1 385 985	100	

Outros problemas a realçar nas questões relacionadas com a água doce são a sua distribuição desigual no planeta e a sua qualidade já que, para ser adequada ao consumo humano, deve estar no estado líquido, ser doce e sem presença de agentes patogénicos, o que torna a água potável um bem altamente escasso. O aumento da procura de água doce devido ao rápido crescimento da população e da atividade agrícola e ao ritmo acelerado de industrialização, nas últimas décadas, tem levado ao uso indiscriminado de água subterrânea não apenas pela sua abundância e disponibilidade, mas também pela sua qualidade [5].

No que se refere aos aquíferos cársicos, constituem um dos recursos de abastecimento de água potável essenciais em todo o mundo, fornecendo água potável para quase um quarto da população mundial [6].

Para uma grande parte do Mediterrâneo, os aquíferos cársicos desempenham um papel vital no abastecimento de água (em particular durante os longos meses da estação seca), contendo recursos hídricos abundantes e de alta qualidade [7], pelo que as nascentes cársicas nesta região têm sido um importante recurso para o desenvolvimento humano que aqui se verifica desde a Antiguidade [8, 9, 10].

Por definição, ‘aquífero cársico’ inclui qualquer unidade geológica carsificada (submetida a um conjunto de processos de alteração física e química que atuam sobre corpos rochosos solúveis), que contém água subterrânea. Alguns autores optam por usar o termo sistema cársico ou hidrossistema cársico devido à complexidade desta entidade hidrogeológica [11]. Estima-se que os terrenos cársicos ocupem entre 10 a 15% da superfície continental [12, 13]. Na Europa, por exemplo, um terço da superfície emergida corresponde a áreas cársicas e vários países têm como principal fonte de abastecimento de água os aquíferos cársicos [6].

Identificar as diferentes fontes de recarga e as interações entre as águas superficiais e subterrâneas é de extrema importância para a gestão adequada dos recursos hídricos nestes aquíferos. Vários investigadores têm-se focado em entender os complexos processos hidrodinâmicos que ocorrem nos aquíferos cársicos normalmente caracterizados como meios fortemente heterogêneos, anisotrópicos, de grande não-linearidade e dualidade, o

que os torna altamente complexos e específicos [12]. Estas características obrigam a que os métodos utilizados no estudo destes hidrossistemas sejam igualmente específicos, não sendo possível utilizar métodos normalmente aplicados noutra tipo de aquíferos (porosos e fraturados) [14]. O estudo das propriedades físicas e químicas das águas drenadas pelas nascentes é um dos métodos mais utilizados, já que permite identificar, entre outros, os tipos de recarga (difusa ou concentrada), a velocidade de circulação subterrânea, os diferentes tipos de rocha que atravessa e o tempo de residência da água no interior do aquífero (interação água-rocha).

O conhecimento de parâmetros químicos característicos das águas cársicas, tais como a quantidade de carbonato total dissolvido, índice de saturação e pressão de equilíbrio de dióxido de carbono, são ferramentas fundamentais para investigar a hidrodinâmica e as características internas dos aquíferos cársicos, uma vez que a água drenada pelas nascentes traz impressos todos os processos que ocorrem no interior do aquífero (recarga, circulação e armazenamento). Registos contínuos de parâmetros químicos obtidos da análise de águas de nascentes cársicas são, por isso, uma poderosa e indispensável ferramenta no estudo destes meios.

Os aquíferos cársicos são mais vulneráveis à contaminação do que outros tipos de aquíferos, devido à recarga concentrada através de depressões superficiais (sumidouros, algares e poços) e da circulação rápida ao longo da zona não-saturada, que garantem pouca ou nenhuma filtragem da água. As aberturas à superfície e o sistema de condutas naturais subterrâneas fornecem caminhos fáceis para a movimentação de contaminantes permitindo o transporte por longas distâncias com pouca diluição e a rápida chegada à zona saturada, onde a água se encontra armazenada [15].

Para entender o complexo comportamento hidrogeológico destes aquíferos, diversos estudos focados nas variações das propriedades físicas e químicas de nascentes cársicas têm sido realizados desde há décadas por todo o mundo, considerando, para a interpretação da química destas águas, a interferência, entre outros, de factores hidráulicos, litológicos, geométricos e hidrogeoquímicos que caracterizam os sistemas cársicos por exemplo, [16, 17, 18, 19, 9, 10, 20, 21, 22, 23].

As nascentes cársicas e os aquíferos cársicos apresentam, geralmente, reações rápidas e visíveis a eventos de precipitação, tanto em termos de quantidade como de qualidade da água. Por isso, a monitorização em altas resoluções temporais, idealmente de forma contínua, é necessária para caracterizar o comportamento dinâmico e a variabilidade dos sistemas cársicos. A interpretação combinada dos hidrogramas e da hidroquímica é, portanto, uma abordagem chave usada em hidrologia cársica.

A gestão sustentável dos recursos hídricos cársicos requer um conhecimento adequado do funcionamento do sistema cársico. Há que conhecer e compreender as suas características para, assim, se poder avaliar, entre outros, o potencial da água para consumo ou outros fins, a sua suscetibilidade a períodos de seca ou a sua vulnerabilidade à contaminação. A monitorização e a compreensão da variabilidade temporal do comportamento do caudal das nascentes e do armazenamento no interior do aquífero são igualmente cruciais no desenvolvimento e aplicação de modelos apropriados de previsão no sentido de uma mais eficiente e melhor gestão da água.

Por conseguinte, e dada a importância e a fragilidade destes aquíferos, decidiu-se centrar o presente estudo na investigação da hidrodinâmica destes complexos meios, através da análise pormenorizada do comportamento hidroquímico do caudal drenado por duas nascentes do hidrossistema cársico de Degracias-Sicó (Olhos d'Água do Anços e Ourão). No estudo desta complexa relação recarga-descarga (input-output), considerou-se o hidrossistema como uma 'caixa-negra' (dado o enorme desconhecimento das suas características físicas internas), no intuito de, assim, se aprofundar a compreensão da sua hidrodinâmica e se conhecer um pouco mais dessas propriedades físicas do hidrossistema. A organização

metodológica deste estudo está esquematizada na figura 1.

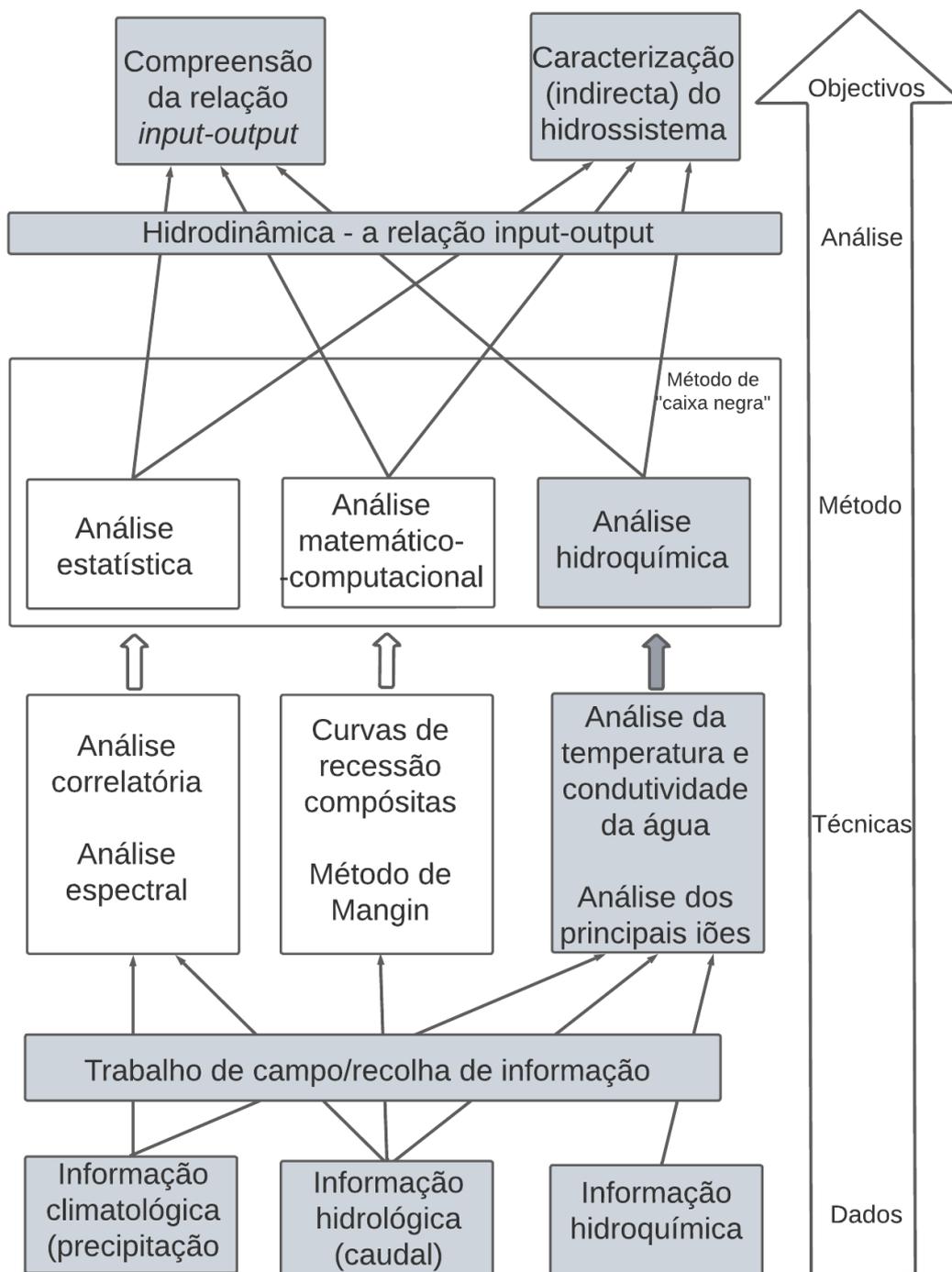


Figura 1 Enquadramento da análise hidroquímica na metodologia global do estudo do funcionamento hidrodinâmico dos aquíferos cársicos. Os itens a sombreado correspondem à parte desenvolvida no presente estudo, (adaptado de [11]).

As variações hidroquímicas das águas das nascentes de Olhos de Água do Anços (OAA)

e do Ourão (O) foram estudadas de outubro de 2021 a maio de 2022 de forma a incluir uma grande variedade de contextos hidrometeorológicos responsáveis por hidrodinâmicas muito específicas, aspecto fundamental neste tipo de estudo. Em termos de informação monitorizada, foi instalada uma sonda com data logger na nascente de Olhos de Água do Anços, que mede o nível da água, a temperatura e a condutividade² em intervalos de tempo regulares (30 minutos) e um pluviómetro com *data logger* na área de recarga (planalto de Degracias) para registo da precipitação. Foram feitas recolhas de amostras de água nas nascentes semanalmente e, durante eventos de precipitação de maior intensidade, as amostras foram recolhidas diariamente. Após esta colheita de amostras, procedeu-se à sua análise laboratorial, visando quantificar alguns parâmetros, como sejam, os principais catiões (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+), aniões (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), oxigénio dissolvido (OD), dióxido de carbono, alcalinidade, dureza da água e cor.

Os objetivos do presente estudo, tendo por base a precipitação, a variação do caudal, da condutividade e temperatura da água das nascentes, bem como a evolução dos elementos químicos acima indicados são:

- conhecer o tipo de recarga do aquífero (difusa/concentrada);
- compreender o(s) tipo(s) de circulação da água infiltrada na zona não-saturada;
- conhecer e estimar o tempo de residência da água no interior do aquífero;
- conhecer as características físicas do próprio aquífero;
- compreender o grau de vulnerabilidade do aquífero a contaminação;
- conhecer o estado de qualidade das águas drenadas nessas nascentes (utilizadas para rega de campos agrícolas e para o abastecimento público dos municípios de Pombal e Soure);
- contribuir para um maior conhecimento e avaliação das reservas hídricas subterrâneas deste aquífero;
- fornecer conhecimentos para a gestão dos usos do solo na área de recarga no sentido de uma efetiva proteção destes meios subterrâneos tão sensíveis.

No que se refere à estrutura, o trabalho encontra-se distribuído ao longo de três partes. A primeira parte corresponde à revisão teórica e caracterização da área em estudo, a segunda parte à metodologia usada e a terceira parte à discussão e apresentação dos resultados.

A primeira parte está dividida em 5 capítulos. O Capítulo 1 discute a qualidade geral da água e a qualidade das águas subterrâneas. O Capítulo 2 trata dos aquíferos cársicos, o problema da vulnerabilidade e contaminação de nascentes cársicas, funcionamento hidrológico e análise hidroquímica. O Capítulo 3 ilustra a relação entre a química e os aquíferos cársicos, como o equilíbrio da solubilidade da calcite e as mudanças nas características químicas dos aquíferos. O Capítulo 4 apresenta o local estudado e o Capítulo 5 apresenta os parâmetros analisados.

A segunda parte do trabalho descreve a metodologia usada. O Capítulo 6 refere-se à recolha das amostras, os cuidados necessários durante e após as recolhas para cada um dos parâmetros analisado. O Capítulo 7 corresponda á metodologia utilizada em laboratório para determinação dos vários parâmetros estudados e o capítulo 8 aos métodos de cálculo utilizados para aplicar as análises feitas ao estudo do aquífero,

Por fim na terceira parte, Capítulo 8, são apresentados e discutidos os resultado.

²Em língua portuguesa, o termo correcto deveria ser condutibilidade. Contudo, dado o uso generalizado do termo condutividade no tema em estudo, este foi adoptado neste trabalho.

Parte 1

Capítulo 1

Água subterrânea

1.1 Breve descrição

A utilização da água subterrânea apresenta algumas vantagens em relação à água superficial (quantidade e qualidade), pelo que constitui um recurso de enorme importância no abastecimento público e em atividades económicas tanto no meio rural como nas áreas urbanas. As reservas de água subterrânea são cerca de trezentas vezes superiores às da água superficial, embora a sua utilização deva ser particularmente sustentável, sobretudo porque se trata de um recurso finito, de enorme qualidade pelo longo tempo de residência (várias ordens de grandeza superior ao da água superficial) e pela filtragem natural que a água de percolação sofre no interior dos maciços rochosos. Além disso, a quantidade de água subterrânea disponível sofre, geralmente, menos oscilações ao longo do tempo quando comparada com a água de superfície, devido, sobretudo, à menor exposição às perdas por evaporação comparativamente, por exemplo, às albufeiras. Finalmente, de salientar que a água subterrânea apresenta, normalmente, melhor qualidade biológica e menor teor de sedimentos do que a água superficial, por estar menos exposta às interferências antrópicas e por beneficiar, como vimos, de um sistema natural de filtração e de um longo tempo de residência [1].

A água subterrânea é, há muito tempo, considerada como uma das formas mais puras de água disponíveis na natureza e segundo o Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal (2021) [24] o número de captações de água subterrânea, para abastecimento público, tem vindo a aumentar nos últimos anos. No ano de 2017 existiam 5842 captações enquanto em 2020 este número passou a 6150, ou seja, um aumento de 5.3% [24]. No entanto, sérias ameaças se vêm colocando a este importante recurso. De realçar o crescimento industrial em larga escala que tem causado sérias preocupações quanto à suscetibilidade de contaminação das águas subterrâneas devido à descarga de materiais residuais que são submetidos à reação com a água da chuva, infiltrando-se e atingindo os aquíferos, degradando a qualidade das águas subterrâneas [5, 25, 26]. Do mesmo modo, a agricultura (em particular a intensiva, com recurso massivo a produtos fitofármacos), o crescimento populacional (responsável por aglomerados urbanos geradores de grande quantidade de resíduos e poluentes) e a ausência de uma rede de saneamento básico em muitas regiões são outras das graves ameaças às águas subterrâneas.

A água subterrânea contém iões resultantes da dissolução lenta de sais minerais provenientes do solo e das rochas, na sequência das alterações químicas e físicas que se verificam à medida que a água atravessa os poros e as fraturas da zona não-saturada do aquífero. Estes sólidos dissolvidos podem também ter origem na própria precipitação (água proveniente diretamente da chuva ou da fusão da neve) ou ainda na água de outras fontes de recarga do aquífero, oriundas de superfície ou mesmo de profundidade (aquíferos vizinhos ou por intrusão salina) [27].

A composição hidroquímica da água pode ser usada para fornecer informações sobre o tempo de residência das águas subterrâneas. No caso dos aquíferos cársicos, a razão entre a concentração dos iões Mg^{2+}/Ca^{2+} é outro dos métodos profusamente utilizados no estudo das águas cársicas por ser um indicador da interação água-rocha, revelando, assim, o tempo de residência da água no meio subterrâneo. Seja nos meios cársicos ou em qualquer outro tipo de aquífero, dada a importância das reservas de água subterrânea, é imperativo o conhecimento aprofundado da sua ocorrência, modos de circulação e respetiva qualidade, aspectos fundamentais para a gestão dos recursos hídricos, a preservação do ambiente bem como para projetar e operacionalizar os sistemas de abastecimento de água [1].

1.2 Qualidade da água e legislação

A qualidade da água é afetada por uma combinação de fatores naturais e antropogénicos. Os fatores naturais que afetam a qualidade da água incluem intensidade e quantidade de precipitação, descarga de rios, geologia e tipo de solo, topografia e cobertura vegetal [28]. A maioria destes fatores está passível de interferência humana: mudanças nos rios por captação, urbanização ou descargas (por exemplo águas poluídas da indústria, agricultura e águas residuais). Muitas dessas influências antropogénicas fazem parte de um processo mais amplo do uso das bacias hidrográficas, descargas ou mudança na cobertura do solo que pode afetar a qualidade da água em rios, lagos, aquíferos, estuários e águas costeiras. O estudo da relação entre cobertura do solo e qualidade da água deve ser feito quando se considera poluição com fonte difusa. Poluentes de fonte difusa como sedimentos suspensos, agentes patogénicos, nutrientes e pesticidas de uso agrícola, metais pesados, petróleo e derivados são, contudo, muitas vezes difíceis de quantificar [28]. Segundo Harter [27], a qualidade da água subterrânea engloba as suas características físicas, químicas e biológicas, variando em função de fatores ambientais e de processos biológicos. Sendo a temperatura, turbidez, cor, sabor e odor os parâmetros físicos da qualidade da água, e atendendo a que a maior parte da água subterrânea é incolor, inodora e sem sabor específico, normalmente o foco de preocupação incide na sua qualidade química e biológica.

Em Portugal, a qualidade da água para consumo humano é regulada pelo Decreto-Lei n.º 152/2017, de 7 de Dezembro, estabelecendo os valores paramétricos que as águas devem ter para serem consideradas aptas para consumo humano. Define-se como valor paramétrico “o valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar”. Na tabela 9 do anexo A podem ser consultados os valores fixados para os parâmetros analisados neste trabalho. Por outro lado, o Anexo II da Directiva 75/440/CEE relaciona 46 parâmetros de qualidade (físicos, químicos e microbiológicos) com duas séries de valores – valor guia e valor imperativo – que definem cada um dos três níveis de qualidade. Os parâmetros com valor imperativo definido correspondem aos mais persistentes e com maior dificuldade em serem eliminados nas linhas de tratamento das Estações de Tratamento de Água. A aplicação destas duas Directivas comunitárias obriga a: licenciar as origens de água; monitorizar todas as águas doces que servem para produzir água de abastecimento; definir e aplicar os Planos de Acção para melhorar e preservar a qualidade das origens (Art. 4, 75/440/CEE); apresentar relatório trianual, normalizado de acordo com a decisão 95/337/CEE, no âmbito da Directiva 91/692/CEE. A legislação nacional transcreveu estas duas Directivas para o Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto revogado pelo Decreto-Lei n.º 152/2017, de 7 de Dezembro. A qualidade da água para rega é regulada pelo Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto onde é definido o valor máximo recomendável (VMR) e o valor máximo admissível (VMA) para cada parâmetro. Na tabela 11 do anexo A são apresentados os valores máximos admissíveis/recomendados correspondentes aos parâmetros analisados.

Capítulo 2

Aquíferos cársicos

Os aquíferos cársicos constituem uma valiosa fonte de água potável para centenas de milhões de pessoas em todo o mundo. Em muitos países e regiões, a água proveniente de aquíferos cársicos é a principal fonte de água potável para abastecimento da população, para rega e para a indústria. Estima-se que 25% da população mundial utiliza estes aquíferos como principal fonte de abastecimento [12]. A importância destes aquíferos vem desde as civilizações antigas (por exemplo, impérios grego, romano, persa ou chinês) que usavam as nascentes cársicas para abastecimento de água em muitas cidades e aldeias [20, 29, 30].

Os aquíferos cársicos apresentam características hidrogeológicas e funcionamento hidrodinâmico profundamente complexos e específicos (Figura 2.1), que os distingue claramente de outros aquíferos (porosos e fraturados)[12, 31, 32] e que se justificam pela existência de um terceiro tipo de permeabilidade (o sistema de condutas naturais) com elevada condutividade hidráulica. O desenvolvimento dessa rede de canais preferenciais de drenagem introduz uma elevada anisotropia e uma enorme variabilidade temporal e espacial nos parâmetros hidráulicos. As condutas constituem, portanto, essa terceira forma de permeabilidade e porosidade, completamente distintas dos poros intergranulares (matriz da rocha) e das fissuras e fraturas, embora estejam com eles conectadas. A existência de uma rede subterrânea irregular e interconectada de poros, fissuras, fraturas e condutas de diferentes formas e dimensões incute, pois, aos hidrossistemas cársicos uma extrema heterogeneidade.

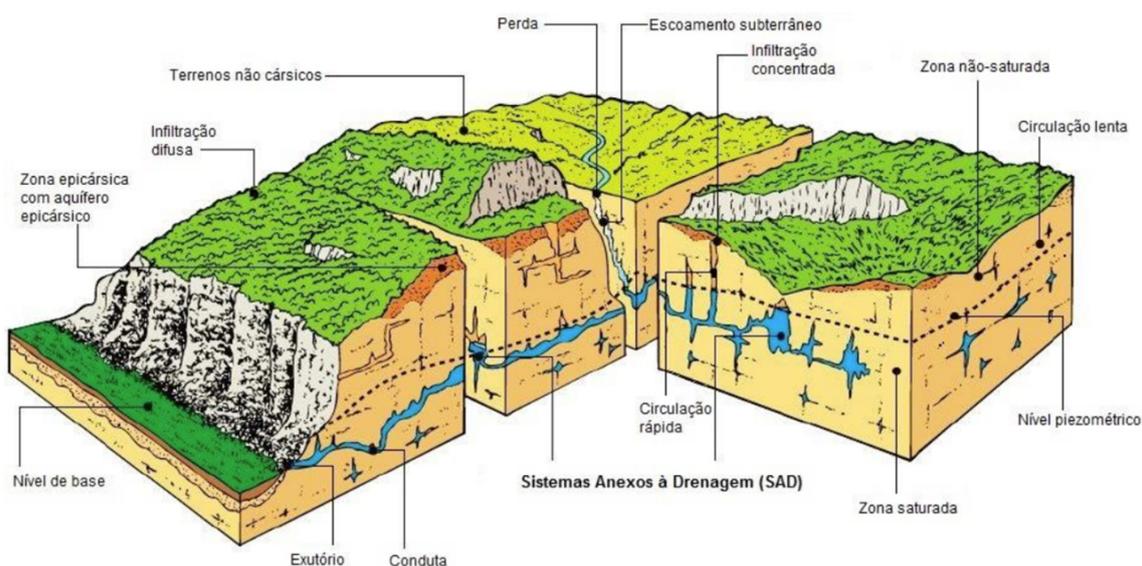


Figura 2.1 Representação esquemática do hidrossistema cársico [33].

A constante evolução do maciço rochoso (carácter não-estacionário, resultado da permanente interação água-rocha e da conseqüente dissolução da rocha pela água que a atravessa), e que constitui a sua principal particularidade, resulta numa distribuição da porosidade e permeabilidade extremamente variáveis no tempo e no espaço [34, 31]. A circulação de água através das rochas é, assim, essencial para o desenvolvimento do aquífero cársico, pois representa o principal mecanismo de dissolução das rochas, sendo responsável pela criação de um conjunto de estruturas interconectadas com porosidade e permeabilidade muito diferenciadas.

A forte heterogeneidade dos hidrossistemas cársicos (particularmente os bastante carsificados¹) manifesta-se na dualidade dos principais processos hidrológicos que aí ocorrem: (i) recarga difusa e recarga concentrada; (ii) circulação lenta e circulação rápida; (iii) armazenamento em poros e armazenamento em condutas; (iv) descarga difusa e descarga concentrada em nascentes.

Este tipo de aquíferos é altamente vulnerável a contaminação exterior devido às suas características hidrogeológicas únicas, das quais se destacam a alta permeabilidade das condutas; a elevada heterogeneidade interna, especialmente devido às redes complexas de condutas de drenagem; e a forte interação com as águas superficiais (e, no caso das áreas costeiras, com águas salgadas por intrusão em profundidade). Contaminantes naturais (por exemplo, matéria orgânica dissolvida) e antropogénicos (por exemplo, nitrogénio com origem em fossas sépticas, fertilizantes e fitofármacos agrícolas) podem entrar facilmente em aquíferos cársicos através da recarga concentrada em sumidouros e fraturas abertas, podendo viajar rapidamente por longas distâncias através das redes de condutas, sem qualquer tipo de filtragem natural. De destacar, como principais fontes poluidoras de elevado risco para as águas subterrâneas cársicas a urbanização, a atividade industrial e mineira e a agricultura [38, 39, 40, 41, 42]. Também o crescimento populacional em regiões cársicas, e o conseqüente aumento substancial da exploração de água, têm incutido uma pressão substancial nos aquíferos cársicos e causado sérios problemas ambientais, como a diminuição da quantidade de água nas nascentes, o declínio dos níveis de água dos aquíferos, a seca de corpos aquáticos de superfície, o aumento da intrusão de água salgada e perda de funções ecológicas, entre outros.

Comparativamente a outros aquíferos, os cársicos são muito mais difíceis de estudar, requerendo um conjunto de técnicas e meios específicos, não sendo possível, na maioria dos casos, a aplicação de métodos normalmente usados no estudo dos outros tipos de aquíferos [43]. Os aquíferos cársicos são de difícil caracterização devido, entre outros, à descontinuidade nos poros e redes de fraturas e condutas interconectados, o que provoca uma enorme variabilidade e heterogeneidade espaciais dos parâmetros hidráulicos [44, 12].

A investigação em aquíferos cársicos é, normalmente, realizada analisando a sua resposta hidrodinâmica e hidroquímica através do estudo da água drenada pelas nascentes (os principais exutórios do hidrossistema). A utilização conjunta de várias técnicas, no quadro de uma abordagem multidisciplinar, permite uma caracterização mais fiável do

¹Segundo Paiva (2014) [11], o grau de carsificação “prende-se com o grau de desenvolvimento das suas funções recarga/circulação/armazenamento, ou seja, o maior ou menor desenvolvimento das formas cársicas de superfície (recarga concentrada ou difusa) e, sobretudo, da rede subterrânea de canais/condutas que comanda o tipo de circulação (domínio de circulação rápida e concentrada ou de circulação lenta e difusa) e o armazenamento (nas condutas freáticas ou em fissuras/matriz da rocha). De acordo com Samani (2001)[35], um “elevado grau de carsificação significa o desenvolvimento e a existência de características espeleológicas como algares (poços), galerias interconectadas e canais de dissolução”. Segundo Doerflinger et al. (1999) [36] um sistema cársico bem desenvolvido possui uma rede de canais de tamanho métrico a decamétrico, que estão bem conectados e raramente se encontram obstruídos. Do ponto de vista hidrológico, Gabrovsek e Deybrot (2001) [37] afirmam que uma carsificação bem desenvolvida significa a presença de condutividades hidráulicas extremamente heterogêneas (10^{-10} a mais de 10^{-1} m/s), correspondendo as mais elevadas ($> 10^{-1}$ m/s) às largas condutas que drenam o sistema. Conseqüentemente, segundo os autores, um sistema com elevado grau de carsificação é marcado pela ausência total de escoamento à superfície.”

funcionamento hidrogeológico destes aquíferos [9].

A rede de condutas, responsável pela recarga, circulação e armazenamento de águas subterrâneas em regiões cársticas, é extremamente heterogênea e anisotrópica, sendo, por isso, difícil analisar e quantificar o fluxo com métodos tradicionais. Além disso, devido à dissolução permanente da rocha geram-se cavidades e redes cársticas muitas vezes imprevisíveis. A interação entre água e rocha é dinâmica e muda de acordo com o tempo de residência da água no aquífero, dificultando a compreensão do tipo de circulação da água. Como a rede de drenagem cárstica apresenta alta permeabilidade na zona epicárstica (zona superficial, mais meteorizada), a recarga é muito mais rápida do que em aquíferos porosos e/ou fraturados [45]. Por isso, um dos principais desafios da hidrogeologia cárstica sempre foi a necessidade de identificar as diversas contribuições para a recarga das águas subterrâneas e os modos de circulação interna a fim de avaliar a vulnerabilidade destes aquíferos e de os proteger [46].

2.1 Funcionamento hidrogeológico e análise hidroquímica da água das nascentes cársticas

A caracterização do sistema cárstico e do seu funcionamento hidrogeológico deve ser efetuada com base em vários métodos, sendo, numa primeira fase, recomendado e utilizado o estudo da água drenada pelas nascentes mediante a análise do hidrograma² e do quimiograma² (variações das propriedades físico-químicas da água). As variações do caudal numa nascente são, geralmente, acompanhadas por alterações nas propriedades físico-químicas da água. O uso individual, ou combinado, dos valores destes parâmetros fornece, portanto, informação sobre as características hidrogeológicas e sobre a hidrodinâmica dos hidrossistemas cársticos [11].

As variações observadas nas propriedades físico-químicas ao longo do tempo geralmente estão relacionadas com as características físicas e a permeabilidade do aquífero e ajudam a identificar o seu comportamento hidrodinâmico [47]. Isto porque essas propriedades físico-químicas são fortemente influenciadas pelas rochas que as águas atravessam, os processos físico-químicos que aí ocorrem, o tempo de residência da água no interior do hidrossistema e as várias condições e formas de circulação [12]. Uma correta interpretação das variações hidroquímicas espaciais e temporais das nascentes cársticas possibilita um melhor entendimento não só dos processos geoquímicos que ocorrem no aquífero, mas também do funcionamento hidrogeológico do aquífero e das suas características físicas internas, aspetos fundamentais para determinar a vulnerabilidade do sistema aquífero diante de uma possível fonte de contaminação das águas subterrâneas [48].

Na vasta literatura da especialidade, algumas das conclusões sobre as características físicas do hidrossistema cárstico e respetiva hidrodinâmica são retiradas a partir de estudos feitos principalmente a partir das variações das concentrações dos principais iões (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), da condutividade elétrica e da temperatura da água das nascentes em diferentes contextos hidrometeorológicos [49, 50, 9, 33].

No caso da recarga, esta pode ser difusa, através do solo e do epicarso, ou concentrada, através de sumidouros de vários tipos na superfície, sendo comum a presença de ambos os tipos de recarga num hidrossistema cárstico. A monitorização geoquímica de longo prazo, em particular nas nascentes, ajuda a perceber os diferentes tipos de recarga e as prováveis

²Hidrograma é o gráfico que representa a variação do caudal (m^3/s) ao longo do tempo. No mesmo âmbito, o quimiograma é o gráfico que representa a variação da concentração de um (ou, por vezes, vários) elemento químico ao longo do tempo (horas, dias, meses). No presente estudo, o quimiograma refere-se à variação da concentração dos principais catiões (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+), aniões (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), oxigénio dissolvido (OD), dióxido de carbono, alcalinidade, dureza da água e cor na água das nascentes cársticas.

causas das variações das propriedades físico-químicas [51]. Essa monitorização, e consequente investigação, em sistemas cársicos permite não só determinar as origens da água, avaliando a vulnerabilidade à contaminação [52], mas também definir quantitativa e qualitativamente os recursos hídricos existentes (água armazenada no interior do aquífero). Alguns parâmetros hidroquímicos, como sejam a dissolução do calcário ou o carbono orgânico dissolvido mais recentemente, são comumente utilizados para avaliar a dinâmica de circulação dos hidrossistemas cársicos [53].

Em resumo, a partir da análise do hidrograma e do quimiograma das nascentes cársicas, é possível conhecer o funcionamento hidrodinâmico do aquífero, uma vez que fornecem informações sobre padrões de recarga e tempo de trânsito de águas pluviais através da zona não-saturada na sequência de eventos de recarga [9]. Propriedades físico-químicas (e isotópicas) de águas subterrâneas em sistemas cársicos revelam interações água-rocha e processos de mistura de água que ocorrem no interior do aquífero [54, 55, 56, 57] e fornecem informações sobre o tempo de circulação, os tipos de recarga e o armazenamento no interior do aquífero. A aplicação deste tipo de análise, isoladamente ou em conjunto, tem sido amplamente utilizada ao longo das últimas décadas. Zolt (1962) [58], Smith e Mead (1962) [59], Bakalowicz (1977)[16] utilizaram as variações temporais de parâmetros químicos para identificar características hidrogeológicas de aquíferos cársicos. White e Schmidt (1966) [60] e White (1969) [61] dividiram o escoamento em sistemas de condutas e sistemas difusos, com base no comportamento das nascentes. Shuster e White (1971) [62] fizeram a mesma divisão com base nas variações temporais da temperatura, condutividade e concentração de cálcio, magnésio e bicarbonato. Newson e Ternan (1972) [63] confirmaram essa divisão. Jacobson e Langmuir (1974) [64], dividiram os sistemas de circulação cársica em conduta, conduta-difuso e difuso [17].

Mais recentemente, de acordo com vários estudos citados por López-Chicano et al. (2001) [48] Ford e Williams (2007) [12], Mudarra e Andreo (2011) [9], Wong et al. (2012) [52] e Andreo et al. (2010) [65], a interpretação do comportamento hidroquímico das nascentes permite:

- distinguir vários mecanismos de circulação, normalmente agregados em dois tipos (circulação difusa e em condutas);
- calcular o tempo de residência da água no interior do hidrossistema cársico; determinar a proveniência da água (de evento pluvioso, de armazenamento freático ou de aquífero epicársico);
- quantificar os diferentes tipos de recarga (difusa ou concentrada); calcular o tempo que um determinado impulso de recarga leva a atravessar o hidrossistema;
- conhecer algumas características exteriores ao sistema cársico (tipo de solo e respetiva espessura, importantes nos processos de infiltração /recarga);
- inferir o grau de carsificação do sistema; determinar o grau de participação das zonas não-saturada e saturada no seu funcionamento hidrogeológico;
- classificar os hidrossistemas cársicos

Num hidrossistema cársico predominantemente difuso, a circulação é relativamente uniforme através do aquífero e há pequena variação das propriedades físicas e químicas nas nascentes. Em contrapartida, os hidrossistemas com circulação concentrada, em fluxo turbulento ao longo de fraturas alargadas e condutas (cujas larguras variam de um centímetro a mais de um metro) apresentam acentuadas variações nas propriedades físico-químicas das águas drenadas pelas nascentes.

O coeficiente de variação da concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT), por exemplo, oscila entre 10 e 24%. Bicalho et al. (2012) [10], mostraram que águas drenadas pelas nascentes com o mais alto teor de SDT correspondem a águas armazenadas no interior do aquífero (altamente mineralizadas devido ao prolongado tempo de residência e interação com a rocha) que são empurradas pela água recém-infiltrada na sequência de chuvas intensas sobre a área de recarga. Este fenômeno tem sido frequentemente observado e relatado por vários trabalhos realizados em pluviômetro aquíferos cársicos [66, 67, 68, 69, 48, 70].

A variação da temperatura da água em função do tempo é outro critério que pode ser usado para distinguir um sistema difuso de um sistema maioritariamente drenado por condutas. Quando a água flui de modo turbulento através de grandes condutas, a temperatura da água é afetada pela temperatura atmosférica, podendo descer vários graus centígrados na sequência de um evento chuvoso intenso [71, 72, 33]. Quando a água flui lentamente através de pequenas fissuras, como num sistema de fluxo difuso, a temperatura da água na nascente não é afetada pelas variações da temperatura do ar, dado o elevado tempo de atravessamento do sistema e, conseqüentemente, a prolongada interação da água com a rocha [17].

A condutividade é outro importante indicador de mineralização e, portanto, do tempo de residência da água e do tipo de fluxo, indicando carsificação bem desenvolvida e circulação rápida quando ocorre grande variação nos seus valores na sequência de um evento chuvoso. A pequena variação da mineralização pode indicar baixa carsificação, com predomínio de recarga difusa e circulação lenta que permite maior interação água-rocha. A variação temporal de condutividade, avaliada pelo coeficiente de variação (CV), pode classificar o comportamento hidrodinâmico de aquíferos cársicos, sendo que um valor de $CV < 5\%$ significa uma circulação predominantemente difusa e um valor $CV > 5\%$ indica uma circulação em condutas [9].

Os exemplos supracitados revelam que acoplar o estudo da hidrodinâmica e da hidroquímica permite avaliar a participação dos vários sectores do aquífero na circulação da água, sendo uma abordagem metodológica amplamente utilizada (por exemplo, [73, 74, 75, 76, 68, 20, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83]). A análise da resposta do hidrossistema cársico a episódios de eventos de precipitação intensa e a identificação do tipo de recarga e de circulação subterrânea fornecem, portanto, informação valiosa sobre as características físicas do próprio hidrossistema e, conseqüentemente, sobre a sua vulnerabilidade face a possíveis focos/episódios de contaminação [47].

2.2 Perigo de contaminação e vulnerabilidade

Os aquíferos cársicos são, como vimos, um importante recurso hídrico em todo o mundo que, no entanto, é considerado altamente vulnerável à contaminação devido à existência de recarga concentrada e à presença de caminhos de circulação preferencial (e rápida) ao longo da rede de fissuras e condutas na zona não-saturada. Ao avaliar a vulnerabilidade dos aquíferos cársicos, é importante compreender o tempo de residência de água no interior do aquífero, o modo de entrada de água (tipos de recarga) e de circulação da água até às nascentes (onde surge à superfície) ou zona saturada (onde fica armazenada).

Os aquíferos cársicos podem ser contaminados de forma mais fácil e mais rápida do que outros aquíferos não-cársicos. Os poluentes que se infiltram e percorrem aquíferos porosos ou fraturados são transportados lentamente, sendo fortemente (ou quase completamente) removidos de modo natural por reações químicas ou outros mecanismos de atenuação. A existência de rochas e depósitos (cobertura sedimentar) na superfície constitui um modo natural de proteção contra a poluição da água subterrânea, o que não acontece nos aquíferos cársicos, onde essa proteção superficial é (praticamente) inexistente. No caso dos aquíferos cársicos, poluentes químicos ou microbiológicos conseguem entrar facilmente no domínio

subterrâneo e rapidamente se espalham por longas distâncias através da rede subterrânea de fraturas alargadas e condutas, sem qualquer tipo de filtragem natural. A entrada de contaminantes faz-se através de algares (poços), sumidouros, fraturas e condutas e a rápida circulação ao longo da zona não-saturada (de dezenas a várias centenas de metros por hora) conduz os poluentes, em pouco tempo, até às nascentes e à zona saturada, contaminando, neste último caso, a água aqui armazenada. A capacidade do sistema de condutas de armazenar e libertar contaminantes depende tanto da natureza dos contaminantes quanto das características da recarga (difusa ou concentrada) e do próprio hidrossistema [84, 15]. A recarga concentrada e a circulação rápida e turbulenta, permitem pouco tempo para processos de autopurificação de contaminantes químicos ou filtração de microrganismos. Assim, altas concentrações de microrganismos podem ocorrer na água de nascente durante e imediatamente após eventos chuvosos, independentemente da estação do ano [85].

Principais formas de poluição nas águas subterrâneas

Compostos solúveis em água

Compostos inorgânicos solúveis em água, com principal destaque amónia (NH_4^+) e sais de nitrato, derivados principalmente de dejetos humanos e animais, podem ser considerados os contaminantes presentes nas águas das nascentes com maior destaque quando comparados com outros. Outros iões inorgânicos encontrados nas águas são o cloreto e o sulfato, bem como algumas espécies altamente tóxicas, como iões cianeto derivados de alguns resíduos industriais. Em termos de compostos orgânicos, podem ser encontrados álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e alguns produtos químicos agrícolas também podem ser encontrados [15].

Compostos orgânicos pouco solúveis

Os líquidos de fase não aquosa são aqueles que flutuam na água. Gasolina, óleo diesel, óleo de aquecimento doméstico e hidrocarbonetos de petróleo são os exemplos mais comuns [15].

Compostos orgânicos pesados e pouco solúveis

Os líquidos de fase mais densa não aquosa, são principalmente compostos clorados ou bromados. Incluem compostos relativamente voláteis de baixo peso molecular como bifenilos policlorados (PCBs), cloreto de metileno, CH_2Cl_2 , tricloroetileno, C_2HCl_2 e percloroetileno, C_2Cl_4 , que são amplamente utilizados como solventes, desengordurantes e agentes de limpeza a seco [15].

Metais

A maioria dos metais não impõe problemas ambientais porque são raros na natureza e raramente são usados em produtos comerciais. Os mais encontrados são o ferro e o manganês. Estes ocorrem amplamente em rochas sedimentares e os seus óxidos e óxidos hidratados são comuns em depósitos de algares. Níquel e cromo aparecem em resíduos da indústria, ambos são tóxicos e ambos foram implicados como cancerígenos. Os minérios de zinco ocorrem em rochas carbonáticas. O zinco e o cádmio quimicamente semelhante, mas mais tóxico, ocorrem amplamente como revestimentos “galvanizados” em utensílios, materiais de construção e outros objetos que podem acabar por contaminar o aquífero [15].

Patogênicos

Vírus, bactérias, protozoários e organismos maiores são facilmente transportados para aquíferos cárscicos devido à ausência de filtragem do solo. A maior disseminação destes é o grupo de organismos coliformes fecais e as bactérias estreptococos fecais. A presença desses organismos é o indicador mais comum de poluição por águas residuais ou dejetos de animais [15].

Lixo

Residentes rurais e até mesmo comunidades inteiras têm, por longa tradição, usado sumidouros como locais de descarte de resíduos que podem ser transportados por longas distâncias dentro do aquífero. A deposição de lixo fornece uma fonte para lixiviação e libertação de contaminantes por longos períodos de tempo [51].

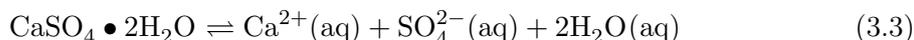
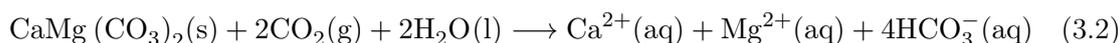
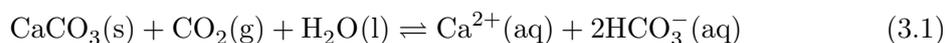
Os contaminantes solúveis movem-se com a água. Em aquíferos cárscicos, a água infiltra-se de modo difuso através do solo/epicarso e de modo concentrado através de drenos, sumidouros e algares até entrar no sistema de condutas subterrâneas. A concentração do contaminante solúvel deve ser determinada pela concentração na fonte ajustada para a diluição por outras fontes de água que se juntam na conduta principal [51].

Capítulo 3

Química e aquíferos cársicos

Paisagens cársicas são constituídas por calcários e dolomites¹, com topografia subterrânea particular devido à dissolução de parte do subsolo, que pode armazenar e escoar grandes quantidades de água [4]

As transformações químicas envolvidas num sistema cársico são descritas por três reações [86]:



As reações diretas (3.1, 3.2 e 3.3) descrevem a dissolução das três principais rochas cársicas (calcite, dolomite e gessos, respetivamente). As reações inversas para calcário e gesso descrevem a precipitação de espeleotemas de calcite e gesso [86].

3.1 Águas de calcário e dolomite

As águas associadas aos aquíferos cársicos são do tipo bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas. A razão entre a concentração dos $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ aumenta com o teor de dolomite da rocha, mineral anidro de carbonato de cálcio e magnésio, com fórmula ideal $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, muito abundante na natureza sob a forma de rochas [87].

Em geral, a concentração de sais é maior nas áreas de recarga e menor nas áreas de descarga, diminui da superfície para a profundidade (em muitos casos, foi comprovado o zoneamento hidrogeoquímico, com notável aumento do teor em profundidade em áreas sujeitas à superexploração). A água raramente é saturada em HCO_3^- , em Ca^{2+} e Mg^{2+} ; o teor de iões CO_3^{2-} é dificilmente detetável [87] e os principais iões nela existentes são HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ . O teor de Ca^{2+} geralmente varia de 50 a 100 mg/L, e é muito mais variável para Mg^{2+} , que pode variar de zero a cerca de 70 mg/L [87].

3.1.1 Razão das concentrações de iões

O estudo de razões iónicas² é importante para a classificação e interpretação hidrogeoquímica das águas subterrâneas. As relações entre os iões dissolvidos na água podem

¹Mineral anidro de carbonato de cálcio e magnésio

²Neste tipo de estudos é frequente usar a expressão razão iónica para se referir à razão das concentrações de iões

indicar o grau de relacionamento da água com o tipo de material percolado. Para distinção dos aquíferos segundo a sua composição química, são necessárias análises dos principais íons e a comparação das relações entre eles.

Na ausência de sais contendo o íon cloreto, e na presença do íon Cl^- , geralmente é proveniente da água da chuva, e os valores raramente chegam a 20 mg/L. É um íon muito estável, daí o interesse em utilizá-lo como elemento norteador na metodologia de balanços hidrológicos. Quando existem sais de cloro, o íon cloreto é o dominante, sendo extremamente solúvel. A relação $[\text{Cl}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ é usualmente utilizada para caracterizar fenômenos de intrusão marinha, pois em águas doce oscila em torno de 0.1 (possivelmente 5) e em águas marinhas entre 20 e 50 [87].

A razão $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$, em geral, apresenta valores que variam de 0.3 a 1.5. Quando ocorre a precipitação de carbonato de cálcio, há um aumento na razão iônica e o inverso ocorre em caso de dissolução da calcite [88]. A razão $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ dá indicações sobre a natureza do aquífero cársico. Quando esta relação tem um valor próximo da unidade, conclui-se que a água subterrânea está a fluir inteiramente através do terreno dolomítico. No entanto, quando a proporção é igual ou superior a quatro, é provável que as águas subterrâneas tenham fluido em calcário puro [89, 90].

A razão $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$ nas águas doces pode estar entre 0.001 e 1.0, sendo mais frequente entre 0.004 e 0.30. Devido a fixação preferencial de K^+ no terreno, esta razão é menor na água que na rocha e é tanto menor quanto mais concentrada em sais for a água [88].

A relação entre $[\text{Na}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$ pode indicar processos de dissolução se a relação $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ é de aproximadamente 1, intemperismo de silicatos ou troca catiônica se a razão $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] > 1$, e entrada com origem antropogênica se $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] < 1$ [21].

3.1.2 Variação da composição química

O sistema cársico dinâmico (KDS- *Karst Dynamic System*), foi deduzido por Daoxian (2005). Diversos autores descrevem-no como um sistema no qual há um processo dinâmico entre as fases de H_2O , CO_2 e CaCO_3 controladas pelo desenvolvimento do aquífero cársico, que evoluiu para ter um sistema aberto caracterizado pela presença de condutas, por vezes conectadas diretamente à superfície através de um sumidouro. Nesta condição, a sua natureza mudará muito rapidamente dependendo das condições de cada fase, de modo que a escala de tempo das mudanças nem sempre é sazonal, pode ser diária, horária ou até menor. Além disso, padrões e comportamentos de KDS podem ser identificados procurando relações entre temperatura, pH, $[\text{Ca}^{2+}]$ ou $[\text{HCO}_3^-]$, e $[\text{CO}_2]$ (Figura 3.1). Em resumo, as abordagens hidroquímicas fornecem informações importantes sobre o funcionamento de um sistema aquífero cársico e complementam os métodos hidrodinâmicos [44, 91].

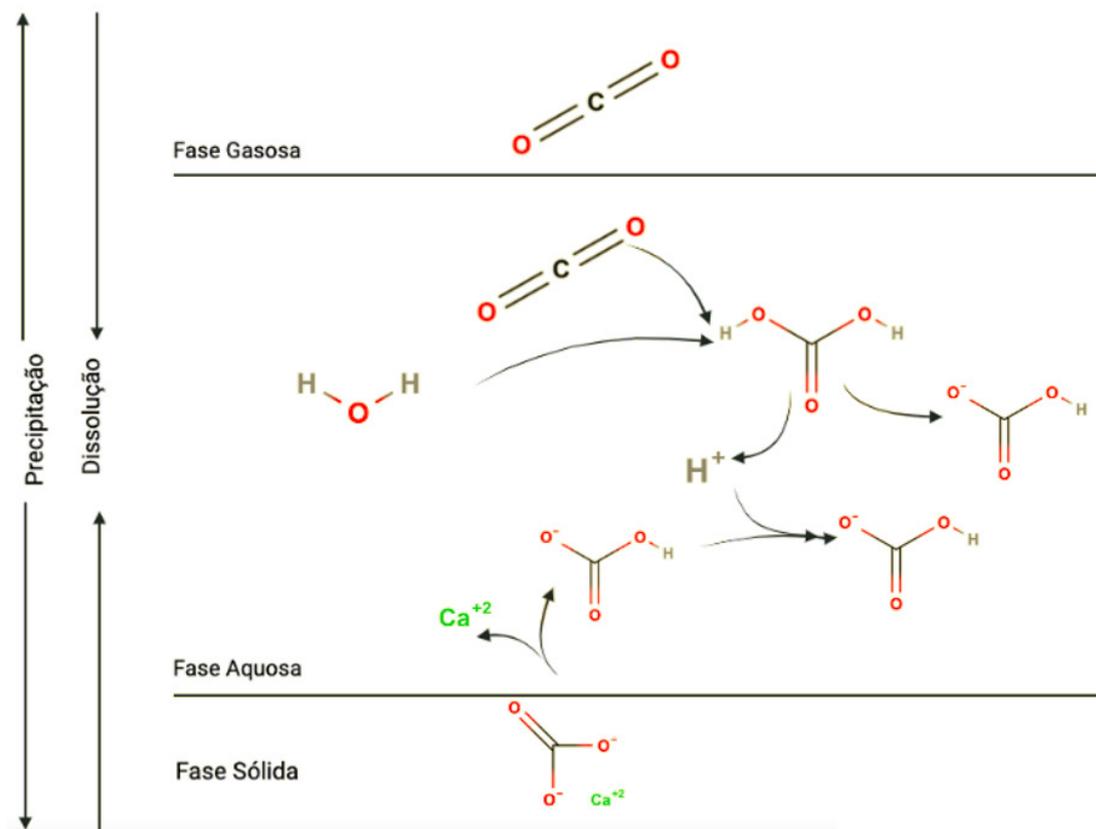


Figura 3.1 Modelo conceptual de um sistema dinâmico cársico.. O sistema básico consiste nas espécies: CaCO_3 como uma fase sólida, uma fase gasosa contendo quantidades variáveis de CO_2 e uma fase aquosa contendo quantidades variáveis de Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ e OH^- (adaptado de [91]).

Nos aquíferos cársicos, as variações das propriedades químicas das nascentes em função do tempo estão muitas vezes relacionadas com as características físicas e permeabilidade dos carbonatos, o que levou à utilização destas características para diferenciar entre os diferentes tipos de hidrodinâmica com base comportamento dos sistemas cársicos drenados [48].

A interpretação da hidrogeologia química de aquíferos cársicos é comumente baseada na dureza, índice de saturação em relação à calcite (S/c) e dolomite (S/d), a pressão parcial de CO_2 de uma fase gasosa (hipotética) de equilíbrio (P_{co}), e a razão $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$. A química do carbonato é discutida por Murray (1982) e White (1988) [92, 32].

O índice de saturação (IS) representa o estado de equilíbrio de um mineral em solução aquosa, indicando se há possibilidade de ocorrer dissolução ou precipitação da fase sólida sem, no entanto, considerar a cinética química. Uma das utilidades do IS em estudos hidroquímicos é fornecer informações sobre o tempo de residência da água em diferentes pontos do mesmo aquífero, as amostras com IS maiores deverão ter tempos de residência mais longos [93].

Águas sobressaturadas com CaCO_3 (IS positivo) tendem a precipitar CaCO_3 ; águas subsaturadas (IS negativo) com CaCO_3 tendem a dissolvê-lo. Águas saturadas, isto é, águas em equilíbrio com CaCO_3 (IS perto de zero) tendem a não precipitar nem dissolver CaCO_3 . A saturação é considerada a linha divisória entre “precipitação provável” e “precipitação não provável” [94]. Valores do índice de saturação da dolomite na faixa de -0.5 a + 0.5 já indicam que a água está em equilíbrio com relação a esse mineral [95].

Capítulo 4

Local de estudo

As nascentes estudadas neste trabalho situam-se no hidrossistema cársico de Degracias-Sicó. Este hidrossistema localiza-se na região centro-litoral de Portugal, abrangendo os concelhos de Condeixa-a-Nova, Soure, Pombal e Ansião, numa área total de cerca de 120 Km² e corresponde à quase totalidade do Maciço Calcário de Sicó, um dos mais importantes sistemas carbonatados e carsificados de Portugal.

Topograficamente, ocupa um conjunto de relevos que se salientam na topografia regional e que compreende as Serras de Sicó (a sul, 553 m) e do Rabaçal (a norte, 532 m) e, entre elas, o Planalto de Degracias-Alvorge, superfície irregular que se desenvolve a altitudes entre os 280 e os 350 m (Figura 4.1). O carácter aplanado de grande parte deste Planalto favorece fortemente a infiltração (em alguns locais concentrada), o que juntamente com as características geológicas e as formas cársicas presentes na área promove a entrada de uma enorme quantidade de água para o domínio subterrâneo. Em termos do tipo de rocha, o hidrossistema Degracias-Sicó desenvolve-se essencialmente em calcários datados do Jurássico Médio, o que justifica que as águas desta região apresentem concentrações significativas de ião Ca²⁺.

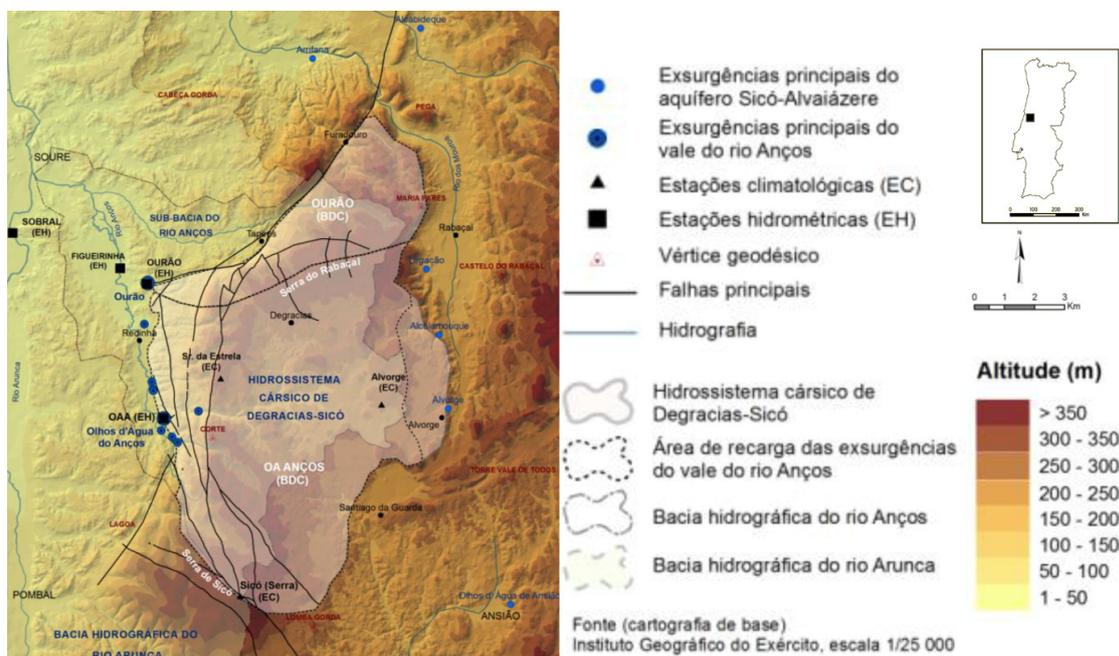


Figura 4.1 A localização das nascentes em estudo no contexto do hidrossistema cársico de Degracias-Sicó [11].

A descarga ocorre, em grande medida, através das nascentes do bordo oeste, grande

parte de carácter permanente, sendo as principais a de Olhos de Água do Anços (OAA) e de Ourão (O) (Figura 4.2 e 4.3). Estas duas nascentes são responsáveis, nos meses de inverno, pela drenagem de cerca de 70% de toda a água que circula no hidrossistema, valor que passa para mais de 90% no período de Junho a Outubro [11]. Estas elevadas percentagens justificam-se pela drenagem subterrânea (desde a área de recarga) se processar principalmente de leste para oeste, acompanhando a inclinação das camadas de rocha (por si só um fator orientador do escoamento). O caudal anual médio é de $1.3 \text{ m}^3/\text{s}$ e $0.9 \text{ m}^3/\text{s}$, respetivamente nos OAA e no Ourão, variando, nos OAA, entre caudais diários médios superiores a $5 \text{ m}^3/\text{s}$ (após vários meses de recarga, normalmente no final do Inverno) e valores inferiores a $0.2 \text{ m}^3/\text{s}$, no final do Verão/início de Outono. O comportamento do caudal nestas nascentes pode ser muito oscilatório, com um aumento abrupto e relativamente rápido em resposta ao efeito da ocorrência precipitação intensa, característica típica de hidrossistemas bastante carsificados (onde a recarga é predominantemente concentrada e a circulação subterrânea é relativamente rápida ao longo de um sistema conectado de condutas).

Assim sendo, face à importância destas duas nascentes, e no seguimento de trabalhos anteriores sumarizados em [33], o núcleo deste trabalho prendeu-se com o estudo pormenorizado das variações das propriedades físico-químicas da água drenada por essas nascentes.



Figura 4.2 Nascente de Olhos de Água do Anços em diferentes alturas hidroclimáticas do ano (Fotos: Sara Sofio/Isabel Paiva)



Figura 4.3 Nascente de Ourão em diferentes alturas hidroclimáticas do ano (Fotos: Sara Sofio/Isabel Paiva)

Ambas as nascentes estudadas se localizam na freguesia de Redinha (Pombal). No caso dos Olhos de Água do Anços, neste momento, não é usada para consumo humano,

apenas para rega dos campos agrícolas. O Ourão, pelo contrário, serve como captação de água para abastecimento público nos concelhos de Pombal e Soure, servindo, neste último município, um total de 4555 habitantes em localidades espalhadas por toda a área do concelho. Segundo o município de Soure, a água proveniente da nascente de Ourão é sujeita a desinfecção por hipoclorito de sódio e por um processo de remoção de dureza [96].

No que se refere às características hidroquímicas das águas das nascentes que drenam este hidrossistema, os raros estudos aí realizados mostraram que se trata de água bicarbonatada cálcica [97, 98, 99] - Figura 4.4. Embora se possam registar ligeiras variações nas propriedades físico-químicas das águas das várias nascentes, tal está relacionado muito mais com a distribuição espacial da recarga, com a época do ano e com interferências antrópicas do que com diferenças na hidrodinâmica e nas características físicas do próprio hidrossistema.

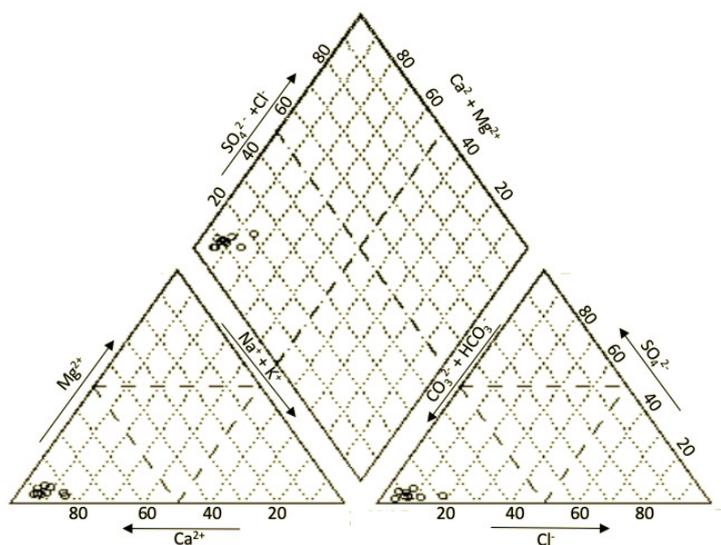


Figura 4.4 Diagrama de Piper relativo às águas do sistema aquífero Sicó-Alvaiázere¹ (adaptado de [100]).

¹O hidrossistema em estudo (Degracias-Sicó) corresponde à metade norte do sistema aquífero cársico Sicó-Alvaiázere, existindo uma relativa uniformidade em termos de tipo de rocha (calcário e dolomias), pelo que as características das águas drenadas pelas diversas nascentes não apresentam diferenças substanciais.

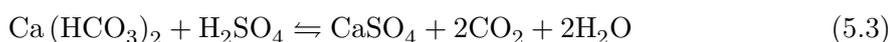
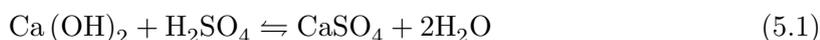
Capítulo 5

Parâmetros relevantes para a caracterização dos aquíferos

Alguns dos parâmetros mais relevantes para a caracterização e estudo dos aquíferos cársicos, como a alcalinidade, cálcio, condutividade, cor, dióxido de carbono, dureza, magnésio, oxigênio dissolvido, pH, sólidos dissolvidos totais e os íons cloreto, fosfato, nitrato, potássio, sódio e sulfato serão abordados neste capítulo. Na tabela 5.1 estão descritos os métodos recomendados para a determinação de cada um dos parâmetros.

5.1 Alcalinidade

A alcalinidade das águas é uma propriedade que reflete a capacidade da água em neutralizar ácidos, conforme exemplificado nas equações químicas 5.1 a 5.3. Em águas subterrâneas a alcalinidade é, em primeiro lugar, devida aos carbonatos e bicarbonatos e, secundariamente, aos íons hidróxidos, silicatos, boratos, fosfatos e amônios [101].



Os ensaios envolvendo este parâmetro revelam ser muito importantes, uma vez que através deles conseguem-se detectar a presença de distúrbios antropogênicos [102, 103].

A alcalinidade é um parâmetro muito importante no tratamento de águas, por que constitui um fator condicionante de alguns processos de tratamento, designadamente tratamentos químicos, processos de remoção biológica de nutrientes e na remoção de amoníaco por extração em fase gasosa [104].

5.2 Cálcio

Os sais de cálcio e os respectivos íons constituem substâncias frequentemente encontradas nas águas superficiais, em teores variáveis entre 1 e 150 mg/L, em função da geologia dos terrenos atravessados pelos recursos hídricos [101, 94]. O teor de cálcio nas águas subterrâneas varia, de uma forma geral, de 1 a 500 mg/L, sendo as formas de mais comuns o carbonato de cálcio (calcite) e carbonato de cálcio-magnésio (dolomite) [94]. A solubilidade do carbonato de cálcio é controlada pelo pH do meio e CO_2 dissolvido. O ataque do dióxido de carbono dissolvido a rochas de natureza calcária provoca a formação de bicarbonato ou

Tabela 5.1 Métodos de análise recomendados [94].

Parâmetro	Possíveis métodos de análise
Alcalinidade	titulação por mudança de cor
	curva potenciométrica
	titulação potenciométrica para pH pré-selecionado
Cálcio	métodos de absorção atômica
	método de plasma acoplado indutivamente
	titulação com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)
Condutividade	medição instrumental
	método de cálculo
Cor	métodos de comparação visual
	método de comprimento de onda único (apenas cor aparente)
	método de comprimento de onda múltiplo
Dióxido de carbono	método nomográfico
	titulação
Dureza	titulação com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)
	método de cálculo
Ião cloreto	método de Mohr
	método de nitrato de mercúrio
	método potenciométrico
	método ferricianeto
	análise de fluxo de injeção
	cromatografia iônica
Ião fosfato	eletroforese iônica capilar
	métodos de digestão
Ião nitrato	método do ácido ascórbico
	técnica de UV
	cromatografia iônica
	eletroforese capilar de iões
	método de eletrodo de nitrato
	método de redução de cádmio
	método de redução automatizada de cádmio
	método de redução automatizada de hidrazina
método de injeção de fluxo de redução de cádmio	
Ião potássio	absorção atômica
	plasma acoplado indutivamente
	fotometria de chama
	elétrodo de ião seletivo
Ião sódio	espectrometria de absorção atômica modo de absorção de chama
	plasma acoplado indutivamente
Magnésio	método de espectrometria de absorção atômica
	método de plasma

carbonato de cálcio, cujas solubilidades dependem da temperatura e da pressão [101]. O equilíbrio de CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} é o principal mecanismo de tamponamento em águas doces [94].

5.3 Condutividade

A condutividade elétrica (EC) é a propriedade de transporte que deu a origem ao vocábulo eletrólito [105]. A procura crescente de dados de condutividade das soluções deve-se não só o desenvolvimento da tecnologia e da ciência que tem vindo a exigir um conhecimento cada vez mais rigoroso dessa propriedade, mas também à ação dessas soluções na natureza (e.g., nos processos biológicos de organismos). A maioria dos compostos inorgânicos em solução são relativamente bons condutores. Por outro lado, moléculas de compostos orgânicos que não se dissociam em solução aquosa conduzem muito pouca corrente [94].

A presença de iões de hidrogénio e bicarbonato na maioria das chuvas tem levado à obtenção de valores de EC igual ou superior a 10 ou mais $\mu\text{S}/\text{cm}$. A faixa de CE medida em águas não contaminadas em aquíferos cársicos carbonáticos pode ser muito maior, isto é, entre 150 a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [106]. A condutividade elétrica pode ser usada para discriminar entre as diferentes contribuições de recarga, se as únicas diferenças significativas na composição dos iões forem devidas à concentração de bicarbonato de cálcio. Na região cársica clássica, os investigadores concentraram-se neste parâmetro para distinguir entre as contribuições alogénicas e autogénicas nos pontos de amostragem escolhidos sob várias condições hidrogeológicas [46].

5.4 Cor

A presença de matéria orgânica, resultante da matéria vegetal em decomposição, e de certos compostos inorgânicos pode contribuir para a coloração das águas. Ocasionalmente, a excessiva fluorescência das algas ou o crescimento de microrganismos aquáticos podem também transmitir cor, cuja deteção é também possível. A cor de uma água é consequência da presença de substâncias dissolvidas. A cor pode ser originada por substâncias inorgânicas (como sais de ferro e de manganês), por substâncias orgânicas (como ácidos húmicos, resíduos do metabolismo de algas e outros organismos aquáticos, produtos da decomposição de poluentes) e pelo lançamento de descargas industriais [104]. Quando rica em ferro, é arroxeadada. Quando rica em magnésio, é negra e quando rica em ácido húmicos, é amarelada. Em geral, as águas subterrâneas apresentam valores de cor inferiores a 5 mg Pt-Co/L (unidades platina-cobalto). Para ser potável, a água não deve apresentar nenhuma cor de considerável intensidade. Segundo a OMS (organização mundial de saúde) o índice máximo permitido deve ser de 20 mg Pt-Co/L [101].

Quando a cor é devida principalmente a matéria coloidal ou em suspensão devem ser determinadas tanto a cor verdadeira como a cor aparente. A cor verdadeira é definida como a coloração com que a água fica após a remoção, por centrifugação (ou filtração), das partículas em suspensão. A cor que a água apresenta antes da remoção dessas matérias é a chamada cor aparente [104].

Partículas em suspensão, especialmente partículas coloidais, como argilas, algas, ferro e os óxidos de manganês, conferem às águas um aspeto colorido; pelo que devem ser removidas antes da medição. Efluentes industriais podem conter corantes e outros compostos orgânicos e inorgânicos que causam cor. Materiais húmicos e a cor causados por esses materiais são removidos do abastecimento de água potável por razões estéticas e de saúde porque são precursores na formação de subprodutos de desinfecção. Águas residuais industriais coloridas podem exigir remoção de cor antes do lançamento em cursos de água

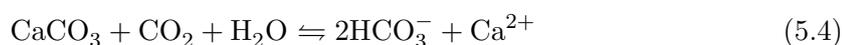
[94].

5.5 Dióxido de carbono

As águas superficiais contêm normalmente menos de 10 mg de dióxido de carbono (CO_2) livre por litro, enquanto algumas águas subterrâneas podem facilmente exceder essa concentração [94].

O CO_2 é produzido principalmente pela atividade biológica do solo. A concentração de CO_2 dissolvido da água que se infiltra nos sistemas cársicos pode diminuir pela dissolução de minerais de carbonato ou devido à degaseificação do CO_2 . Vários estudos têm discutido a origem e comportamento do CO_2 na atmosfera de sistemas cársicos. Nesses estudos, a concentração de CO_2 normalmente variou entre 2% e 5% em volume de CO_2 [53].

Superficialmente, a função dos processos cársicos no transporte e sequestro de CO_2 pode ser descrita pela reação[107]:



Por cada mole de calcite dissolvido, um mole de CO_2 é extraído do ambiente e um mole de CO_2 é libertado do sequestro de longo prazo na rocha carbonática. O carbono é transportado através da bacia de drenagem cársica principalmente como CO_2 dissolvido e iões bicarbonato transportados em solução para uma nascente. A reação acima e outras reações na química de carbonatos são facilmente reversíveis. O fluxo real de carbono através de aquíferos cársicos é muito mais complicado e envolve fontes e sumidouros. O mais importante em relação aos aquíferos cársicos como sumidouros gerais de CO_2 é que os sistemas apresentam vazamentos e existem vários caminhos pelos quais o CO_2 consumido em reações de carbonato pode ser devolvido à atmosfera [107].

5.6 Dureza

A dureza, propriedade relacionada com a concentração de iões dissolvidos de diferentes minerais, é outro indicador essencial para avaliar a qualidade da água para fins domésticos, industriais ou agrícolas [103]. As rochas que cercam o corpo de água são em grande parte a fonte de constituintes da dureza, embora alguma atividade antropogénica possa contribuir para concentrações variadas [102, 108].

A dureza pode ser expressa como dureza temporária, permanente e total [101]. A dureza temporária ou carbonatada é devida aos iões de cálcio e de magnésio que sob aquecimento se combinam com iões bicarbonato e carbonato, podendo ser eliminada por fervura. Em caldeiras e tubulações por onde passa água quente, os sais formados devido à dureza temporária precipitam, formando material incrustante [101].

A dureza permanente é devida aos iões de cálcio e magnésio que se combinam com sulfatos, cloretos, nitratos e outros, dando origem a compostos solúveis que não podem ser retirados pelo aquecimento [101].

A dureza total corresponde à soma da dureza temporária com a permanente. A dureza é expressa em miligrama por litro (mg/L) ou miliequivalente por litro (meq/L) de CaCO_3 (carbonato de cálcio), independentemente dos iões que a originem [101].

5.7 Iões

5.7.1 Ião cloreto

Os iões cloreto (Cl^-) estão presentes em quase todas as águas naturais na forma de sais de sódio (NaCl), potássio (KCl) e cálcio (CaCl_2) [101]. Existem inúmeros fatores

naturais e antropogênicos que contribuem para a existência dessa espécie iônica nas águas subterrâneas, incluindo intemperismo geológico, lixiviação de rochas, efluentes domésticos, descarga de irrigação, uso agrícola, entre outras [102, 103]. Os íons cloreto presentes nas águas residuais provêm das atividades humanas (indústria e agricultura) e ainda da água de infiltração, que em zonas costeiras, onde ocorra intrusão salina, pode contribuir significativamente para um elevado teor de cloretos. A utilização doméstica de amaciadores de água, em regiões onde a dureza da água é elevada, também contribui para o aumento da quantidade de cloretos nas águas residuais (AR). A presença de cloretos nas AR pode condicionar a reutilização das águas residuais tratadas para rega agrícola e paisagística [104].

O íon cloreto nas águas subterrâneas tem várias origens, como deposição atmosférica de origem antropogênica e natural/marinha, oxidação de compostos orgânicos contendo cloro, minerais argilosos e descarga de resíduos industriais. sendo, contudo difícil identificar as fontes de cloro nas águas subterrâneas, conseqüentemente, os isótopos de cloro têm sido amplamente utilizados no estudo da formação de evaporação, evolução de águas subterrâneas e intrusão de água do mar em estratos costeiros [109].

A presença deste elemento acelera os processos de corrosão em tubulações de aço e de alumínio, além de alterar sabor da água. Concentrações de cloro superiores a 250 mg/L são perceptíveis ao paladar e podem ter implicações no sistema cardiovascular. Os teores de cloretos numa água de consumo não devem exceder 200 mg/L [101].

5.7.2 Íon fosfato

Em sistemas aquáticos, o fósforo no seu estado de oxidação (+V) pode ser encontrado em forma de diferentes compostos: ortofosfato, pirofosfato, polifosfatos de cadeia mais longa, ésteres de fosfato orgânico e fosfodiésteres [110].

O fósforo total desempenha um forte papel no desenvolvimento de algas ou plantas aquáticas em reservatórios ou águas paradas. Os fosfatos podem ter origem natural, resultando da decomposição da matéria biológica e lixiviação de minerais, ou artificial, sendo constituintes de adubos e detergentes [101].

Fosfatos inorgânicos em águas naturais são originários de formações geológicas, produtos agrícolas, fertilizantes, formulações de detergentes e vários resíduos industriais. Os fosfatos que servem como elemento nutriente na cadeia alimentar podem ser convertidos em várias formas orgânicas e essencialmente removidos da solução [111].

5.7.3 Íon nitrato

O íon nitrato é uma espécie que geralmente ocorre em quantidades vestigiais nas águas superficiais, mas pode atingir níveis elevados em algumas águas subterrâneas [94], como resultado de atividades antrópicas, como atividades agrícolas e descarga de efluentes domésticos e efluentes de fossas sépticas [102, 103].

O nitrato é um contaminante comum das águas subterrâneas em áreas cársticas agrícolas. Vários estudos analisaram a variação nas concentrações de nitrato na descarga da primavera para entender melhor as fontes e o momento da contaminação por nitrato. Foi encontrada uma correlação linear entre a concentração do íon nitrato e a quantidade de área agrícola e tipo de agricultura praticada na área de recarga [51, 112]. O íon nitrato é considerado indesejável na água potável, pois pode causar vários distúrbios de saúde [94].

5.7.4 Íon potássio

O potássio é um elemento químico abundante na crosta terrestre (1.84%), mas ocorre em pequena quantidade nas águas subterrâneas (teor médio de 0.5 a 10 mg/L sendo mais

frequentes valores entre 1 e 5 mg/L), pois é facilmente fixado pelas argilas e intensivamente consumido pelos vegetais. Os seus principais percussores minerais são o feldspato de potássio, mica, moscovite e biotite, pouco resistentes ao intemperismo físico e químico. Compostos de potássio são usados em vidro, fertilizantes, fermento em pó, refrigerantes, explosivos, galvanoplastia, e pigmentos [101, 94]. O ião potássio (K^+) ocorre em águas subterrâneas com resultado da dissolução mineral, da decomposição de material vegetal, e do escoamento agrícola. Ao contrário do sódio, não permanece em solução, mas é assimilado pelas plantas e é incorporado em uma série de estruturas argilominerais [94]. Embora nenhum efeito adverso à saúde tenha sido relatado como causado pela ingestão de potássio através da água potável, pode causar um sabor desagradável e corrosão dos canos [113].

5.7.5 Ião sódio

Compostos de sódio são usados em muitas aplicações (e.g fertilizantes). O sódio é muito solúvel, e seu ião monovalente (Na^+) pode atingir concentrações de 15 000 mg/L em equilíbrio com bicarbonato de sódio.

5.7.6 Ião sulfato

O ião sulfato (SO_4^{2-}) é amplamente distribuído na natureza e pode estar presente em águas naturais em concentrações que variam de poucos a vários milhares de miligramas por litro [94]. Ocorre naturalmente nas águas subterrâneas como resultado do intemperismo de duas formas principais de rochas (pirita e gesso) que contêm SO_4^{2-} . Também podem ter origem na lixiviação de depósitos naturais de sulfato de magnésio ou sulfato de sódio e atividades antropogênicas [101, 108, 102, 114].

O teor de sulfatos na água não é grandemente alterado pelos tratamentos convencionais que sofrem as águas destinadas a abastecimento público. Níveis muito elevados podem provocar a corrosão do betão e, se o teor de oxigénio dissolvido na água baixar muito, o SO_2 pode ser reduzido a H_2S . Valores de concentração de sulfatos superiores a 250 mg/L não são perigosos, mas podem ocasionar alguns problemas, sobretudo em crianças ou em pessoas não habituadas a teores tão elevados [101].

5.8 Magnésio

O magnésio é um elemento cujo comportamento geoquímico é muito parecido com o do cálcio e, em linhas gerais, acompanha este elemento. As reações de equilíbrio que envolvem carbonato de magnésio são mais complexas do que as que envolvem carbonato de cálcio. Como o Mg forma sais mais solúveis, as condições para a precipitação direta de dolomite em águas naturais não são comuns [101, 94].

Em regiões de rochas calcárias, o mineral dolomite é um importante fornecedor de Mg. Nas águas subterrâneas ocorre com teores entre 1 e 40 mg/l. Depois do cálcio, o magnésio é o principal responsável pela dureza das águas. Na água do mar, o magnésio ocorre em teores próximos de 1400 mg/l, bem acima da concentração de cálcio (cerca de 480 mg/l) [101].

5.9 Oxigénio dissolvido

Os níveis de oxigénio dissolvido (OD) em águas naturais e residuais dependem das propriedades físicas, químicas e bioquímicas do corpo de água. A análise do OD é um teste chave na deteção da poluição da água e controle do processo de tratamento de águas residuais [94].

Trata-se de um parâmetro muito importante na gestão ambiental da água, por dois motivos principais: a possibilidade de formação de óxidos com quase todos os elementos; e o seu papel no ciclo biogeoquímico do carbono, através do metabolismo dos seres vivos, tanto no que se refere à oxidação da matéria orgânica, como à produção do próprio oxigênio por fotossíntese a partir do CO_2 . A concentração de OD na água constitui um indicador importante do seu estado de poluição: uma água não poluída apresenta elevada concentração de OD, enquanto uma água muito poluída, como as águas residuais (AR) não tratadas, praticamente não contém OD, porque todo o OD que se dissolve nas AR a partir da atmosfera é rapidamente consumido na oxidação bioquímica dos poluentes orgânicos biodegradáveis presentes na água [104].

Através de medição do teor de oxigênio dissolvido, os efeitos de resíduos oxidáveis sobre as águas recetoras e a eficiência do tratamento das águas residuais, durante a oxidação bioquímica, podem ser avaliados. Os níveis de oxigênio dissolvido também indicam a capacidade de um corpo de água natural manter a vida aquática. As concentrações de OD utilizadas para abastecimento representa um indicador da qualidade de uma água em termos de matéria orgânica e não são relacionáveis com efeitos fisiológicos adversos. Em excesso podem causar corrosão dos sistemas de tratamento e de distribuição. Por sua vez, este fenómeno contribui para o aumento dos teores de ferro e outros elementos metálicos que imprimem sabor e cor à água [101].

5.10 pH

Tendo como base uma definição operacional de pH [115], pode-se considerar que este parâmetro permite-nos avaliar grau de acidez ou alcalinidade de uma solução ou de uma amostra de água, [102]. O pH influencia o desenvolvimento da vida aquática e muitas reações importantes, como os processos biológicos e químicos. Os principais fatores que determinam o pH da água são o dióxido de carbono dissolvido e a alcalinidade [104].

5.11 Sólidos dissolvidos totais

Sólidos dissolvidos totais (SDT) referem-se à matéria suspensa ou dissolvida na água, afetando negativamente a sua qualidade. Este parâmetro (SDT) representa a soma dos teores dos principais aniões inorgânicos dissolvidos na água (carbonatos, cloretos, sulfatos e nitratos) e dos cátions principais (sódio, cálcio e magnésio). Juntamente com outros parâmetros de qualidade, podem indicar poluição por efluentes industriais e domésticos, águas de drenagem de terrenos cultivados, infiltração de água salina [101].

Os sólidos dissolvidos totais (SDT), que é uma medida da salinidade das águas subterráneas, também é frequentemente usado como um parâmetro útil para avaliar a qualidade da água e para classificar a água potável e de irrigação. O SDT é geralmente estimado pela condutividade elétrica (CE) uma vez que existe uma forte relação entre CE e SDT [103, 102]. Segundo o padrão de potabilidade da OMS, o limite máxima permissível de SDT na água é de 1000 mg/L. Os SDT afetam as características organolépticas da água, concretamente o paladar, pelos sais minerais em solução. Os efeitos fisiológicos relacionados com a presença de sólidos dissolvidos abrangem problemas laxativos, sobretudo atribuídos ao sulfato de sódio e sulfato de magnésio, e as possíveis sequelas cardíacas em consequência da ingestão de sódio. Teores elevados de SDT podem representar ainda custos acrescidos no tratamento da água e na prevenção ou eliminação da corrosão [101].

Parte 2

Capítulo 6

Recolha de amostras

A recolha de amostras deve atender aos requisitos do método de análise a utilizar e aos cuidados necessários para que não haja deterioração ou contaminação antes da análise [94]. Para iões metálicos, é muitas vezes apropriada a recolha de uma amostra filtrada e uma não filtrada para diferenciar entre metais totais e dissolvidos presentes na matriz. No caso de amostras acidificadas deve ser utilizada a mesma quantidade relativa de ácido em todas amostras [94]. O tipo de recipiente de amostra usado é de extrema importância. Os recipientes são normalmente de plástico ou vidro, dependendo do analito a ser estudado. Alguns analitos da amostra podem ser absorvidos nas paredes de recipientes de plástico; da mesma forma, contaminantes dos recipientes de plástico podem penetrar nas amostras [94].

Para a análise da alcalinidade, as amostras devem ser recolhidas em recipientes de polietileno ou de vidro borossilicato e armazenadas em baixa temperatura ($\leq 6^{\circ}\text{C}$) tendo o cuidado, para o efeito de encher completamente e selar. Como as amostras podem estar sujeitas à ação microbiana e à perda ou ganho de CO_2 ou outros gases quando expostos ao ar, devem ser analisadas de preferência dentro 1 dia ou, se houver suspeita de atividade biológica, dentro de 6 horas após recolha. Deve evitar-se agitação da amostra e exposição prolongada ao ar. Deve ser recolhido um mínimo de 200 mL [94].

Para a análise do cálcio, foi utilizado um recipiente de polietileno, tendo sido necessário agitar a amostra para redissolver qualquer carbonato de cálcio que possa precipitar em repouso e armazenada à temperatura ambiente. Deve ser recolhido um mínimo de 200 mL [94].

Para a análise da cor devem usar-se recipientes vidro ou de plástico lavadas em ácido nítrico (37%), opacos e cobertos para impedir a entrada de luz. Preferencialmente recolher uma amostra de pelo menos 100 mL. Analisar amostra dentro 24 horas após recolha. As amostras devem ser refrigeradas ($\leq 6^{\circ}\text{C}$) até a análise e aquecidas até a temperatura ambiente antes da medição [94].

Para a análise do dióxido de carbono é necessário uma amostragem cuidadosa, pois alguma perda de CO_2 livre pode ser esperada no armazenamento e transporte. Isso ocorre com mais frequência quando o gás está presente em grandes quantidades. Deve ser feita a determinação do CO_2 livre imediatamente no ponto de amostragem. Quando uma determinação de campo é impraticável, deve-se encher completamente um frasco para exame laboratorial. Manter a amostra, até ser testada, em temperatura inferior àquela em que a água foi coletada e fazer o exame laboratorial o mais rápido possível para minimizar o efeito das mudanças de CO_2 . Para esta análise deve ser recolhido 1 litro de amostra [94]. Foram utilizados recipientes de polietileno conservados a baixa temperatura ($\leq 6^{\circ}\text{C}$).

No caso do oxigénio dissolvido a recolha deve ser feita com muito cuidado de modo a evitar entrada de oxigénio da atmosfera. A amostra não pode permanecer em contato com ar ou ser agitada. Para isso, dever-se-á coletar amostras da superfície da água em

recipientes com bocais e rolhas de vidro fosco ou acrílico de ponta cônica. Deve-se usar um recipiente de 250 a 300 mL, encher até, e registrar a temperatura da amostra. Proteger amostras armazenadas da luz solar forte e analisar assim que possível [94]. Neste trabalho utilizaram-se recipientes de vidro protegidos da luz.

No caso do ião cloreto as amostras devem ser recolhidas em recipientes quimicamente resistentes, idealmente de vidro ou plástico. Neste trabalho foi recolhido foi utilizado polietileno. A porção máxima de amostra necessária é 100 mL [94].

Para a análise do iões fosfato é necessário 100 mL de amostra que deve ser filtrada imediatamente após a recolha. A amostra pode ser conservada congelada em ou abaixo de -10°C [94]. Neste trabalho foram usados recipientes de polietileno e a amostra foi congelada até ao momento da análise. Para filtrar foram utilizados filtros de seringa com diâmetro de $0.25\ \mu\text{m}$.

Amostras para quantificação do ião nitrato devem ser coletadas em recipientes de polietileno ou vidro com um mínimo de 100 mL. Se possível a determinação deve ser imediatamente após a amostragem. As amostras podem ser armazenadas sem acidificação por períodos até 48 h a 6°C , podendo ser armazenadas até 28 dias se acidificadas ($\text{pH}=2$) com ácido sulfúrico ou clorídrico (dependendo do método). Como a acidificação converte o nitrito para nitrato, neste caso o resultado da análise corresponde à soma dos dois. Amostras cloradas são estáveis por pelo menos 14 dias sem preservação ácida [94]. Neste trabalho foram usados recipientes de polietileno sem acidificação das amostras.

Para o ião potássio são necessários 100 mL de amostra não devendo ser armazenado em frascos de vidro devido a contaminação por lixiviação do mesmo. Usar frascos de polietileno ou vidro borossilicato lavados com ácido. Ajustar o valor de pH da amostra para 2 com ácido de nítrico, para dissolver os sais de potássio e reduzir a adsorção nas paredes do recipiente [94]. Na presença de matéria orgânica, certas bactérias podem reduzir o sulfato para sulfureto. Para evitar isso, as amostras devem se armazenadas a 4°C com um volume de 100 mL [94]. As amostras foram recolhidas em recipiente de polietileno e acidificadas no momento da recolha, sendo posteriormente armazenadas a baixa temperatura até ao momento da análise.

Capítulo 7

Métodos experimentais de análise

Na escolha dos métodos usados na determinação dos parâmetros analisados neste trabalho foi tido em consideração o tempo de armazenamento das amostras, o tempo de execução do método, preparação das amostras e necessidade de, por vezes, ser necessário realizar algumas análises em campo.

A temperatura, o pH, os sólidos dissolvidos totais e a condutividade foram medidos no local recorrendo ao método potenciométrico.

A alcalinidade, o cálcio, a dureza e o ião cloreto e o dióxido de carbono foram determinados por titulação.

Os restantes parâmetros (cor, oxigénio dissolvido, iões fosfato, nitrato potássio e sulfato) foram quantificados com o fotómetro multi-parâmetros.

7.1 Método potenciométrico

O eletrodo foi colocado diretamente na nascente (saída da exurgência) e foi medido o valor de condutividade, temperatura, pH e SDT no momento de cada recolha. Sempre que necessário o equipamento foi calibrado de forma manual com soluções padrão apropriadas. O equipamento usado é o modelo HI 9811.5 - Hanna Instruments, com compensação da temperatura automática [116].

Os resultados da condutividade são apresentados em $\mu\text{S}/\text{cm}$. O equipamento utilizado lê valores numa gama de 0.0 a 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ com resolução de 10 e precisão (a 20 °C) de ± 2 [116].

O equipamento utilizado lê valores de pH numa gama de 0.0 a 14 com resolução de 0.1 e precisão (a 20 °C) de ± 0.1 [116].

Os resultados relativos aos SDT são apresentados em mg/L. O equipamento utilizado lê valores numa gama de 0.0 a 3000 mg/L com resolução de 10 e precisão (a 20 °C) de ± 2 [116].

Os resultados da temperatura são apresentados em °C. O equipamento utilizado lê valores numa gama de 0.0 a 70 °C com resolução de 0.1 e precisão (a 20 °C) de $\pm 0.5C$ [116].

Na nascente de Olhos de Água do Anços foi instalada uma sonda com *datalogger* para medir o nível da água, temperatura e condutividade elétrica a cada 20 minutos.

7.2 Métodos por titulação

Todos as titulações seguiram as recomendações apresentadas na literatura [94]. A alcalinidade, o cálcio a dureza e o dióxido de carbono foram determinados por titulação colorimétrica e o ião cloreto pelo método de Mohr. Através destes parâmetros foi possível calcular as concentrações de magnésio e sódio. No Apêndice 9.2.2 podem ser consultados os fluxogramas dos protocolos usados bem como os cálculos realizados.

7.3 Fotómetro multi-parâmetros

O HI83399 é um fotómetro multi-parâmetro tem dois modos de medição, absorvância e pH/mV. O modo de absorvância inclui 78 métodos diferentes o que torna este método útil para utilização em campo.

O fotómetro usa como princípio de funcionamento a absorção de luz, fenómeno típico da interacção entre a radiação electromagnética e a matéria. Quando um feixe de luz atravessa uma substância, alguma da radiação pode ser absorvida por átomos, moléculas ou cristais. Se ocorrer a absorção pura, a fracção de luz absorvida depende do comprimento da distância óptica, através da matéria e das características físico-químicas da substância, de acordo com a Lei Lambert-Beer. Assim, a concentração pode ser calculada a partir da absorvância da substância, uma vez que os outros factores estão constantes. A análise química fotométrica baseia-se em reacções químicas específicas entre a amostra e reagente, para produzir um composto absorvente de luz [117].

Para determinação da cor foi usado uma adaptação do método colorimétrico platina-cobalto ou método de comprimento de onda múltiplo. O medidor indica o valor da cor aparente em Unidades Platina-Cobalto (PCU). O método está indicado para uma gama de 0 a 500 PCU (Unidades Platina-Cobalto), resolução de 1 PCU e precisão de ± 10 PCU, $\pm 5\%$ da leitura a 25 °C [117].

O método usado neste trabalho para quantificação do ião fosfato é uma adaptação do método de ácido ascórbico em que a reacção entre fosfato e o reagente causam uma coloração azul à amostra. O instrumento indica a concentração em mg/L de Fosfato (PO_4^{3-}) e g/L de fósforo (P) e pentóxido de fósforo (P_2O_5). O método está indicado para uma gama de 0.00 a 2.5 mg/L (como PO_4^{3-}), resolução de 0.01 mg/L e precisão de ± 0.04 mg/L $\pm 4\%$ da leitura a 25 °C

Para quantificação do ião nitrato foi utilizado uma adaptação do método de redução por cádmio. O instrumento indica a concentração em mg/L de nitrato de azoto e em mg/L de nitrato (NO_3). O método está indicado para uma gama de 0.0 a 30.0 mg/L (como $\text{NO}_3\text{-N}$), resolução de 0.1 mg/L e precisão de ± 0.5 mg/L $\pm 10\%$ da leitura a 25 °C

Para o ião potássio foi utilizada uma adaptação do método turbidimétrico Tetrafenilborato. O instrumento indica a concentração em mg/L de potássio (K) e mg/L de óxido de potássio (K_2O). O método está indicado para uma gama de 0.0 a 20.0 mg/L (como K), resolução de 0.1 mg/L e precisão de ± 3.0 mg/L $\pm 7\%$ da leitura a 25 °C.

Para quantificar o ião sulfato usa-se a precipitação de sulfato com cristais de cloreto de bário. O instrumento indica a concentração em mg/L de sulfato (SO_4^{2-}). O método está indicado para uma gama de 0 a 150 mg/L (como SO_4^{2-}), resolução de 1 mg/L e precisão de ± 5 mg/L $\pm 3\%$ da leitura a 25 °C

Quanto à quantificação do oxigénio dissolvido, foi usada uma adaptação do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18^o Edição, método Winkler modificado com Azida. O instrumento indica a concentração em mg/L de oxigénio (O_2). O método está indicado para uma gama de 0.0 a 10.0 mg/L (como O_2), resolução de 0.1 mg/L e precisão de ± 0.4 mg/L $\pm 3\%$ da leitura a 25 °C.

No anexo III podem ser consultados os fluxogramas dos protocolos usados na determinação dos parâmetros referidos.

Capítulo 8

Métodos de análise de resultados

Como já referido, o presente estudo centra-se no estudo das nascentes através da análise da hidroquímica da precipitação e do caudal de água da nascente, considerando o hidrossistema como uma ‘caixa-negra’, de forma a compreender o comportamento hidrodinâmico deste sistema cársico e a estudar algumas das suas características internas. Para isso, aplicam-se alguns métodos experimentais de forma a relacionar e analisar os valores obtidos nos vários parâmetros analisados através da análise.

8.1 Parâmetros físico-químicos

Os diferentes parâmetros estatísticos foram calculados (média, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação) de todas as propriedades analisadas nas amostras de águas subterrâneas recolhidas durante o trabalho.

8.2 Hidroquímica

A partir das análises hidroquímicas foram traçados os diagramas Piper, visando a classificação hidroquímica das diversas amostras de águas analisadas.

Foram feitos gráficos com a evolução temporal dos diferentes componentes analisados de forma a comparar a resposta hidroquímica com a hidrodinâmica. Foram também feitas curvas de frequência para os diferentes parâmetros, a análise de componentes principais, análise hierárquica de *cluster* e analisada a correlação entre os diversos parâmetros nas duas nascentes.

8.2.1 Matriz de correlação de Pearson

A matriz de correlação de Pearson descreve as correlações entre um conjunto de variáveis. Os fatores de correlação são sempre entre -1 e 1 (0: sem correlação e ± 1 : alta correlação). Um valor positivo indica que os dois parâmetros correlacionados aumentam (ou diminuem) simultaneamente. Os elementos diagonais (correlações das variáveis consigo mesmas) são sempre iguais à unidade [118].

8.2.2 Diagrama de Piper

O diagrama de piper foi feito no *software RStudio* com o pacote "*hydrogeo*" que contém uma função para desenhar diagramas de Piper (também chamados diagramas de Piper-Hill). Este diagrama (Figura 8.1) permite classificar as águas de acordo com os iões principais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^- e HCO_3^-) [119].

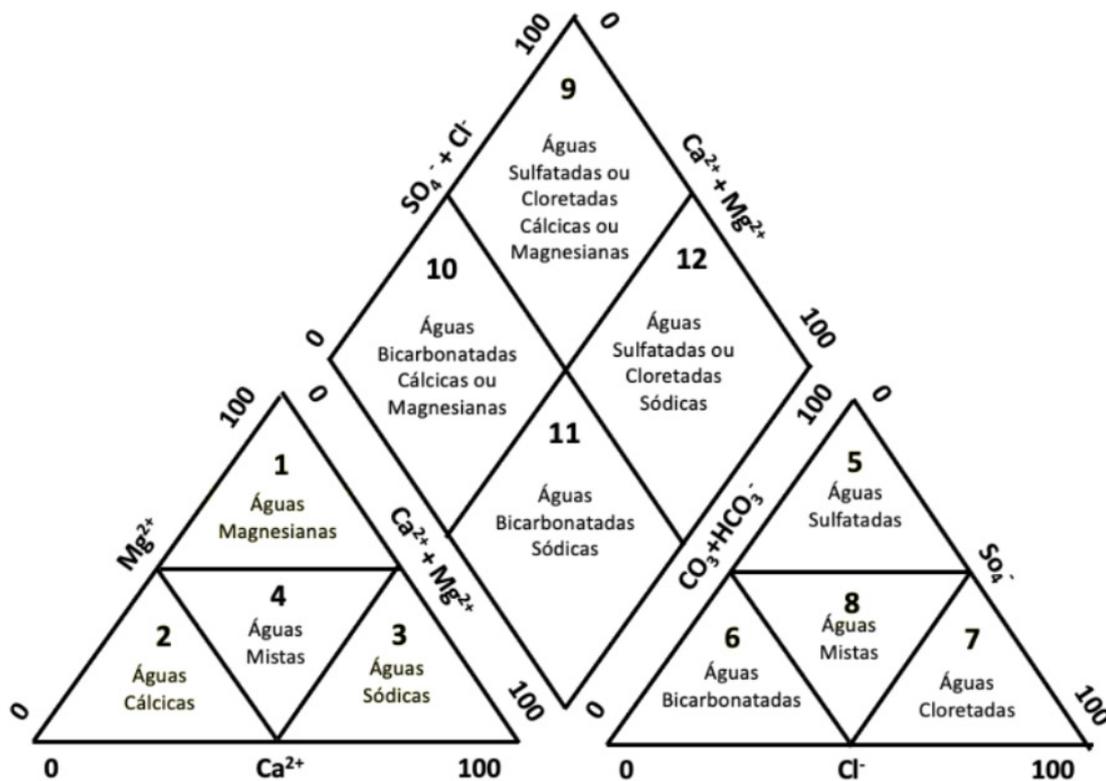


Figura 8.1 Diagrama trilinear com classificação do tipo de água (adaptado de [120]).

8.2.3 Diagrama de Gibbs

Os sais dissolvidos nas águas subterrâneas podem ser oriundos de diferentes fontes, e decorrentes de diversos processos. O diagrama de Gibbs foi proposto como ferramenta para estudar a origem da composição química das águas que é controlada por três processos: intemperismo, ou interação rocha/água; precipitação atmosférica; e evaporação/cristalização [121]. O modelo de Gibbs pode ser usado para estimar a origem dos íons na água natural.

A Figura 8.2 ilustra um exemplo desse diagrama, onde está representada a variação da concentração de sólidos dissolvidos e a relação da concentração do íon sódio, $[Na^+]/([Na^+] + [Ca^{2+}])$, ou relação da concentração do íon cloreto, $[Cl^-]/([HCO_3^-] + [Cl^-])$ [21]. Da análise do diagrama pode-se tirar conclusões sobre as características hidroquímicas. Se as amostras se situarem na parte intermediária as características hidroquímicas são controladas principalmente pela interação água-rocha; no canto superior direito é controlado principalmente pela evaporação e cristalização (água salgada) e no canto inferior direito é afetado principalmente pelo controle da precipitação [21].

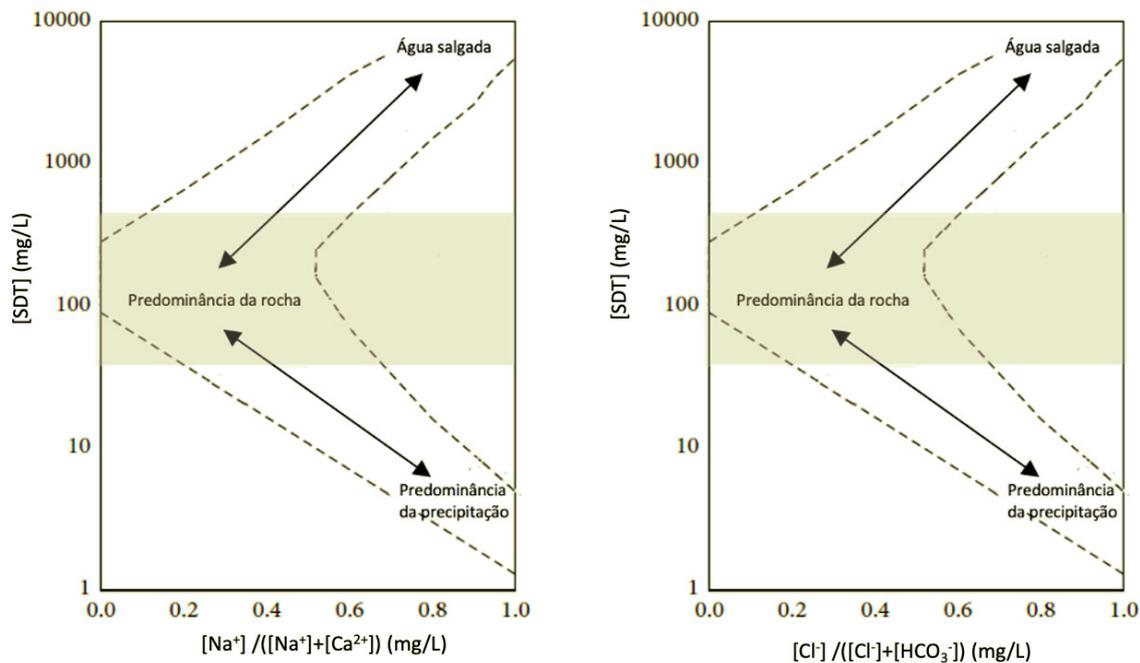


Figura 8.2 Diagrama de Gibbs com classificação da origem da composição química das águas (adaptado de [21]).

8.2.4 Análise de componentes principais

Métodos de análise estatística multivariada são usadas em análises com conjuntos de dados de grande dimensão [122]. A análise de componentes principais é um procedimento baseado na matriz de variância-covariância, dando correlações entre variáveis, objetos e variáveis e objetos [122]. Este método visa reduzir a dimensionalidade um dado conjunto de observações [123] criando novas combinações de variáveis, chamadas componentes principais (PCs) que são ortogonais e ordenadas de modo que as primeiras sejam representativas da variância do conjunto de dados original [122].

Como o resultado esperado do PCA é a redução dimensional, é importante decidir o número de dimensões (PCs) usando um critério claro: autovalores com autovetores de valor maior que 1 são importantes ou o número de dimensões usado deve explicar pelo menos 80% do total de dados variância [122].

A análise estatística multivariada tem sido extensivamente aplicada para analisar os complexos processos hidrogeoquímicos que ocorrem nos aquíferos [124, 125, 126, 127, 128, 129, 130]. O PCA foi realizado com a matriz de correlação dos dados centralizados, utilizando *software Rstudio* e as respectivas funções incorporadas [131].

Parte 3

Capítulo 9

Resultados e discussão

Durante o período deste trabalho (de Outubro de 2021 a Maio de 2022) foram analisadas 76 amostras de água: 44 amostras da nascente de Olhos de Água do Anços e 32 amostras da nascente de Ourão (Figura 9.1).

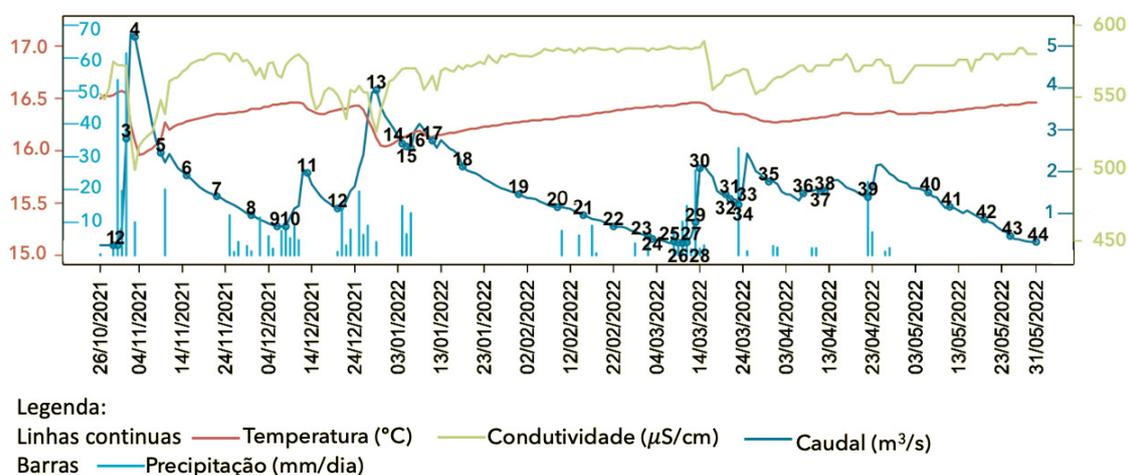


Figura 9.1 Esquema com identificação das amostras recolhidas (os pontos numerados correspondem às amostras).

Entre o dia 31 de janeiro de 2021 e 14 de março 2021 (amostras 22 a 32) e no dia 22 de abril (amostra 41) apenas existem amostras na nascente de Olhos de Água do Anços, tendo sido, no entanto, mantida a numeração de forma a facilitar a análise e comparação de resultados entre as nascentes. Os valores e o comportamento da precipitação podem ser considerados para o estudo de ambas as nascentes, uma vez que os registos da estação pluviométrica automática são representativos da precipitação caída na região da área de recarga de ambas as nascentes (cerca de 100 Km²).

Quanto aos valores de caudal, temperatura e condutividade (obtidos pela sonda automática multiparamétrica) apenas existem registos da nascente de Olhos de Água do Anços, sendo, no entanto, o comportamento do caudal idêntico nas duas nascentes [11]. Os momentos de recolha de água para análise espelham claramente a diversidade de situações hidrometeorológicas abrangidas, o que se refletiu no comportamento dos parâmetros condutividade e temperatura (revelados pela sonda automática in loco) e também nos elementos químicos determinados em laboratório. Assim, numa primeira abordagem, de realçar a relação entre a subida do caudal no seguimento de episódios pluviométricos, a descida da condutividade elétrica (testemunhando água muito menos mineralizada, de infiltração recente) e descida da temperatura (seguindo a descida da temperatura do ar

aquando da ocorrência desses episódios). Nos períodos em que não se regista precipitação considerável e o caudal tende, naturalmente, a diminuir, verifica-se uma tendência para a estabilidade dos valores de condutividade e de temperatura, revelando a influência das características internas do aquífero (em particular do tipo de rocha, processos de circulação e armazenamento internos).

Foi verificada a eletroneutralidade através do método de balanço entre a concentração de aniões e catiões, tendo sido a qualidade dos resultados das análises realizadas verificada através da relação entre a condutividade medida e da concentração de sólidos dissolvidos totais calculados (SDT_{calc}).

A quantidade de aniões e catiões (expressas em miliequivalentes por litro - meq/L) deve ser igual. O teste é baseado na diferença percentual (Equação 9.1) e os critérios típicos de aceitação estão indicados na Tabela 9.1 [94]. Na nascente de Olhos de Água do Anços obteve-se uma média de -0.35% e na nascente de Ourão uma média de 1.10% em todos os casos a soma de aniões encontra-se entre 3 e 10 miliequivalentes por litro.

$$\% \text{ Diferença} = 100 \times \frac{\Sigma \text{ catiões} - \Sigma \text{ aniões}}{\Sigma \text{ catiões} + \Sigma \text{ aniões}} \quad (9.1)$$

Tabela 9.1 Critérios típicos para aceitação do equilíbrio entre aniões e catiões

Soma aniónica (meq/L)	Diferença aceitável
0.0 - 3.0	±0.2%
3.0 - 10.0	±2.0%
10.0 - 800.0	±5.0%

A relação entre a condutividade medida e os sólidos dissolvidos totais calculados tem de se situar entre 0.55 e 0.7. Se a proporção de SDT_{calc} (Equação 9.2) para a condutividade for <0.55, suspeita-se que a soma de iões analisados é menor do que a realidade; se a razão for >0.7, então a soma de análise de aniões ou catiões mais alta do que a realidade é suspeita. Se após nova análise não existir alteração na relação, uma concentração significativa de um constituinte não analisado pode estar presente¹ [94]. Na nascente de Olhos de Água do Anços obteve-se uma relação média entre a condutividade medida e os sólidos dissolvidos totais de 0.62 e na nascente de Ourão uma média de 0.61.

$$SDT_{calc} = 0.6 \times [\text{alcalinidade}^*] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Cl}^-] + \quad (9.2) \\ + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SiO}_3^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{F}^-]$$

9.1 Caracterização

9.1.1 Diagrama Piper

O diagrama de Piper (Figura 9.2) mostrou que a soma da quantidade de iões alcalino-terrosos ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) é maior que a soma dos elementos alcalinos ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) nas duas nascentes. Da mesma forma, a soma de $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^-$ é maior que a soma de $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$. Assim, a composição química da água das nascentes do aquífero em estudo é dominada por Ca^{2+} e HCO_3^- , representando mais de 80% da carga catiónica e mais de 60% da carga aniónica, respetivamente.

¹Neste trabalho foram considerados apenas os iões Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e alcalinidade. A alcalinidade das águas é uma propriedade que reflete a capacidade da água em neutralizar ácidos (subcapítulo 5.1)

*Alcalinidade expressa com mg CaCO_3/L

Como referido no capítulo 4, as características da composição química geral das águas escoadas por ambas as nascentes não apresentam diferenças substanciais (Figura 4.1), o que revela, desde logo, a drenagem do mesmo aquífero, com semelhança no tipo de rocha, na área de recarga e na circulação subterrânea.

De acordo com as análises efetuadas neste estudo, as duas nascentes são do tipo bicarbonatada cálcica confirmando que as nascentes estudadas descarregam um aquífero do tipo cársico. A origem dos iões Ca^{2+} e HCO_3^- na área cársica são devidos principalmente à dissolução de rochas calcárias. Os iões solúveis, presentes nas águas naturais, advêm, predominantemente, da composição química das rochas e da atmosfera através da precipitação, embora com menos expressão [132]. Desta forma, os resultados estão de acordo com os estudos realizados anteriormente neste hidrossistema [97, 98, 99].

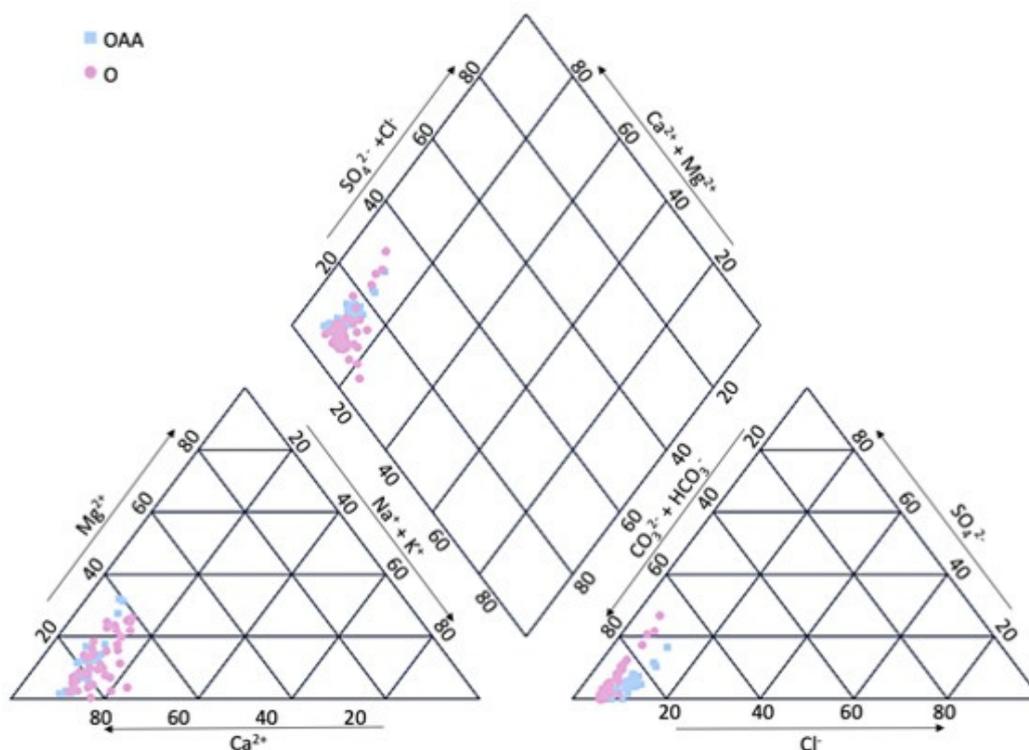


Figura 9.2 Diagrama de Piper relativo às amostras recolhidas nas nascentes de Olhos de Água do Anços (OAA) e de Ourão (O)

9.1.2 Diagrama de Gibbs

A interação da água com os minerais das rochas que constituem o aquífero desempenha um papel significativo no controle da composição química das águas subterrâneas. A relação entre os principais iões indica o tipo de interações água-rocha: dissolução ou troca iónica [21]. Para estabelecer a possível interação entre a rocha e a água e, assim, revelar a possível origem dos solutos nas águas subterrâneas utilizou-se o diagrama de Gibbs.

Em amostras com uma alta concentração de $[\text{Na}^+]/([\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}])$ ou $[\text{Cl}^-]/([\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-])$ e baixa quantidade de SDT, é provável que os sais derivados da chuva tenham um efeito significativo na química da água na área de estudo. Em contraste, em amostras com uma baixa concentração de $[\text{Na}^+]/([\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}])$ ou $[\text{Cl}^-]/([\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-])$ e SDT entre 100 e 1000 mg/L, é a dissolução das rochas a principal fonte destes elementos nas águas subterrâneas. Alterações extensas na proporção de $[\text{Na}^+]/([\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}])$ ou $[\text{Cl}^-]/([\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-])$ com um SDT quase constante provavelmente mostram que a troca iónica afeta a qualidade das águas subterrâneas [133, 134].

Conforme mostrado na Figura 9.3, a hidroquímica das nascentes é controlada principalmente pela interação água-rocha, o que se justifica pela presença de rochas carbonatadas (predominantemente calcário), de elevada solubilidade, que mineralizam fortemente as águas subterrâneas. Esta relação permite compreender, desde já, que a grande maioria da água drenada pelas nascentes em estudo tem um prolongado tempo de permanência no interior do aquífero, indicando: (i) a sua importante capacidade de armazenamento e (ii) a existência de circulação lenta, permitindo a mineralização da água de recarga durante o seu percurso de atravessamento do aquífero.

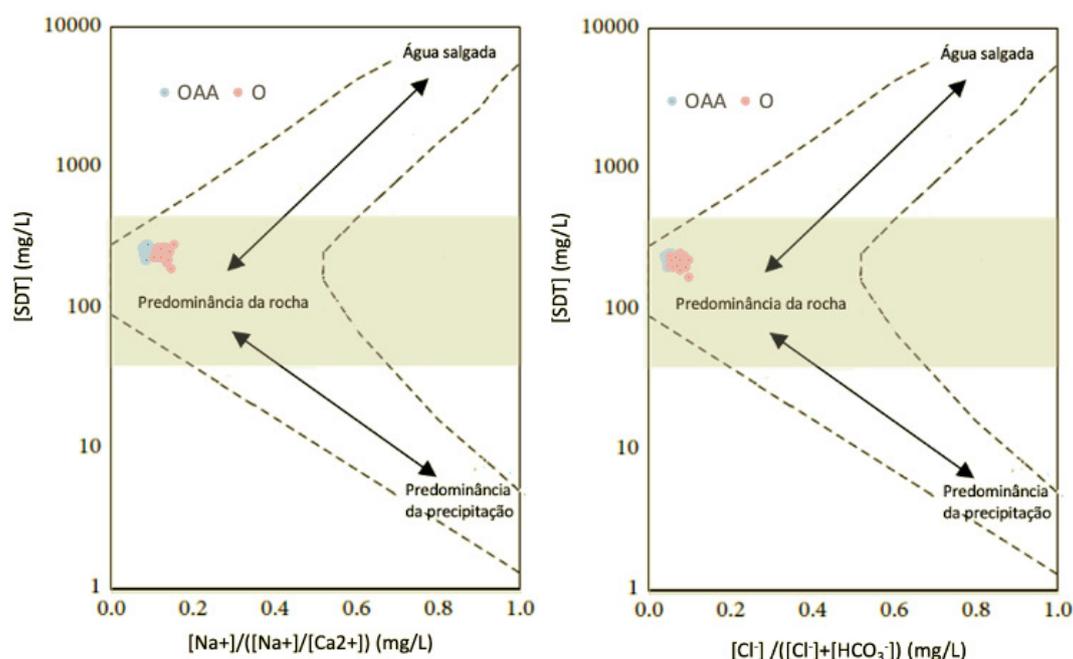


Figura 9.3 Diagrama de Gibbs relativo às mostras recolhidas nas nascentes de Olhos de Água do Anços (OAA) e de Ourão (O)

9.1.3 Parâmetros estatísticos

Apesar de não haver grandes diferenças na composição química média das águas drenadas por ambas as nascentes, a água da nascente de Olhos de Água do Anços apresenta maiores teores de dióxido de carbono, ião potássio e nitrato e menor teor médio de Cl^- quando comparados com os obtidos na nascente de Ourão (Tabela 9.2). As águas drenadas pelas duas nascentes apresentam um valor médio do índice de saturação de calcite característico de equilíbrio em relação a este mineral.

Os coeficientes de variação dos componentes químicos da água da nascente de Olhos de Água do Anços encontram-se entre 4.16 e 126.99% (Tabela 9.2). Apenas a temperatura na nascente de Olhos de Água do Anços apresenta um coeficiente de variação menor do que 5%, o que é uma característica de um sistema com fluxo do tipo difuso; no entanto, os restantes parâmetros têm um coeficiente de variação superior a 5%, característica de sistema do tipo turbulento, em condutas. De salientar que as maiores variações ocorrem em elementos químicos externos ao aquífero (iões fosfato, nitrato e sulfato), normalmente arrastados da superfície aquando de episódios de recarga abundante. As oscilações nos valores desses iões revelam a existência e importância da recarga concentrada em alguns locais da superfície e a rápida circulação subterrânea desses elementos até às nascentes. Na nascente de Ourão os coeficientes de variação estão entre 7.16 e 196.42%, numa realidade semelhante à anteriormente referida nos OAA.

Tabela 9.2 Parâmetros estatísticos das análises efetuadas às amostras recolhidas (n - número de amostras, \bar{x} - média, max - valor máximo, min - valor mínimo, σ - desvio padrão, CV (%) - coeficiente de variação). * A definição deste parâmetro (índice de saturação) está indicada no subcapítulo 3.1.2

	n		\bar{x}		max		min		σ		CV (%)	
	OAA	O	OAA	O	OAA	O	OAA	O	OAA	O	OAA	O
	Alcalinidade	44	32	286.85	249.84	390.30	325.30	213.20	163.10	27.85	40.85	9.71
	44	32	2.86	2.13	3.70	3.40	1.40	1.30	0.78	0.61	27.32	28.89
	44	32	341.11	300.24	386.60	392.70	254.70	194.40	27.54	50.05	8.07	16.67
	44	32	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
Cálcio	44	32	103.16	96.21	114.23	133.60	91.52	72.14	5.43	10.55	5.26	10.97
Condutividade	44	32	526.59	503.75	560.00	560.00	450.00	400.00	31.02	38.58	5.89	7.66
Dióxido de carbono	44	32	39.41	27.90	71.13	60.13	7.04	7.63	17.10	15.17	43.38	54.38
Dureza	44	32	288.86	257.96	345.00	337.33	249.33	208.00	20.90	22.57	7.24	8.75
Ião cloreto	44	32	13.38	19.71	22.09	23.50	11.08	12.87	1.78	2.40	13.32	12.17
Ião fosfato	44	32	0.31	0.69	1.45	2.50	0.01	0.00	0.34	0.77	109.59	110.73
Ião potássio	44	32	19.10	3.01	50.00	8.20	9.00	1.40	9.00	1.75	47.13	58.13
Ião nitrato	44	32	1.95	0.56	9.80	4.17	0.00	0.00	2.48	1.10	126.99	196.42
Ião sódio	44	32	8.68	12.79	14.34	15.25	7.19	8.35	1.16	1.56	13.32	12.17
Ião sulfato	44	32	15.98	13.39	80.00	40.00	0.00	0.00	19.75	8.20	123.56	61.28
IS*	44	32	0.55	0.39	1.33	1.34	-1.12	-0.48	0.49	0.56	90.58	145.67
Magnésio	44	32	10.38	8.30	25.27	27.70	0.24	1.05	7.29	6.34	70.22	76.36
Oxigénio Dissolvido	44	32	6.07	5.61	>10.0	>10.0	1.6	2.0	2.76	2.42	45.37	43.16
pH	44	32	7.55	7.44	8.30	8.40	6.00	6.50	0.48	0.56	6.32	7.52
SDT	44	32	257.73	246.56	280.00	280.00	220.00	190.00	15.08	20.10	5.85	8.15
temperatura	44	32	16.60	17.90	18.40	22.80	15.50	16.40	0.69	1.28	4.16	7.16

Os valores médios da condutividade elétrica são de 526.00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (nascente de Olhos de Água do Anços) e 503.75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (nascente de Ourão), com máximos de 560 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em ambas as nascentes, tratando-se, portanto, de águas substancialmente mineralizadas, o que mostra uma prolongada permanência da água no interior do aquífero e forte interação água-rocha. Por outro lado, os valores mínimos de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Ourão) e $\mu\text{S}/\text{cm}$ (OAA), ou seja, águas muito menos mineralizadas, demonstram que parte da água drenada por estas nascentes permanece pouco tempo no interior do aquífero, demonstrando a existência de circulação subterrânea rápida. Esta inferência é validada pelo facto de os menores valores de condutividade se registarem após episódios de recarga (entrada de 'água nova', muito menos mineralizada), situação confirmada pelos registos temporalmente pormenorizados da sonda multiparamétrica instalada nos OAA (Figura 9.1). A variação temporal da condutividade, avaliada pelo coeficiente de variação (CV), permite classificar o comportamento hidrodinâmico de aquíferos cársicos, sendo que um valor de $\text{CV} < 5\%$ significa uma circulação predominantemente difusa e um valor $\text{CV} > 5\%$ indica uma circulação em condutas [9]. Com base nesta classificação, as duas nascentes têm um comportamento hidrodinâmico que revela a existência de circulação subterrânea rápida, ao longo de condutas.

As águas com a mais alta concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT) são debitadas durante períodos longos sem precipitação, correspondendo a águas armazenadas no interior do aquífero [48, 66, 67, 68, 69, 70], com os valores mais elevados a ocorrerem na água drenada pela nascente de Olhos de Água do Anços, a qual terá um maior tempo de residência quando comparada com a água do que a nascente de Ourão.

O coeficiente de variação da condutividade é inferior a 10% em ambas as nascentes, o que, de acordo com o critério de Shuster-White (1971) [62], revela que o hidrossistema teria um fluxo do tipo difuso. No entanto, este valor deve-se ao facto das amostras serem relativas a apenas um ano, que se seguiu a um ano hidrológico seco com valores de condutividade naturalmente muito estáveis. A condutividade é, pois, muito mais variável em anos com elevada precipitação, com o coeficiente de variação a apresentar valores superiores a 10%, típico de um sistema do tipo turbulento (circulação em condutas) [33].

O ião que apresenta as maiores concentrações é, naturalmente, o ião cálcio (Ourão - 133.6 mg/L e Olhos de Água do Anços - 114.2 mg/L) dado ser o principal constituinte mineral da rocha (calcário), ou seja, o principal elemento interno do sistema aquífero.

A alcalinidade total expressa em mg CaCO_3/L apresenta um coeficiente de variação de 9.71% e 16.35% na nascente de Olhos de Água do Anços e Ourão respetivamente, com o valor máximo registado Olhos de Água do Anços e mínimo registado na nascente de Ourão. A grande maioria da alcalinidade é devida aos bicarbonatos (valor médio de 341.11 mg/L (OAA) e 300.24 mg/L (O)). Em águas subterrâneas a alcalinidade é essencialmente devida aos carbonatos e bicarbonatos e, secundariamente, aos iões hidróxidos com concentração indetetáveis [86].

A nascente de Olhos de Água do Anços apresenta os valores máximos encontrados para o dióxido de carbono (71.13 mg/L), dureza (345 mg CaCO_3), ião potássio (50 mg/L), nitrato (9.8 mg/L) e sulfato (80 mg/L). A nascente de Ourão apresenta os valores máximos encontrados para o ião cloreto (23.5 mg/L), fosfato (2.5 mg/L), sódio (15.25 mg/L), pH (8.4) e ainda para a temperatura (18.4 $^{\circ}\text{C}$). O oxigénio dissolvido (>10 mg/L) e SDT (280 mg/L) apresentam um valor máximo registado igual nas duas nascentes estudadas.

Da análise da tabela 9.2, foram ainda detetados, na nascente de OAA, valores mínimos para o dióxido de carbono (7.04 mg/L), ião cloreto (11.1 mg/L), ião sódio (7.2 mg/L), oxigénio dissolvido (1.6 mg/L), pH (6), índice de saturação (-1.12) e temperatura (15.5 $^{\circ}\text{C}$). Os valores mínimos encontrados na nascente de Ourão correspondem à dureza (208.0 mg CaCO_3/L), ião potássio (1.4 mg/L) e SDT (190 mg/L). No caso dos iões fosfato, nitrato e sulfato, o valor mínimo registado é igual nas duas nascentes, já que não foram detetados em algumas das recolhas realizadas.

Em termos de valores médios, verifica-se uma considerável semelhança entre as duas nascentes em quase todos os parâmetros analisados com exceção dos elementos de origem externa ao aquífero, como o dióxido de carbono, ião nitrato, sódio e sulfato que diferem um pouco entre as nascentes, o que se justifica pelas características das atividades antrópicas presentes na área de recarga específica de cada nascente ou até mesmo no carácter localizado e torrencial de algumas chuvadas (muito comum na região), que podem exercer a sua influência mais diretamente numa ou noutra nascente (devido aos elementos que arrastam a partir da superfície). No entanto, e não obstante essas ligeiras diferenças detetadas na água drenada por cada nascente, os resultados apontam para que tenham a mesma origem, com modos de recarga e de circulação subterrânea muito semelhantes no aquífero.

Com o intuito de amplificar e melhorar o controlo da qualidade da água das nascentes, visto que estas são amplamente utilizadas pela população local para irrigação, consumo e fins recreativos, os resultados das análises aqui apresentadas foram comparados com os respetivos valores desses parâmetros definidos nas normas legislativas de qualidade em vigor. De notar, no entanto, que não foram analisados todos os parâmetros necessários para verificar a total qualidade das águas. Da comparação possível, verifica-se que nas duas nascentes o cálcio e a dureza se encontram acima do valor recomendado, a cor (real) está acima do valor máximo recomendado (na sequência de sedimentos arrastados pela água da chuva infiltrada de modo concentrado) e, por fim, o pH, apenas numa amostra, registou um valor de 6, abaixo do valor mínimo recomendado para consumo humano.

Correlação de Pearson

Os resultados da correlação dos principais parâmetros hidroquímicos são apresentados nas Tabelas 9.3 e 9.4. De notar, antes de mais, que o facto de o tempo de estudo ter sido de apenas um ano e de terem ocorrido situações hidrometeorológicas muito diversas nesse período (retratadas nas amostras recolhidas) são responsáveis pelos valores de correlação não serem muito elevados. No entanto, e seguindo a literatura da especialidade, pode dizer-se que os resultados obtidos são coerentes com os demais resultados obtidos por outros métodos e bastante indicativos e elucidativos do tipo de relações existentes. As consideráveis correlações positivas entre SDT e os principais iões (Ca^{2+} , HCO_3^- , K^+ e SO_4^{2-}) demonstram o importante papel desempenhado pelos mencionados iões na hidroquímica da água subterrânea da nascente de Olhos de Água do Anços. Existem correlações apreciáveis entre Ca^{2+} e Mg^{2+} (elementos internos do sistema) tanto em Olhos de Água do Anços como em Ourão, indicando que os principais iões das águas drenadas terão origem na dissolução de carbonato. A correlação negativa assinalável entre o caudal e o $[\text{Ca}^{2+}]$ e SDT em OAA mostra que: (i) a subida do caudal corresponde a águas novas, menos mineralizadas, que rapidamente circulam no interior do maciço rochoso, e (ii) a mineralização, em particular com o ião $[\text{Ca}^{2+}]$, vai aumentando à medida que vai diminuindo o caudal, revelando a saída de águas com maior tempo de permanência no interior do hidrossistema devido ao tempo de atravessamento (circulação difusa, mais lenta) e à capacidade de armazenamento. As restantes correlações diferem ligeiramente nas duas nascentes. De salientar, ainda, o elevado número de valores de correlação muito próximos de 0 (entre -0.1 e 0.1) em ambas as nascentes, indicando a quase ausência de relação entre as variáveis, o que mostra a complexidade dessas relações, que podem variar conforme a quantidade e o tipo de recarga (concentrada ou difusa), a altura do ano em que essa recarga ocorre e o estado hidrológico prévio do aquífero (contendo muita ou pouca água no seu interior).

De salientar, ainda, que há iões (caso do ião nitrato e ião fosfato) e o CO_2 que não apresentam relação com qualquer um dos outros elementos, em particular os inerentes ao hidrossistema, o que revela que serão elementos externos ao hidrossistema, de entrada pontual e sem qualquer tipo de ligação com o funcionamento do hidrossistema (processos de contaminação aleatória). O facto de não apresentarem também correlação entre si, deixa

antever que a sua origem não é a mesma, ou seja, estaremos perante a presença de várias fontes de contaminação antrópica (actividade agrícola e industrial associada, actividade pecuária, fossas sépticas, etc).

Tabela 9.3 Correlação de Pearson, nascente de OAA (os valores destacados a negrito correspondem às correlações mais altas).

	SDT	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Cl ⁻	Q	PO ⁴³⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₂
SDT	1.00										
Ca ²⁺	0.24	1.00									
Mg ²⁺	-0.11	-0.49	1.00								
HCO ₃ ⁻	0.38	0.04	-0.11	1.00							
NO ₃ ⁻	-0.02	-0.16	0.10	-0.04	1.00						
K ⁺	0.38	0.21	-0.04	0.36	0.05	1.00					
Cl ⁻	0.08	0.28	-0.06	0.24	-0.06	0.10	1.00				
Q	-0.30	-0.47	0.31	-0.12	-0.02	-0.07	-0.41	1.00			
PO ⁴³⁻	0.18	-0.20	0.12	0.14	-0.04	0.10	-0.10	0.03	1.00		
SO ₄ ²⁻	-0.23	-0.09	0.24	-0.58	-0.01	-0.34	0.00	-0.04	-0.03	1.00	
CO ₂	-0.02	-0.03	-0.08	-0.01	0.09	0.08	-0.10	-0.17	0.15	0.05	1.00

Tabela 9.4 Correlação de Pearson, nascente de O (os valores destacados a negrito correspondem às correlações mais altas).

	SDT	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Cl ⁻	PO ⁴³⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₂
SDT	1.00									
Ca ²⁺	0.10	1.00								
Mg ²⁺	0.05	-0.33	1.00							
HCO ₃ ⁻	0.14	0.56	0.26	1.00						
NO ₃ ⁻	-0.09	0.14	-0.27	-0.04	1.00					
K ⁺	-0.06	0.00	-0.05	-0.05	-0.24	1.00				
Cl ⁻	0.16	0.47	-0.26	0.14	0.29	0.05	1.00			
PO ⁴³⁻	-0.08	0.11	-0.10	-0.11	-0.13	0.59	0.01	1.00		
SO ₄ ²⁻	-0.10	0.07	-0.37	-0.53	0.20	-0.02	0.23	0.03	1.00	
CO ₂	0.23	-0.04	-0.38	-0.26	0.24	-0.17	0.04	-0.39	0.42	1.00

9.1.4 Índice de saturação e razões iónicas

O índice de saturação (IS) foi calculado segundo o algoritmo descrito na literatura (Equação 9.3) [94]. Este índice, obtido pela diferença do pH medido e do pH da água se ela estivesse em equilíbrio com CaCO₃ nas concentrações existentes do ião cálcio e ião bicarbonato, indica o grau de saturação da água em relação a este eletrólito.

Quando o índice de saturação de CaCO₃ é positivo, a água está sobressaturada, ou seja com maior possibilidade de precipitar; quando é negativo, a água está subsaturada em CaCO₃, com maior tendência a dissolver; se for zero, a água está em equilíbrio.

$$IS = pH - pH_s \quad (9.3)$$

onde:

pH → pH medido

pH_s → pH da água se ela estivesse em equilíbrio com CaCO₃ nas concentrações existentes do ião cálcio e bicarbonato

Para o cálculo do pH_s foram usadas as equações 9.4, 9.5, 9.7, 9.8 e 9.9.

$$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{pK}_s + p[\text{Ca}]^{2+} + p[\text{HCO}]_3^- + 5pf_m \quad (9.4)$$

onde:

p → quando precede uma variável, designa $-\log_{10}$ dessa variável

K_2 → segunda constante de dissociação para ácido carbónico à temperatura da água.

K_s → constante de solubilidade para CaCO_3 à temperatura da água.

$[\text{Ca}^{2+}]$ → Concentração do ião cálcio, mol/L (Considera-se $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}_{total}]$)

$[\text{HCO}_3^-]$ → Concentração do ião bicarbonato, mol/L

f_m → coeficiente de atividade para espécies monovalentes na temperatura.

$$\text{pK}_2 = 107.8871 + 0.03252849T - \frac{5151.79}{T} - 38.92561 \log_{10}T + \frac{56713.9}{T^2} \quad (9.5)$$

onde:

T → temperatura, K ($^\circ\text{C}+273.15$)

$$pf_m = A \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.31 \right] \quad (9.6)$$

$$A = 1.82 \times 10^6 (E T)^{-1.5} \quad (9.7)$$

$$E = 308.67 e^{-0.0045976T} \quad (9.8)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i [x_i] z_i^2 \quad (9.9)$$

onde:

x_i →

z_i^2 →

A nascente de Olhos de Água do Anços apresenta um índice de saturação de CaCO_3 máximo de 1.33, mínimo de -1.14 com um valor médio de 0.55 ± 0.49 (Tabela 9.2). A nascente de Ourão apresenta um valor máximo de 1.34, mínimo de -0.48 com média de 0.39 ± 0.46 (Tabela 9.2). As amostras com IS maiores deverão ter tempos de residência mais longos [93], o que mais uma vez, indica que a nascente de Olhos de Água do Anços descarrega água com maior tempo de residência. Em termos de valores médios as duas nascentes estão em equilíbrio em relação a CaCO_3 (Tabela 9.5), tendo em consideração que o equilíbrio se verifica quando o IS se encontra no intervalo de -0.5 a + 0.5 [95].

Tabela 9.5 Valores obtidos para o Índice de saturação (IS) em CaCO_3 na nascente de OAA e O

Amostra	IS		Amostra	IS	
	OAA	O		OAA	O
1	0.32	0.35	23	0.81	-
2	0.61	0.17	24	1.09	-
3	0.50	-0.16	25	0.97	-
4	0.35	0.21	26	0.75	-
5	-1.12	-0.48	27	0.93	-
6	-0.06	-0.23	28	0.92	-
7	-0.16	-0.20	29	0.82	-
8	0.83	0.58	30	1.04	-
9	0.72	0.18	31	1.03	0.84
10	0.70	0.40	32	1.04	1.28
11	0.14	-0.03	33	1.17	1.34
12	0.14	0.55	34	1.33	1.23
13	0.39	0.87	35	0.81	1.27
14	0.89	0.63	36	0.27	0.49
15	0.52	0.61	37	-0.11	-0.06
16	0.59	1.13	38	0.19	-0.04
17	0.45	0.55	39	0.49	-
18	0.68	0.35	40	0.47	-0.30
19	0.45	0.50	41	-0.47	-0.39
20	0.54	-	42	-0.32	-0.48
21	1.01	-	43	0.14	-0.11
22	1.13	-	44	1.04	1.34
-	-	-	média	0.55	0.39

A amostra 5 (OAA) onde foi verificado o valor mais baixo de IS, é a amostra mais subsaturada, com maior probabilidade de dissolução de CaCO_3 . Esta amostra, em termos temporais, corresponde à fase descendente do caudal após um pico muito elevado ocorrido na sequência de um evento de precipitação muito intensa (Figura 9.1), o que revela a chegada à nascente da água recentemente infiltrada (alguns dias antes), indicando a rápida travessia do aquífero desde a área de recarga até à nascente. Em eventos de precipitação de menor intensidade e maior persistência, os valores do índice de saturação são superiores a 0.55, indicando supersaturação, o que se explica pela natureza carbonatada da rocha que constitui o aquífero (calcário, o que leva à precipitação de CaCO_3) e pelo atravessamento mais demorado do aquífero, permitindo uma maior interação da água com a rocha (comprovação de uma circulação mais lenta e do tipo difuso). Na amostra 44, onde se verifica o valor máximo registado, a água está bastante sobressaturada com maior probabilidade de precipitação de CaCO_3 . Esta amostra, em termos temporais, corresponde a um período seco, sem precipitação, e com um caudal muito baixo indicando a descarga de águas armazenadas no aquífero há algum tempo.

9.1.5 Razão das concentrações de iões

A relação dos principais iões foi representada graficamente (Figura 9.4) e na tabela 9.6 para explicar os processos de evolução hidroquímica e os mecanismos de controle das águas subterrâneas das nascentes em estudo (dissolução da rocha, proveniência externa antrópica ou da precipitação). A razão iónica pode, pois, ajudar na compreensão do processo de interações água-rocha, auxiliando na compreensão da origem e percurso das

águas subterrâneas.

A razão de $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ indica o equilíbrio entre os teores destes dois íons em na água de uma nascente ($[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = 0.5$), permitindo perceber o tipo de rocha por onde essa água circula (e que contribui para a mineralização dessa água) conforme o predomínio de um ou outro íon. Como se pode observar na Tabela 9.6, esta razão é semelhante nas duas nascentes estudadas, com valores entre 0.01 e 0.26. A relação $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ é, portanto, relativamente baixa o que se justifica pelo facto do teor de Mg^{2+} na rocha calcária ser muito baixo, praticamente negligenciável quando comparado com o teor em Ca^{2+} . Conclui-se, deste modo, que o percurso e armazenamento da água drenada por estas nascentes ocorrem em rocha calcária, correspondente ao maciço rochoso onde se desenvolve o hidrossistema.

A razão $[K^+]/[Na^+]$ em águas doces é normalmente menor que 1, devido à fixação preferencial de K^+ no terreno, o que se verifica na nascente de Ourão. A nascente de Olhos de Água do Anços apresenta valores bastante superiores a 1, que se deve a maiores concentrações de potássio. A proveniência do íon potássio pode ser a dissolução mineral, a decomposição de material vegetal e o escoamento proveniente de terrenos agricultados, sendo que a terceira hipótese será a causa do aumento da razão $[K^+]/[Na^+]$ nesta nascente, revelando a infiltração difusa que ocorre na área de recarga e que arrasta para o interior do aquífero elementos químicos decorrentes da atividade agrícola.

A relação entre $[Na^+]$ e $[Cl^-]$ indica influência antropogénica uma vez que esta razão tem valores bastante menores que 1 nas duas nascentes [21]. Apenas no caso desta razão ser superior a 1 é que se poderia considerar que o íon cloreto provinha da dissolução de rochas como a halite ou silicatos. A relação $[Cl^-]/[HCO_3^-]$ confirma a contaminação antrópica, uma vez que foi excluída qualquer possibilidade de intrusão marinha em profundidade, já que esta última relação em águas marinhas é entre 20 e 50 [87], valores extremamente afastados dos aqui encontrados.

Tabela 9.6 Principais razões iônicas na nascente de Olhos de Água do Anços e Ourão

Amostra	$[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$		$[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$		$[\text{Na}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$		$[\text{Cl}^-]/[\text{HCO}_3^-]$	
	OAA	O	OAA	O	OAA	O	OAA	O
1	0.21	0.10	1.17	0.27	0.10	0.16	0.05	0.10
2	0.11	0.09	1.05	0.34	0.10	0.11	0.05	0.07
3	0.15	0.08	1.13	0.30	0.08	0.14	0.04	0.09
4	0.13	0.01	1.31	0.10	0.08	0.15	0.04	0.08
5	0.22	0.05	1.44	0.19	0.08	0.12	0.05	0.06
6	0.10	0.04	1.34	0.13	0.08	0.13	0.04	0.07
7	0.04	0.31	1.41	0.22	0.08	0.12	0.03	0.04
8	0.04	0.05	1.23	0.54	0.09	0.14	0.04	0.09
9	0.09	0.07	2.45	0.29	0.08	0.15	0.04	0.07
10	0.18	0.01	2.94	0.16	0.08	0.11	0.04	0.06
11	0.20	0.10	2.49	0.10	0.08	0.14	0.04	0.07
12	0.24	0.10	2.71	0.67	0.09	0.12	0.04	0.05
13	0.20	0.15	1.02	0.35	0.09	0.15	0.04	0.06
14	0.24	0.09	2.45	0.22	0.09	0.11	0.04	0.05
15	0.26	0.13	3.44	0.16	0.08	0.10	0.03	0.04
16	0.20	0.09	3.85	0.17	0.08	0.11	0.04	0.05
17	0.06	0.08	2.98	0.40	0.09	0.13	0.04	0.06
18	0.15	0.26	3.05	0.18	0.08	0.15	0.04	0.05
19	0.03	0.12	2.69	0.15	0.08	0.17	0.04	0.07
20	0.06	-	2.34	-	0.07	-	0.04	-
21	0.03	-	3.23	-	0.07	-	0.04	-
22	0.02	-	4.37	-	0.08	-	0.04	-
23	0.11	-	1.46	-	0.08	-	0.04	-
24	0.11	-	1.16	-	0.07	-	0.04	-
25	0.05	-	3.17	-	0.09	-	0.04	-
26	0.10	-	1.81	-	0.14	-	0.06	-
27	0.08	-	1.68	-	0.09	-	0.04	-
28	0.02	-	1.49	-	0.09	-	0.05	-
29	0.08	-	2.73	-	0.08	-	0.04	-
30	0.03	-	2.14	-	0.09	-	0.04	-
31	0.07	0.05	3.02	0.13	0.07	0.15	0.03	0.08
32	0.03	0.05	5.88	0.52	0.08	0.14	0.04	0.06
33	0.00	0.06	3.47	0.22	0.07	0.14	0.04	0.07
34	0.06	0.05	1.79	0.17	0.08	0.14	0.04	0.10
35	0.01	0.06	1.41	0.12	0.08	0.13	0.04	0.06
36	0.05	0.02	1.53	0.14	0.07	0.13	0.03	0.07
37	0.24	0.04	2.80	0.10	0.09	0.14	0.03	0.07
38	0.04	0.07	1.21	0.16	0.08	0.15	0.04	0.08
39	0.02	-	1.44	-	0.08	-	0.04	-
40	0.02	0.31	1.49	0.14	0.08	0.14	0.04	0.07
41	0.13	0.10	0.98	0.18	0.09	0.14	0.04	0.07
42	0.13	0.05	3.15	0.27	0.09	0.13	0.04	0.06
43	0.13	0.10	2.66	0.34	0.08	0.12	0.04	0.07
44	0.06	0.01	1.12	0.14	0.09	0.12	0.05	0.06
média	0.10	0.09	2.22	0.24	0.08	0.13	0.04	0.07

O gráfico de $([Mg^{2+}] + [Ca^{2+}])$ versus $([HCO_3^-] + [SO_4^{2-}])$ (Figura 9.4a) também serve para identificar os processos de mineralização das águas subterrâneas. Assim: (i) se a dissolução dos minerais de carbonato e sulfato for a reação primária nas águas subterrâneas, as amostras de água estarão ao longo da linha de tendência 1:1; (ii) as amostras tenderão a ficar no lado direito do gráfico (Figura 9.4a) quando ocorrer troca catiônica (Equação 9.10) nas águas subterrâneas; (iii) as amostras de água serão localizadas na área esquerda do gráfico quando existir troca catiônica inversa (Equação 9.11) [135]. Conforme mostrado na Figura 9.4, a maioria das amostras estão em torno da linha de relação 1:1 mostrando que a dissolução de rochas carbonatadas são as principais fontes de Ca^{2+} e Mg^{2+} . As relações dos iões dominantes não mostraram diferenças significativas entre as duas nascentes, uma vez que todas as amostras estão próximas da linha 1:1, sugerindo que a dissolução da rocha é a principal fonte destes iões, no presente caso, o calcário.



Se a razão $[HCO_3^-]/[Na^+]$ (Figura 9.4b) das amostras de água for 1:1 e 0.82:1.18, indica que a dissolução dos minerais presentes na rocha ocorre nas águas subterrâneas [135]. Conforme mostrado na Figura 9.4, relativamente à relação HCO_3^- e Na^+ , não existem amostras de água em torno da linha 1:1 em nenhuma das nascentes, sugerindo que a dissolução da rochas não é a principal fonte deste ião.

No caso da relação $[Na^+]/([Cl^-] - [SO_4^{2-}])$ (Figura 9.4c), várias amostras, tanto na nascente de Ourão como de Olhos de Água do Anços, ficam em torno da linha 1:1, o que revela que, nessas amostras, os iões têm, provavelmente, origem externa ao aquífero [136].

A relação entre $[Ca^{2+}]$ e $[SO_4^{2-}]$ (Figura 9.4d) é utilizada para se compreender a origem do ião sulfato, o qual pode provir da dissolução do gesso (a razão molar de $[Ca^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ seria 1:1 [136]) ou de outra fonte, designadamente externa, de contaminação (quando essa razão se afasta da referida linha de equilíbrio 1:1). Da análise da Figura 9.4d percebe-se que todas as amostras estudadas estão afastadas da linha de tendência 1:1, revelando que a presença do ião sulfato não se deve à dissolução de rocha, pelo que a sua origem será externa ao aquífero (contaminação antrópica).

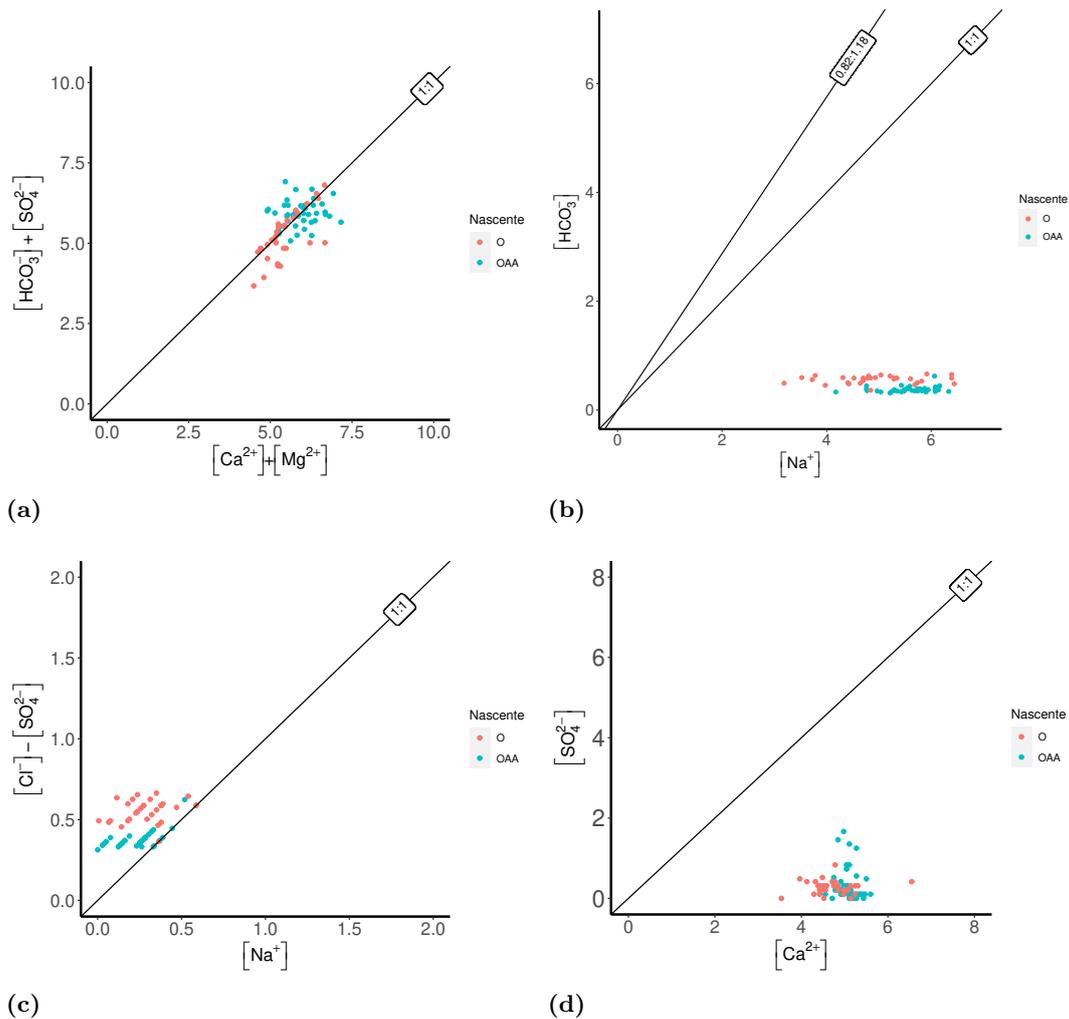


Figura 9.4 Correlação das principais relações iônicas das duas nascentes. As concentrações das espécies iônicas estão expressas em meq/L.

9.1.6 Curvas de frequência

As curvas de frequência correspondentes aos parâmetros analisados são apresentadas da Figura 9.5 à Figura 9.7².

As nascentes têm comportamentos diferentes (escoamento) de acordo com a presença e tipo de precipitação. A análise das curvas de frequência da concentração dos vários parâmetros e propriedades analisadas demonstram que as duas nascentes são concordantes a nível de elementos internos, verificando-se que as maiores diferenças se devem a elementos externos, o que mais uma vez indica que as duas nascentes drenam o mesmo aquífero. A curva de frequência do cálcio, sendo o principal elemento interno do sistema é semelhante nas duas nascentes, já a curva de frequência do íon cloreto (elemento externo) é bastante diferente.

A alcalinidade ($\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$) e o cálcio, têm curvas de frequência com comportamento semelhante, no entanto verifica-se que a nascente de Olhos de Água do Anços tem uma maior frequência de concentrações mais altas destas espécies, o que sugere águas com maior tempo de residência.

²O eixo das ordenadas tem escalas diferentes de acordo com o parâmetro representado, de forma a que todos os gráficos possam ser legíveis

A distribuição da frequência de condutividade da água de nascentes fornece informações sobre a variabilidade da mineralização e composição química da água [137]. Se a curva apresenta uma forma unimodal, com uma pequena gama de variação, indica um baixo grau de desenvolvimento de carsificação funcional (maior homogeneidade interna do aquífero, com grande uniformidade nos processos de recarga e de circulação subterrânea). Se, por outro lado, houver uma situação multimodal, então existe uma grande heterogeneidade no aquífero, com a presença de diferentes tipos de recarga e de circulação [137, 138]. A curva de frequência da condutividade apresenta uma gama de variação grande, o que indica um considerável grau de desenvolvimento de carsificação, sendo mais uma vez a nascente de Olhos de Água do Anços a apresentar os valores mais elevados.

Em relação ao dióxido de carbono, por exemplo, são registados valores de concentração mais altos, com maior frequência, na nascente de Olhos de Água do Anços quando comparados com os valores encontrados na nascente de Ourão, revelando que os OAA têm um contributo mais importante de água proveniente do epicarso (camada à superfície favorável à existência de vegetação e atividade orgânica).

Apenas quando existe recarga mais rápida e concentrada é que se verificam alterações nos elementos químicos considerados internos ao hidrossistema, por exemplo o cálcio, que tem uma grande influência na dureza da água o que explica o facto da curva de frequência não ter grande variação em nenhuma das nascentes. Essa oscilação só acontece quando existe uma recarga rápida e abundante, uma vez que entra uma grande quantidade de águas novas (menos mineralizadas) o que resulta numa diluição das águas armazenadas no aquífero.

O ião cloreto, sendo um elemento externo ao sistema, deverá ter origem antropogénica, já que nas águas provenientes da precipitação se encontra em baixas concentrações [139, 140]. A grande divergência de concentrações entre as duas nascentes também suporta o facto de que a sua origem será externa ao aquífero.

Os iões fosfato, potássio, nitrato, sódio e sulfatos têm origem externa ao aquífero. O facto das curvas de frequência destes iões divergir bastante entre as duas nascentes, sugere que estes elementos tem diferentes origens e que a água escoada pela nascente de Olhos de Água do Anços e Ourão percorre diferentes caminhos, bem como tem diferentes influências na área de recarga (diferentes usos do solo e ocupação antrópica).

A existência de um carácter por vezes tendencialmente multimodal em alguns elementos químicos mostra as diferenças das características das águas drenadas em cada uma das nascentes, o que revela a presença de diferentes tipos de recarga e de circulação interna no hidrossistema bem como o contributo de diferentes partes do hidrossistema no caudal das nascentes. De acrescentar, ainda, que o facto de não se verificar uma total coincidência no comportamento dos elementos químicos analisados em ambas as nascentes mostra que, embora drenem o mesmo aquífero, há características internas e externas do aquífero específicas de cada um dos sectores que alimentam estas nascentes.

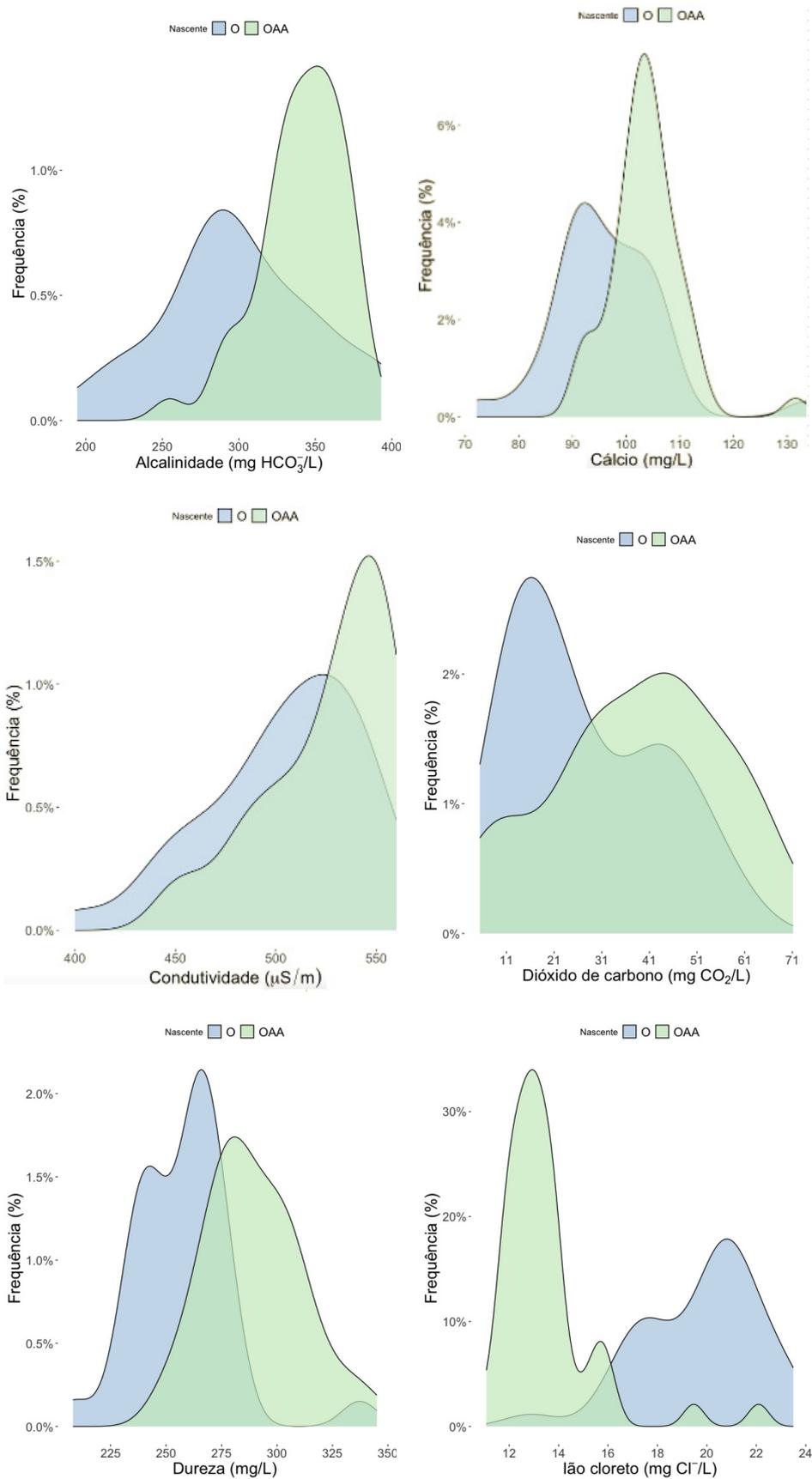


Figura 9.5 Curvas de frequência

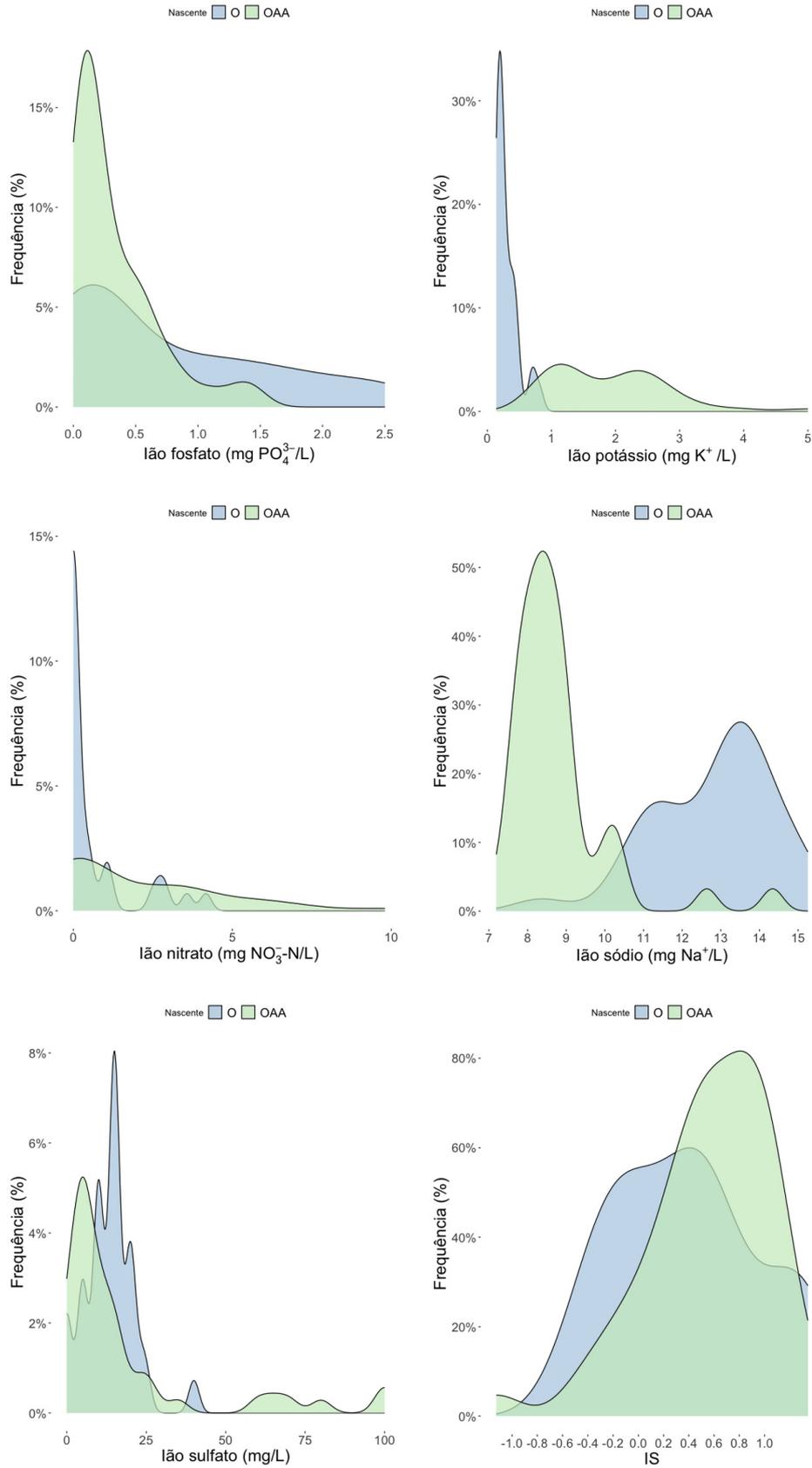


Figura 9.6 Curvas de frequência (continuação)

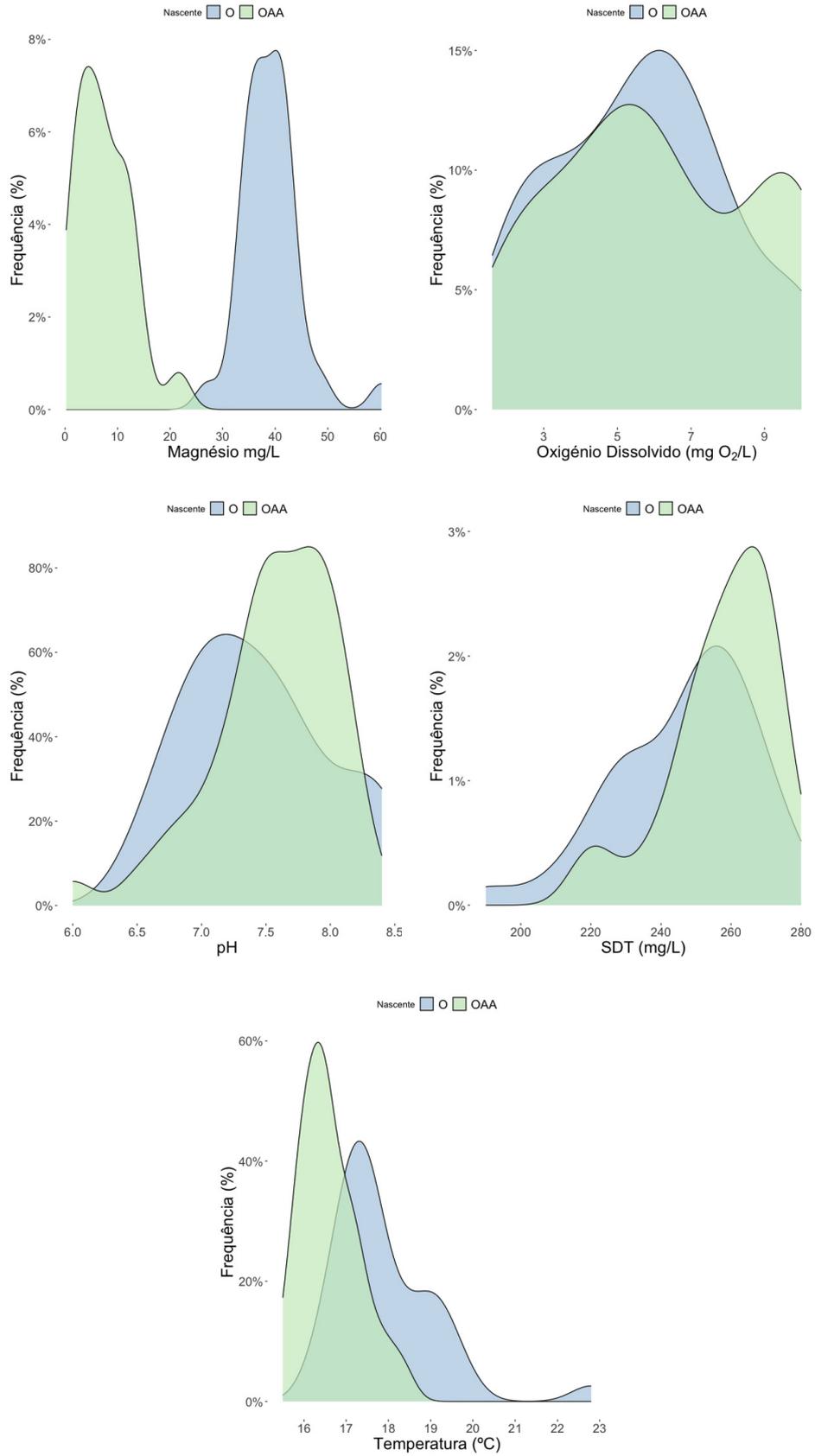


Figura 9.7 Curvas de frequência (continuação)

9.2 Hidroquímica

9.2.1 Evolução temporal

A análise da evolução temporal dos vários parâmetros que caracterizam a água das nascentes permite conhecer a proveniência da água drenada bem como o seu percurso desde o ponto de recarga até a nascente. A evolução temporal das concentrações das espécies químicas quantificou o atraso entre a precipitação e a resposta hidroquímica, ou seja, o tempo entre o momento em que se regista precipitação e o momento em que se verificam alterações nas espécies químicas quantificadas neste estudo. A magnitude das diluições fornece um meio para estimar o grau de carsificação funcional do aquífero [9].

Devido à rápida resposta das condutas após eventos de precipitação, as águas infiltradas movem-se através do sistema antes que possam entrar em equilíbrio químico com a rocha. Como resultado, verificam-se alterações substanciais nas características físico-químicas das águas drenadas nas nascentes, com a chegada de água recém-infiltrada e, nos dias seguintes, de água correspondente a uma mistura de águas de diferentes proveniências (efeito de diluição). As alterações, em resposta à recarga, estão geralmente espelhadas na diminuição do pH, temperatura, condutividade, sólidos dissolvidos totais e dos teores dos iões Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , Na^+ e oxigénio dissolvido, alcalinidade (em todas as suas formas) e ião fosfato. Verifica-se também um aumento de CO_2 , ião sulfato e nitrato e cor (principalmente a aparente devido aos sólidos em suspensão) [54, 55, 56, 58].

Uma análise geral para todo o período de estudo (Figura 9.9) permite verificar que, nos momentos de maior caudal (que coincidem com os de maior precipitação), existem importantes processos de diluição por mistura da água de chuva com água de maior tempo de residência no aquífero. No caso da condutividade verifica-se uma relação inversa entre a evolução temporal dos valores de condutividade e o fluxo de água (caudal), com os períodos de caudal mais abundantes a registarem os menores valores de condutividade, a qual vai subindo e estabilizando em valores mais elevados à medida que o caudal vai diminuindo (água com maior tempo de residência, ou seja, maior interação com a rocha).

A evolução temporal dos valores de temperatura registados segue o mesmo padrão nas duas nascentes. No caso da temperatura, os valores são consideravelmente mais elevados em Ourão. Quando a água flui de modo turbulento através de grandes condutas, a temperatura da água pode descer vários graus centígrados na sequência de um evento chuvoso intenso [71, 72]. Nestas situações, a resposta da temperatura da água é controlada pela quantidade e pela variação temporal da temperatura da água de recarga [141]. Através dos valores médios diários registados na sonda e nos valores medidos no momento da recolha pode-se observar que apenas nas amostras 4 e 13 se verifica uma descida de temperatura acompanhada de um aumento de caudal (chegada de água recém-infiltrada). Quando a água flui lentamente através de pequenas fissuras, como num hidrossistema de fluxo difuso, a temperatura da água na nascente não é afetada pelas variações da temperatura do ar, dado o elevado tempo de atravessamento do sistema e, conseqüentemente, a prolongada interação da água com a rocha [17].

A evolução geral da temperatura e da condutividade elétrica apresentam maiores variações nos meses em que ocorre a recarga, especialmente em episódios de grande intensidade de precipitação. Embora os dados obtidos pela sonda sejam registados apenas Olhos de Água, são representativos de grande parte do aquífero, uma vez que é a principal saída de água do sistema. Quando existe uma entrada significativa de água (recarga concentrada, sobretudo), regista-se em Olhos de Água do Anços uma diminuição da temperatura e da condutividade elétrica seguida por um aumento gradual. Assim, inicialmente é debitada água nova, com propriedades físico-químicas próprias, substancialmente diferentes das características das águas normalmente drenadas, seguindo-se um retomar progressivo do equilíbrio (até às características pré-episódio de recarga), com a água debitada a cor-

responder a uma mistura de água nova com água com maior tempo de residência.

A entrada de águas novas leva ao processo de diluição das águas armazenadas na zona saturada, o que se traduz na descida da condutividade, cálcio, magnésio e alcalinidade. Na amostra 2 (30/10/2021) é possível observar este fenómeno, numa resposta muito rápida do aquífero a um evento de precipitação muito intensa (superior a 50 mm/dia que ocorreu no dia 30/10/2021), o que revelou, inequivocamente, a presença de recarga concentrada e de circulação rápida ao longo de um hidrossistema desenvolvido de condutas subterrâneas conectadas (elevada funcionalidade). Esta realidade foi também evidenciada pela alteração na cor da água devido aos sedimentos terrosos arrastados da superfície e transportados por circulação turbulenta.

O evento de precipitação registado no dia 10/11/2021, por seu lado, só provoca alterações na água das nascentes indicativas de águas novas na amostra 7 (22/11/2021) na nascente de Ourão e na amostra 8 na nascente de Olhos de Água do Anços. Na nascente de Ourão, na amostra 5 e 6 pode ver-se um acentuado decréscimo na concentração de CO_2 e aumento de temperatura, seguido de diminuição de condutividade e alcalinidade, características que demonstram a chegada à nascente de águas de mistura, provenientes de diferentes partes do aquífero. Quando ocorre precipitação verifica-se uma alteração rápida dos valores das concentrações dos iões nitrato e sulfato. Apenas quando existe recarga mais rápida e concentrada (eventos de precipitação intensa) ocorrem alterações nos elementos característicos do hidrossistema (por exemplo, o ião cálcio), enquanto que o ião magnésio, parece ser também influenciado por fatores externos ao aquífero.

Na nascente de Olhos de Água do Anços pode ser observada uma subida na concentração do ião magnésio em momentos de maior caudal (por exemplo amostra 4, 11, 13); já na nascente de Ourão, a concentração de magnésio sobe alguns dias após o aumento de caudal (amostras 9, 14 e 16), situação que poderá ser explicada pelo fenómeno de *delayed flow* (escoamento diferido) e drenagem de águas intermédias (de mistura).

Durante eventos de precipitação pouco intensa e persistente pode observar-se um aumento na concentração dos iões fosfato, sulfato, potássio e nitrato. Este aumento pode ser provocado pelo arrastamento de contaminantes com origem em atividades antropogénicas pela água que se infiltra ao longo dos solos.

No verão, o crescimento das plantas e outros processos biológicos no solo aumentam a quantidade de CO_2 no solo e no epicarso. O CO_2 mais alto da água de recarga resulta em CO_2 mais alto nas nascentes e, possivelmente, em mais carbonato dissolvido. Em Olhos de Água do Anços esta subida de CO_2 é visível a partir da amostra 40; em Ourão apenas na amostra 43 se pode verificar o aumento de CO_2 . Ao mesmo tempo que se verifica a subida de CO_2 existe um aumento na condutividade e cálcio o que indica que a água drenada é água que estava armazenada no aquífero há algum tempo (sem mistura de águas novas).

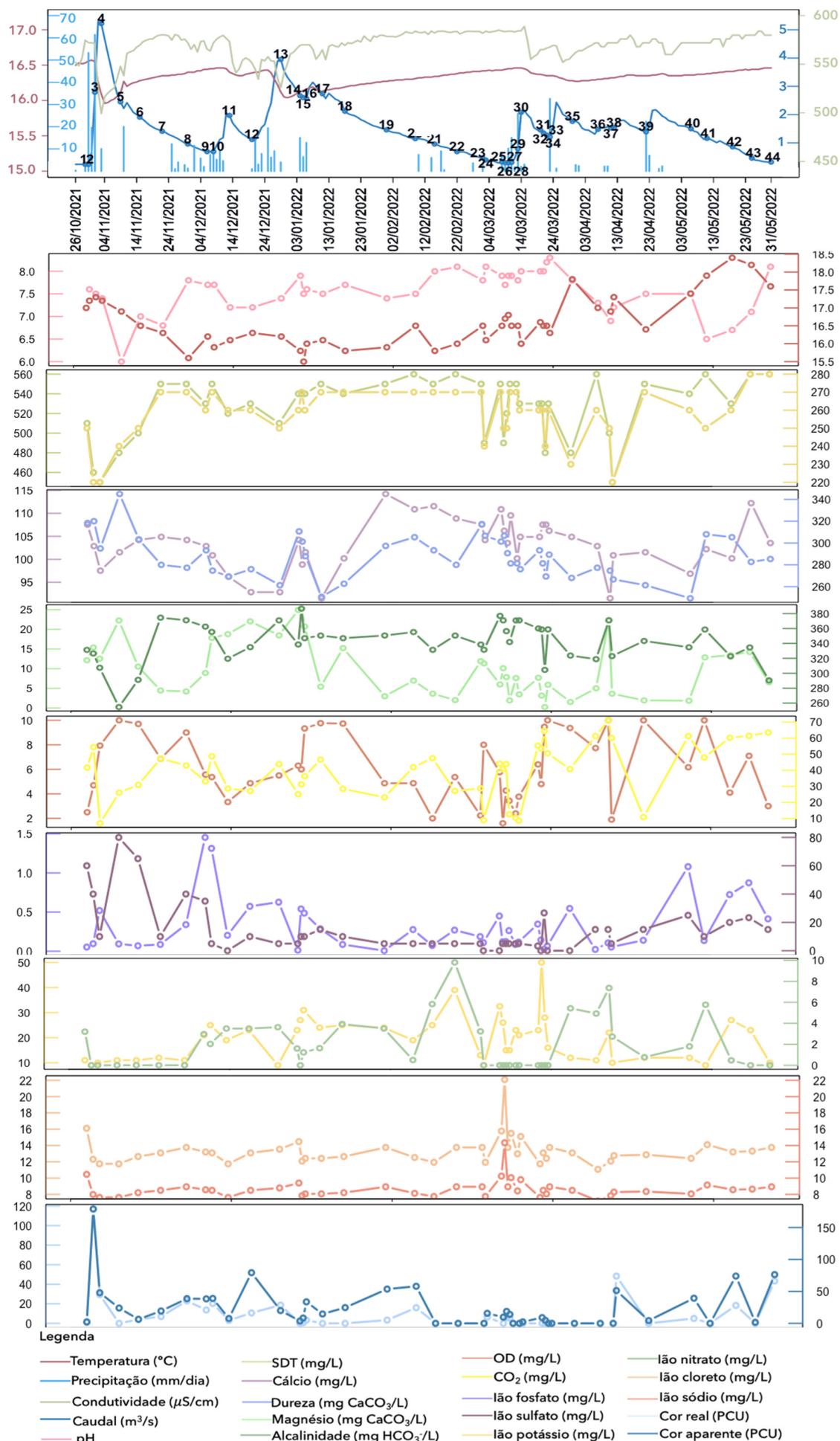


Figura 9.8 Evoluçãõ temporal, nascente Olhos de Águã do Ançõs

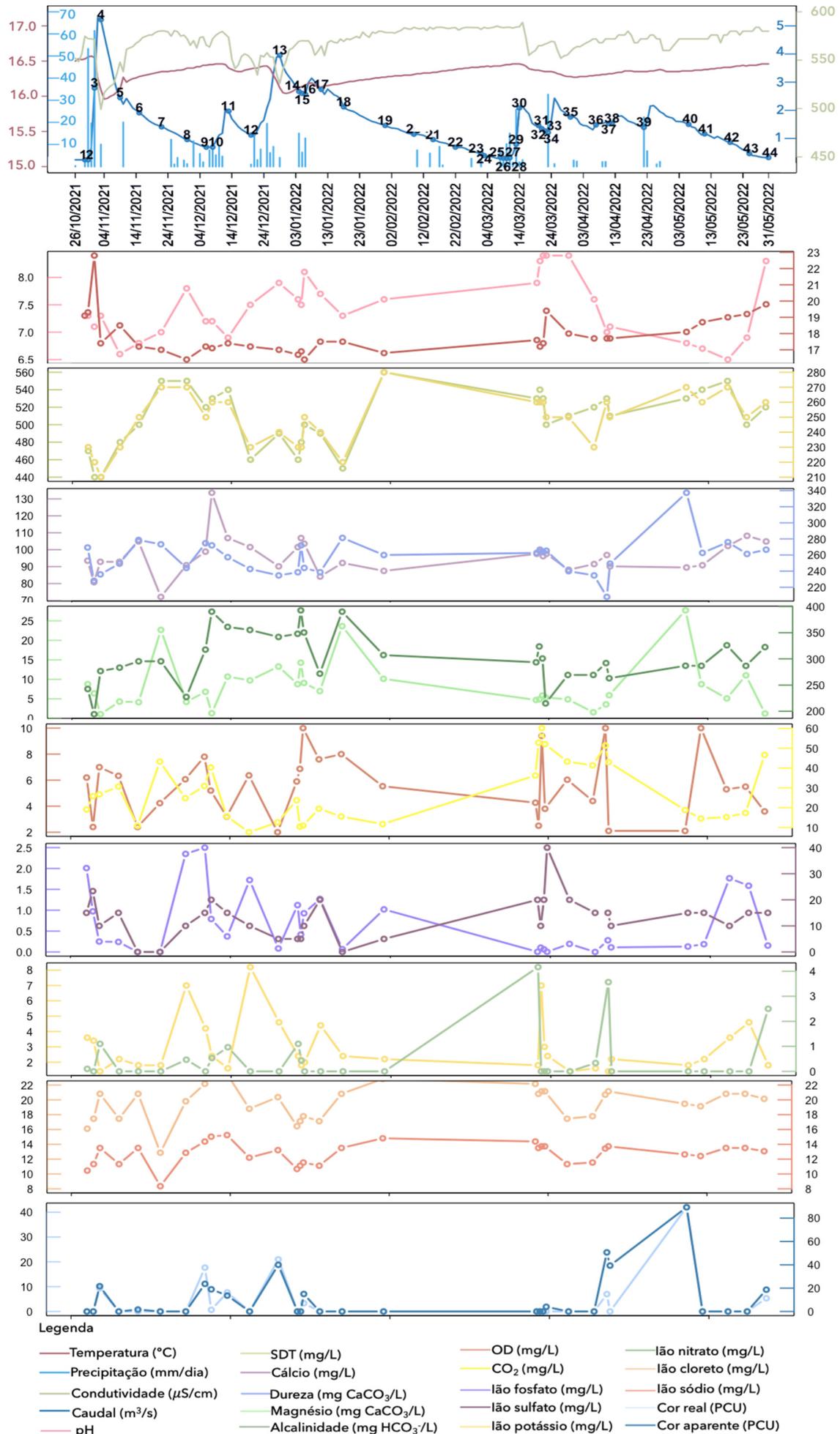


Figura 9.9 Evoluçãõ temporal, nascente de Ourãõ

9.2.2 Análise de componentes principais

Para aprofundar o estudo e analisar a relação entre as propriedades químicas da água na área de estudo, foi feita uma análise de componentes principais, usada como um método de decisão para decifrar vários tipos de água com base em conjuntos de dados geoquímicos. Este procedimento permitiu um maior refinamento dos tipos de águas subterrâneas previamente identificados e permitiu uma melhor interpretação das características químicas das águas subterrâneas. Aparentemente, os anos mais húmidos exibem maiores alterações nas concentrações das espécies químicas [142].

O número máximo de fatores a serem extraídos foi fixado de acordo com o critério de Kaiser[143], que considera apenas fatores com autovalores maiores que 1. Seguindo esse procedimento, verifica-se que se pode reduzir para 3 dimensões as 7 dimensões iniciais (temperatura, condutividade, cálcio, magnésio, alcalinidade expressa em $\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$, caudal e dióxido de carbono) . A variância cumulativa de 3 dimensões é 73.5% da variância total na nascente de Olhos de Água do Anços (Figura 9.10) e 71.8% na nascente de Ourão (Figura 9.11), o que significa que as águas drenadas por estas nascentes se podem agregar em, pelo menos, 3 grandes grupos, cujas características físico-químicas se devem a fatores específicos, que influenciam cada um desses grupos. O facto de quase 20% da variância não ser explicada por qualquer uma destas dimensões revela, desde logo, a grande diversidade e heterogeneidade de fatores que influenciam a hidroquímica da água escoada nas nascentes. A percentagem de variância explicada por cada componente principal³ está representada nas Figuras (9.10 e 9.11).

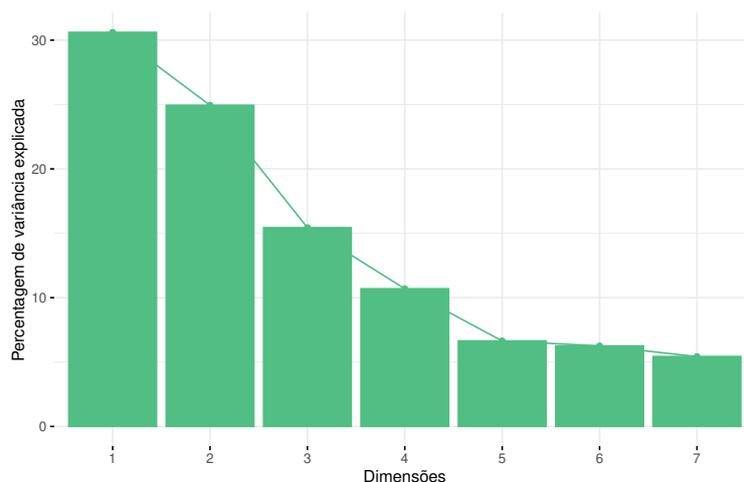
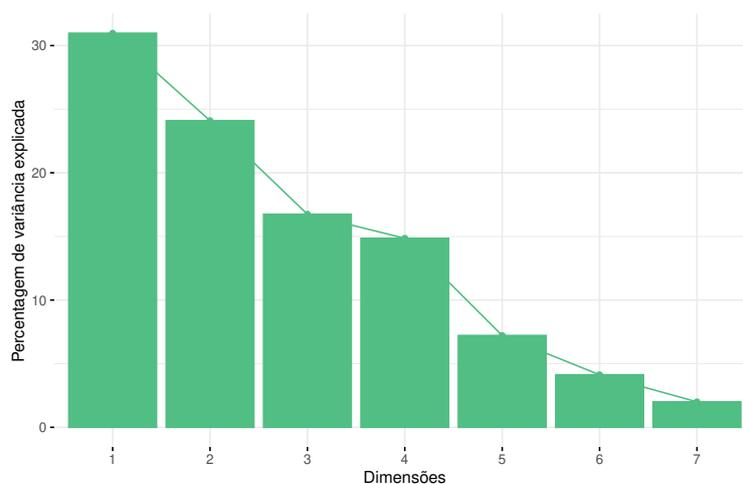


Figura 9.10 Percentagem de variância explicada por cada componente, nascente Olhos de Água do Anços. A contribuição das variáveis em cada uma das dimensões pode ser consultada na Tabela 9.7 e na Figura 9.12

³ novas combinações de variáveis que são ortogonais e ordenadas de modo que as primeiras sejam representativas da variância do conjunto de dados original [122].

Tabela 9.7 Contribuição de cada variável para casa dimensão, nascente de Olhos de Água do Anços (em percentagem)

	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5	Dim.6	Dim.7
Temperatura	0.93	42.45	1.58	0.33	3.63	14.56	36.53
Condutividade	20.89	5.98	11.60	13.64	43.63	2.67	1.58
Cálcio	25.21	1.97	17.83	0.14	9.51	26.44	18.90
Magnésio	19.42	3.55	8.56	41.82	14.63	4.78	7.24
Alcalinidade	8.58	18.70	19.80	15.62	13.39	9.73	14.18
Caudal	24.60	5.87	0.34	22.22	13.52	18.10	15.34
Dióxido de carbono	0.36	21.48	40.29	6.23	1.70	23.72	6.23

**Figura 9.11** Percentagem de variancia explicada por cada componente, nascente de Ourão A contribuição das variáveis em cada uma das dimensões pode ser consultada na Tabela 9.8 e na Figura 9.13**Tabela 9.8** Contribuição de cada variável para casa dimensão, nascente de Ourão (em percentagem)

	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5	Dim.6	Dim.7
Temperatura	28.21	2.24	11.06	6.23	2.63	49.32	0.30
Condutividade	0.51	23.86	34.08	4.78	15.08	20.65	1.03
Cálcio	7.77	23.08	31.36	2.18	0.61	0.05	34.95
Magnésio	5.37	19.85	13.01	27.13	17.98	0.00	16.65
Alcalinidade	35.74	2.66	1.53	3.04	11.69	5.68	39.67
Caudal	13.08	8.93	0.25	46.45	0.07	24.07	7.14
Dióxido de carbono	9.32	19.38	8.71	10.18	51.93	0.22	0.27

Na nascente de OAA, o primeiro fator corresponde a 30.6%, o segundo fator explica 24,9% e o terceiro fator responde por 15,4% da variância; na nascente de Ourão as primeiras 3 componentes explicam 31, 24.1 e 16.7%, respetivamente. Nas figuras 9.12 e 9.13, é representada a contribuição de cada variável para os componentes principais (listados como dimensões). Embora a percentagem de cada uma das componentes principais sejam semelhantes nas duas nascentes, os fatores que as influenciam diferem bastante. No caso

da nascente de Olhos de Água do Anços a primeira componente é fortemente influenciada pela condutividade, cálcio, caudal e pelo magnésio; a segunda dimensão tem como principal influência a temperatura e em menor escala a alcalinidade e o dióxido de carbono; já a terceira dimensão tem uma maior influencia do dióxido de carbono e alguma do cálcio e alcalinidade.

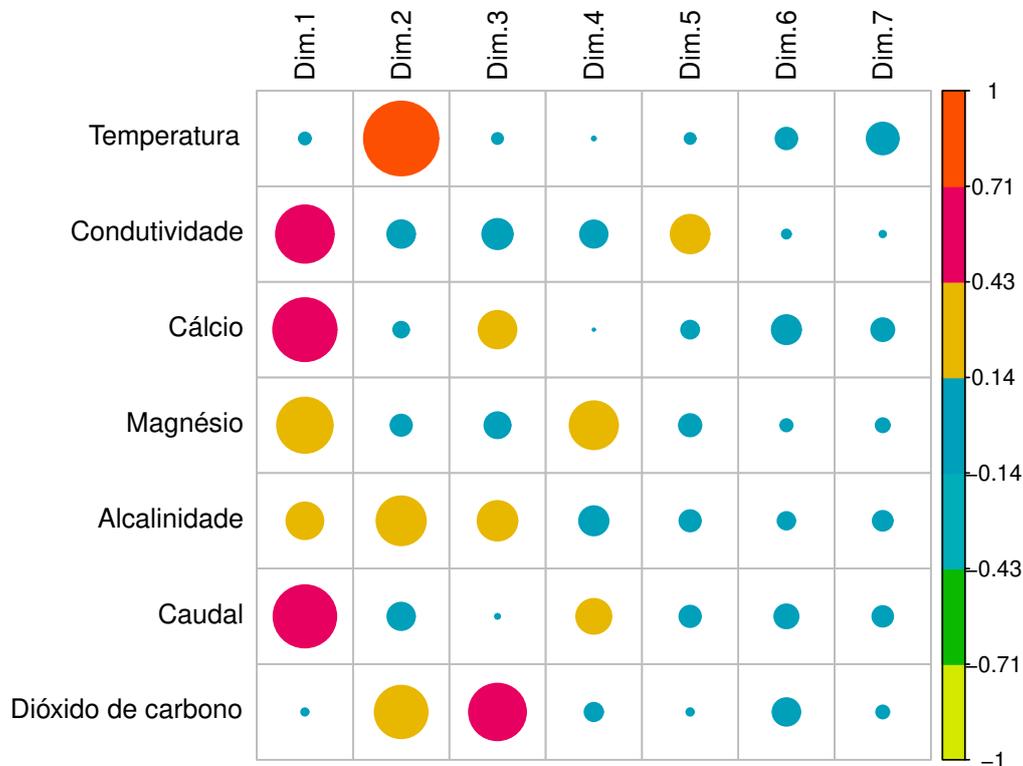


Figura 9.12 Contribuição de cada variável para os componentes principais, nascente de Olhos de Água do Anços

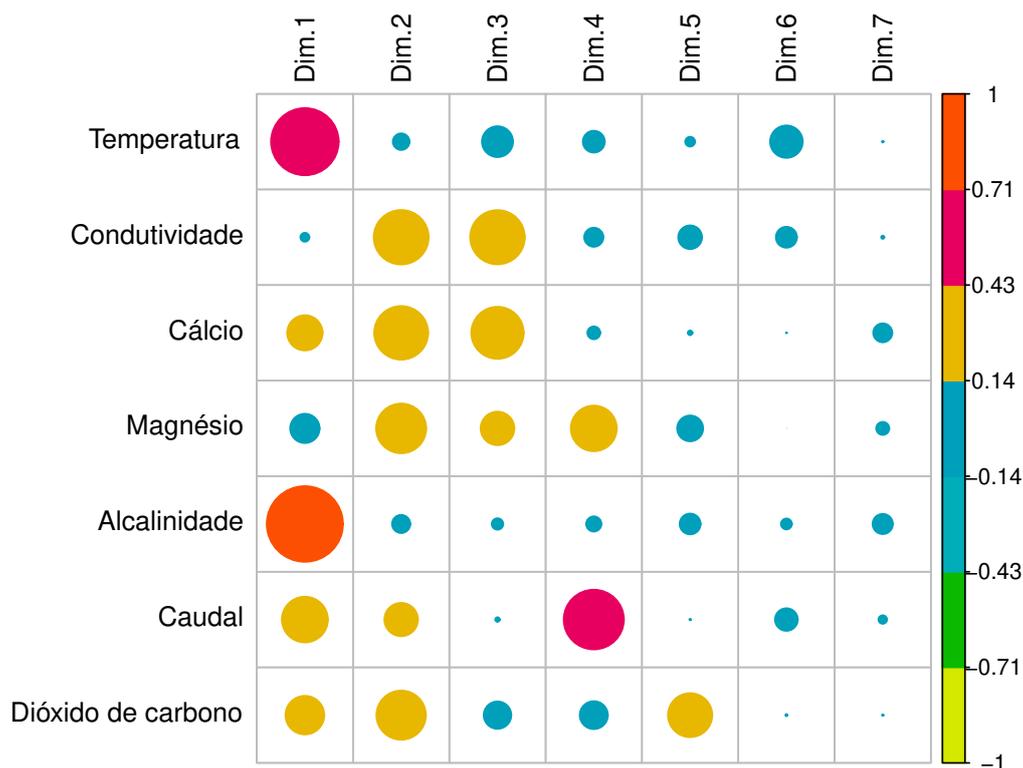


Figura 9.13 Contribuição de cada variável para os componentes principais, nascente de Ourão

Analisando esses resultados, fica claro que a maioria da variância (cerca de 70%) pode ser explicada, em ambas as nascentes, pelos 3 primeiros componentes principais. Os restantes componentes apresentam um efeito residual na variação cumulativa para que a base de dados possa ser reduzida com precisão de 7 para 3 dimensões.

A correlação entre as variáveis consideradas para esta análise está representada nas Figuras 9.14 e 9.15. Os resultados mostram forte correlação positiva na nascente de Olhos de Água do Anços entre o dióxido de carbono e a temperatura; a condutividade, o cálcio e a alcalinidade e, ainda, entre o caudal e o magnésio. Na nascente de Ourão verifica-se forte correlação positiva ente e a alcalinidade e o cálcio; a alcalinidade e o magnésio; a alcalinidade e o caudal; o CO₂ e a condutividade e ainda em correlação negativa ente a temperatura, caudal e alcalinidade.

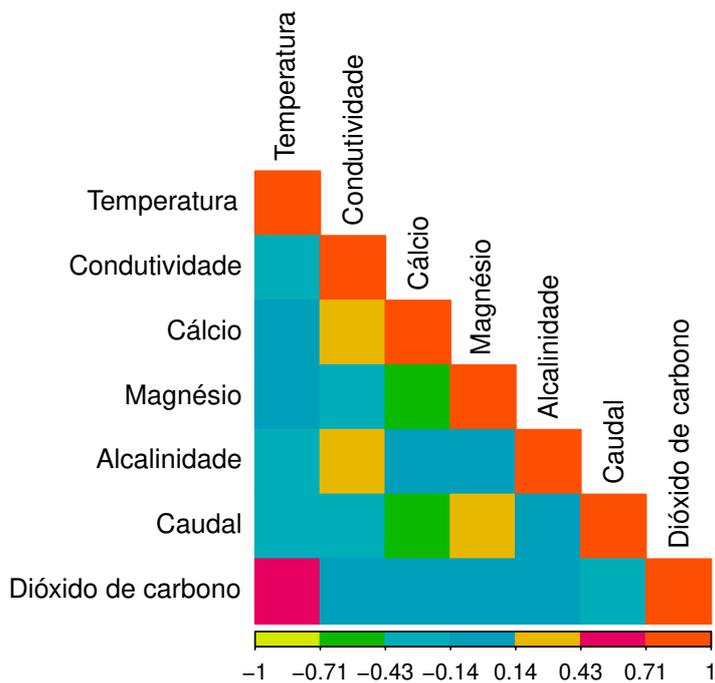


Figura 9.14 Correlação entre as variáveis, nascente de Olhos de Água do Anços

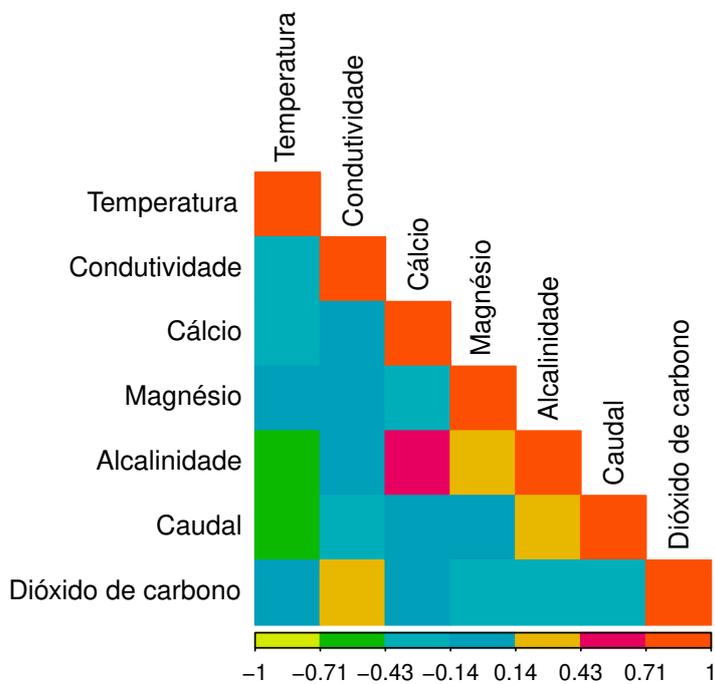


Figura 9.15 Correlação entre as variáveis, nascente de Ourão

Nos gráficos seguintes (9.16 e 9.17) pode-se observar a distribuição das amostras em relação a cada uma das dimensões. No primeiro quadrante do gráfico (9.16), encontram-

se, maioritariamente, amostras que correspondem a períodos sem precipitação, com valores mais elevados de cálcio e de dióxido de carbono, mostrando que as amostras ali enquadradas correspondem a águas armazenadas no interior do aquífero e também a águas de mistura, com importante contributo de água retida ou de circulação mais lenta no epicarso.

No segundo quadrante são encontradas águas com maior temperatura e CO₂, menor condutividade e alcalinidade, correspondendo a águas de mistura, de diferentes proveniências (contributo de diferentes sectores internos do aquífero).

O terceiro quadrante corresponde a amostras com maior caudal, com maior diluição, sendo que, devido ao facto de apresentarem baixas concentrações de CO₂ e de cálcio sugerirem que sejam águas novas. Neste tipo de águas seria de esperar uma diminuição da concentração de magnésio, no entanto pela análise da evolução temporal (Figura 9.9) podemos observar que como resposta a eventos de precipitação existe um aumento de magnésio. Também as curvas de frequência do cálcio (Figura 9.5), principal elemento interno, e do magnésio (Figura 9.7) têm comportamentos bastante diferentes, o que permite verificar que embora grande parte do magnésio tenha origem na rocha como comprovado por (9.5), existirá também uma importante fonte externa. A aferição da origem exata do ião magnésio na água de cada uma das nascentes é um dos aspectos que requer futuros estudos, mais aprofundados, do comportamento hidroquímico das nascentes.

No quarto quadrante encontram-se as amostras com maior condutividade e alcalinidade, estas características estão associadas tanto a águas de mistura como águas retidas há já algum tempo dentro do aquífero.

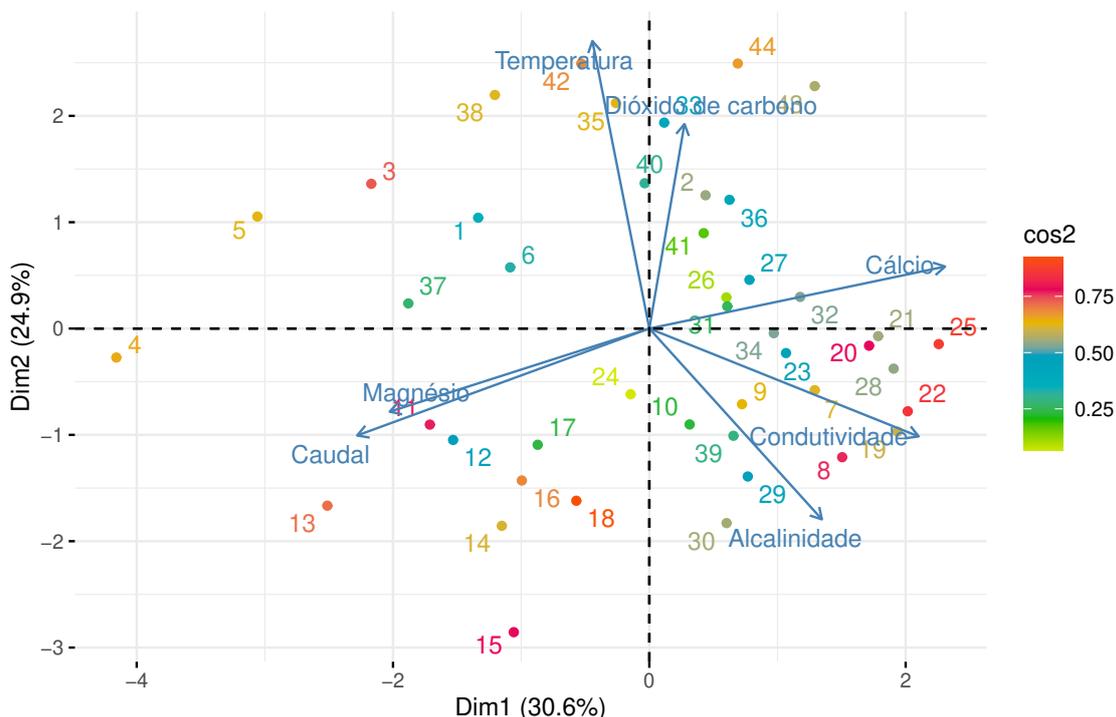


Figura 9.16 Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e segunda componentes principais na nascente Olhos de Água do Anços. A numeração corresponde às amostras, representadas pela primeira vez na figura 9.1 (Cos2 - mostra a importância de um componente principal para uma determinada observação, vetor de variáveis originais).

No gráfico gráfico (9.17), considerando a primeira e terceira componente principal, o primeiro quadrante está associado apenas ao cálcio, amostras com maiores concentrações de cálcio correspondem a água com maior tempo de residência. O segundo quadrante,

influenciado apenas pelo caudal, corresponde a águas novas; o terceiro quadrante corresponde a águas intermédias (aumento de caudal) e o quarto quadrante corresponde a águas de mistura e águas com maior tempo de residência (aumento condutividade, alcalinidade e dióxido de carbono)

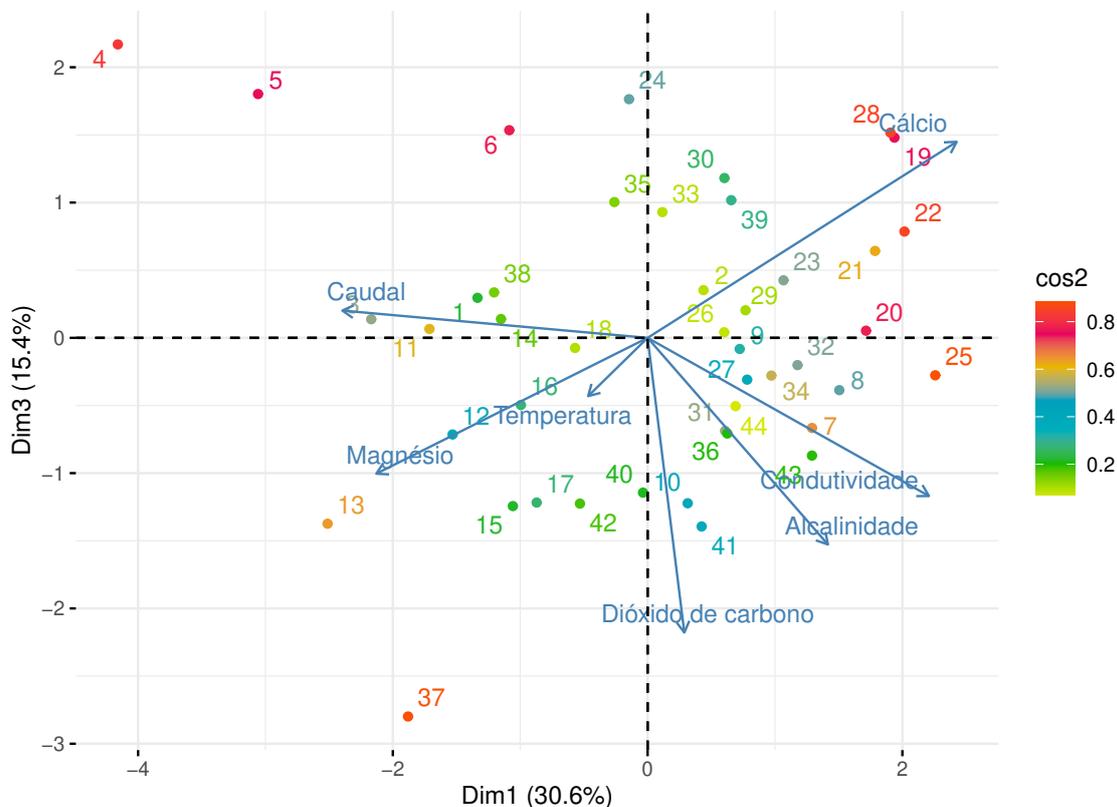


Figura 9.17 Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e terceira componentes principais na nascente Olhos de Água do Anços A numeração corresponde às amostras, representadas pela primeira vez na figura 9.1 (Cos2 - mostra a importância de um componente principal para uma determinada observação, vetor de variáveis originais).

Em relação aos resultados da análise de componentes principais realizada às amostras recolhidas na nascente de Ourão os resultados encontram-se representados nos gráficos 9.18 e 9.19. No primeiro gráfico, com a primeira e segunda componente principal (gráfico 9.18), o primeiro quadrante corresponde a maiores concentrações de magnésio e caudal, o que indica águas novas e águas intermédias. O aumento de temperatura (segundo quadrante) não deverá estar relacionado com fenómenos que ocorrem dentro do aquífero; no terceiro quadrante o aumento de dióxido de carbono indica águas de mistura. No quarto quadrante encontram-se amostras armazenadas há mais tempo no aquífero (maior condutividade, cálcio e alcalinidade).

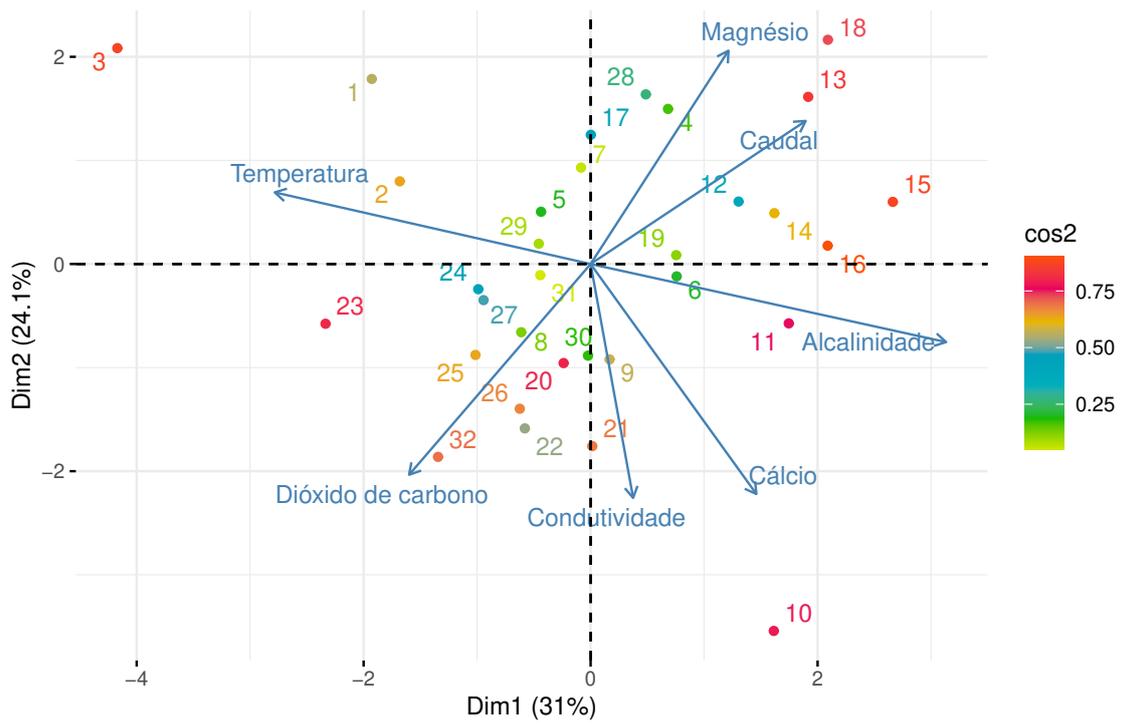


Figura 9.18 Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e segunda componentes principais na nascente de Ourão A numeração corresponde às amostras, representadas pela primeira vez na figura 9.1 (Cos2 - mostra a importância de um componente principal para uma determinada observação, vetor de variáveis originais).

No gráfico 9.19, ao considerar a primeira e terceira componente principal, pode verificar-se que as amostras com maior tempo de residência se distribuem no quarto e primeiro quadrante e as águas de mistura no segundo quadrante (aumento de dióxido de carbono).

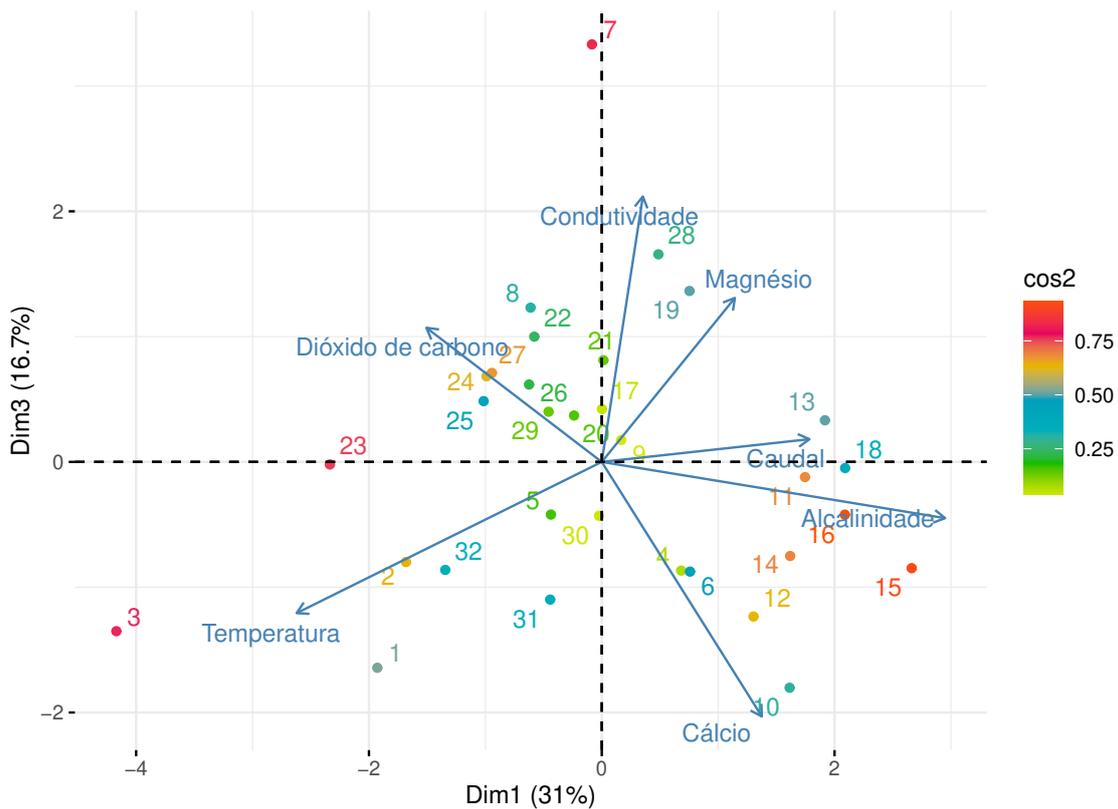


Figura 9.19 Cargas de variáveis no espaço compostas pela primeira e terceira componentes principais na nascente de Ourão A numeração corresponde às amostras, representadas pela primeira vez na figura 9.1 (Cos2 - mostra a importância de um componente principal para uma determinada observação, vetor de variáveis originais).

Conclusão

Os aquíferos cársicos constituem um dos principais recursos de água potável do mundo, abastecendo quase um quarto da população mundial. O estudo das propriedades físicas e químicas das águas drenadas pelas nascentes é um dos métodos mais utilizados na hidrologia cársica, já que permite identificar, entre outros, os tipos de recarga (difusa ou concentrada), a velocidade de circulação subterrânea (lenta ou rápida), os diferentes tipos de rocha que atravessa e o tempo de residência da água no interior do aquífero. Os aquíferos cársicos são mais vulneráveis à contaminação do que outros tipos de aquíferos, devido à recarga concentrada através de depressões superficiais (sumidouros, algares e poços) e à circulação rápida ao longo da zona não-saturada, que garantem pouca ou nenhuma filtragem da água.

Através da análise pormenorizada do comportamento hidroquímico da água drenada pelas duas principais nascentes do hidrossistema cársico de Degraças-Sicó (Olhos d'Água do Anços e Ourão - concelho de Pombal) foi possível aprofundar a compreensão da sua hidrodinâmica, nomeadamente da origem e associação dos principais elementos químicos presentes na água escoada.

Em termos gerais, o diagrama de Piper mostrou que a água subterrânea escoada na área de estudo é classificada como bicarbonatada cálcica confirmando que as nascentes estudadas descarregam um aquífero do tipo cársico, composto maioritariamente (ou quase exclusivamente) por calcário. Mediante a análise do diagrama de Gibbs, verifica-se que a hidroquímica das nascentes é controlada principalmente pela interação água-rocha, com a presença de rochas carbonatadas (predominantemente calcário), de elevada solubilidade, a justificarem o domínio de elementos como o ião cálcio.

Em termos de características hidrodinâmicas, o coeficiente de variação da condutividade eléctrica da água é inferior a 10% nas duas nascentes, o que parece indicar que o sistema teria um fluxo do tipo difuso. No entanto, este valor deve-se ao facto das amostras serem relativas a apenas um ano, o qual se seguiu a um ano hidrológico seco com valores de condutividade, naturalmente muito estáveis. Segundo estudos anteriores, a condutividade é muito mais variável em anos com elevada precipitação, com o coeficiente de variação a apresentar valores superiores a 10%, típico de um sistema do tipo turbulento (circulação em condutas). Dos elementos analisados, as maiores variações ocorrem em elementos químicos externos ao aquífero (iões fosfato, nitrato e sulfato), normalmente arrastados da superfície por episódios de recarga abundante. As oscilações nos valores das concentrações desses iões revelam a existência e importância da recarga concentrada em alguns locais da superfície e a rápida circulação subterrânea desses elementos até às nascentes. Existem boas correlações entre a concentração do ião cálcio e magnésio (elementos internos do sistema) tanto em Olhos de Água do Anços como em Ourão, indicando que os principais iões das águas drenadas têm origem na dissolução de carbonato. Quanto às restantes correlações, a quase ausência de correlação entre vários elementos demonstra a complexidade do funcionamento hidrodinâmico destes aquíferos bem como a miríade de situações hidrogeológicas que podem ocorrer nestes hidrossistemas tão heterogêneos e os diversos fatores (e combinação de fatores) que influenciam as características e qualidade destas águas.

As curvas de frequência mostram, mais uma vez, que as duas nascentes são concordantes a nível dos elementos químicos internos do hidrossistema, sendo atribuído as maiores diferenças a elementos externos. Demonstram diferente comportamento (escoamento) de acordo com a presença e tipo de precipitação; a curva de frequência da condutividade apresenta uma gama de variação grande o que indica um bom grau de desenvolvimento de carsificação.

O estudo da evolução temporal permite verificar que, paralelamente aos momentos de maior caudal que coincidem com os de maior precipitação, existem importantes processos de diluição por mistura da água de chuva com água de maior tempo de residência no aquífero. Assim, parece haver uma correlação inversa entre a evolução temporal dos valores de condutividade e o fluxo de água (caudal). Este fenómeno relaciona-se com uma expulsão inicial rápida por deslocamento de pistão de águas mais mineralizadas. Durante eventos de precipitação pouco intensa e persistente pode observar-se um aumento na concentração do ião fosfato, sulfato, potássio, nitrato devido ao arrastamento destes contaminante, com provável origem em atividades antropogénicas pela água com rápida infiltração.

No caso da recarga, esta pode ser difusa, através do solo e do epicarso, ou concentrada, através de sumidouros de vários tipos na superfície, sendo comum a presença de ambos os tipos de recarga num hidrossistema cársico.

O tipo de recarga e circulação do aquífero são afetados pela presença e tipo de precipitação. Como resposta a eventos intensos de precipitação, domínio de circulação rápida e concentrada, ocorrem processos de diluição, provocados pela entrada de águas novas o que se traduz numa diminuição acentuada da condutividade, cálcio, magnésio e alcalinidade num curto espaço de tempo após o evento (cerca 1 a 2 dias, dependendo da intensidade da precipitação). Quando existem episódios de precipitação pouco intensa e persistente, a circulação ao longo da zona não-saturada é lenta e difusa, sendo que apenas vários dias depois é possível verificar alterações nas características das águas escoadas nas nascentes. Essas águas são águas de mistura (provenientes da zona saturada, do epicarso e de vários subsectores do aquíferos, com diferentes tempos de residência) e são identificadas pela sua relativamente baixa condutividade e alcalinidade e aumento de temperatura e dióxido de carbono. Relativamente aos restantes iões, as características destas águas podem variar bastante consoante a altura do ano e a quantidade de água existente no interior do aquífero, pelo que são águas de características mais difíceis de definir e parametrizar, dado resultarem de uma miscelânea de águas de várias proveniências e com diferentes tempos de residência.

O tempo de residência parece ser superior na água escoada pela nascente de Olhos de Água do Anços, uma vez que existe maior mineralização, ou seja, maior condutividade e concentração de cálcio, alcalinidade e dióxido de carbono), características de águas retidas há algum tempo no aquífero. Em ambas as nascentes, os elevados valores de condutividade elétrica, de cálcio, magnésio, alcalinidade mostram que se trata de águas muito mineralizadas, com elevado tempo de interacção com a rocha no interior do hidrossistema, o que permite concluir a sua elevada capacidade de armazenamento e, conseqüentemente, a sua enorme importância regional enquanto reservatório de água. O carácter perene destas nascentes, que apresentam escoamento mesmo em anos secos, reitera essa grande capacidade.

A composição química geral das águas escoadas por ambas as nascentes não apresentam diferenças significantes, o que revela, desde logo, a drenagem do mesmo aquífero, com semelhança no tipo de rocha, na área de recarga e na circulação subterrânea.

Sendo as maiores variações em elementos químicos externos ao aquífero, pode verifica-se uma forte influência de atividades antropogénicas, o que demonstra a vulnerabilidade do aquífero à contaminação. Assim sendo, os usos do solo e as actividades antrópicas na área de recarga têm de ser muito bem regulamentados, com um ordenamento muito cuidado desses territórios que recebem a água da chuva, a qual pode arrastar contaminantes para

o interior do aquífero. As elevadas reservas hídricas deste aquífero, aqui comprovadas pela variação de parâmetros físico-químicos, bem como a sua enorme vulnerabilidade, inferida pela detecção de elementos químicos externos, de contaminação (iões nitrato, fosfato, potássio e sulfato) em várias amostras, permitem realçar o enorme contributo e a importância crucial dos estudos de hidroquímica no processo de gestão e protecção destes meios tão importantes, mas simultaneamente, tão vulneráveis.

Por fim, de salientar que este estudo deverá ser continuado no futuro de modo a se conseguir consolidar conhecimentos e clarificar hidrodinâmicas ainda difíceis de compreender e definir, dada a heterogeneidade e complexidade destes hidrossistemas.

Anexos

Anexo I

Tabela 9 Valores paramétricos água para consumo humano

	Valor paramétrico	unidades
Alcalinidade	-	-
Cálcio	-	mg Ca/L
Cloretos	250	mg Cl/L
Condutividade	2500	S/cm a 20C
Cor	20	mg/L PtCo
Dureza total	-	mg CaCO ₃ /L
Fosfatos	-	-
Magnésio	-	mg Mg/L
Nitratos	50	mg NO ₃ /L
pH	6.5 e 9.5	-
Potássio	-	-
Sódio	200	mg Na/L
Sólidos suspensos totais	-	-
Sulfatos	250	mg SO ₄ /L
Temperatura	-	-

Tabela 10 Valores paramétricos água para consumo humano nos parâmetros utilizados no presente estudo

- A1** Tratamento físico e desinfecção
- A2** Tratamento físico, químico e desinfecção
- A3** Tratamento físico, químico, de afinação e desinfecção

Tabela 11 Qualidade de água destinada á rega nos parâmetros utilizados no presente estudo

	VMR	VMA	Unidades
Alcalinidade	-	-	-
Cálcio	-	-	mg Ca/L
Cloretos	70	-	mg Cl/L
Condutividade	1000	-	S/cm a 20C
Cor	-	-	mg/l PtCo
Dureza Total	-	-	$mgCaCO_3/L$
Fosfatos	-	-	-
Magnésio	-	-	mg Mg/L
Nitratos	50	-	mg NO ₃ /L
pH	6.5-8.5	4.5-9	-
Potássio	-	-	-
Sódio	-	-	mg Na/L
Sólidos suspensos totais	640	-	mg/L
Sulfatos	575	-	mg SO ₄ /L
Temperatura	-	-	-

Anexo II

Alcalinidade

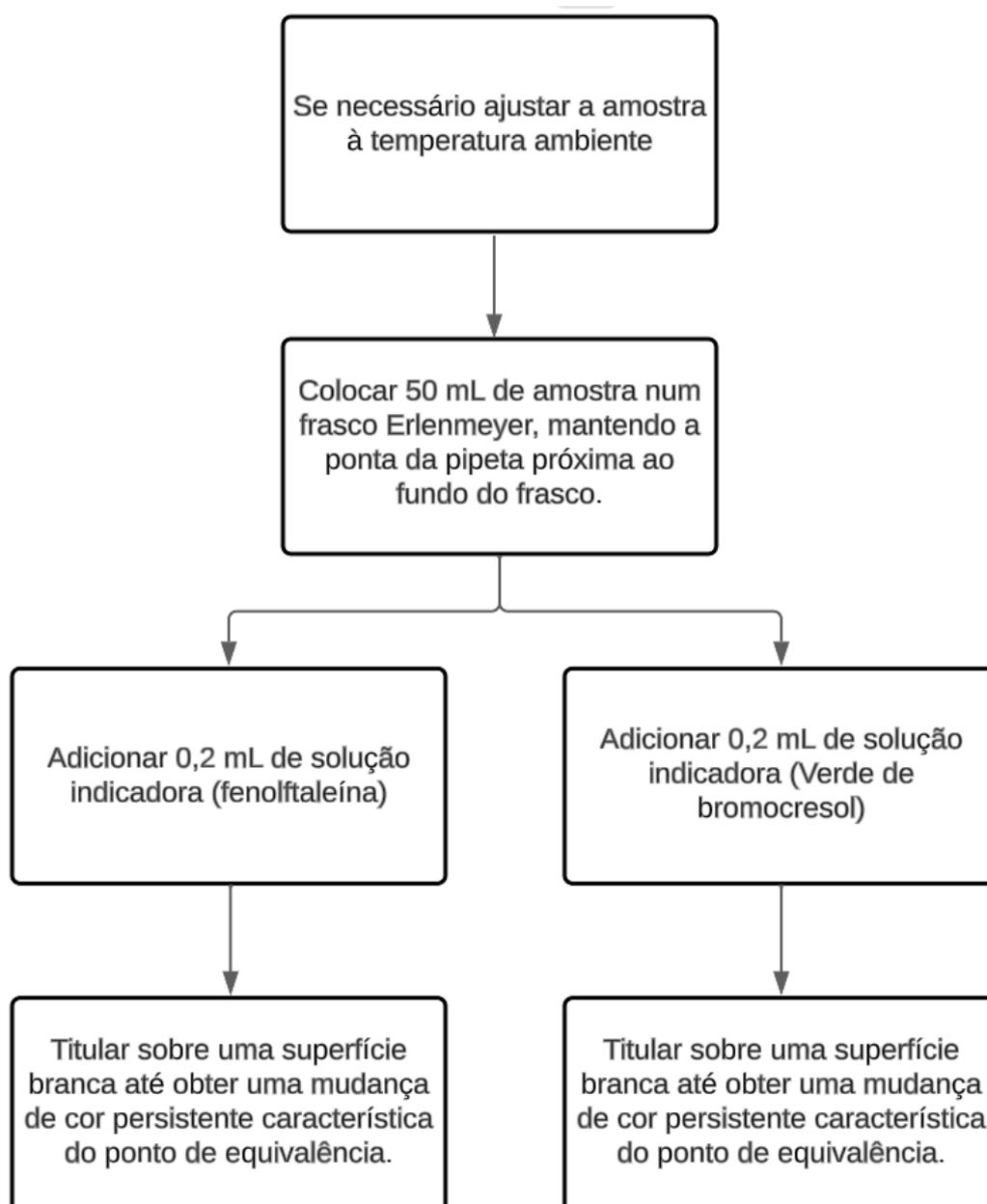


Figura 20 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da alcalinidade.

Os cálculos para obter os diferentes tipos de alcalidade foram obtidos com o *software* "Alkalinity Calculator". O método utilizado foi o método de ponto final fixo.

$$[\text{OH}^-] = K'_w \times 10^{pH} \quad (12)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{Alk}_0 - K'_w \times 10^{pH} + \frac{10^{-pH}}{\gamma}}{2 + \frac{10^{-pH}}{K_2}} \quad (13)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Alk}_0 - K'_w \times 10^{pH} + \frac{10^{-pH}}{\gamma}}{1 + 2K_2 \times 10^{pH}} \quad (14)$$

Foram realizadas 3 análises para cada amostra, o volume de titulante utilizado nas esquações corresponde à media das análises menos o volume de titulante gasto no branco.

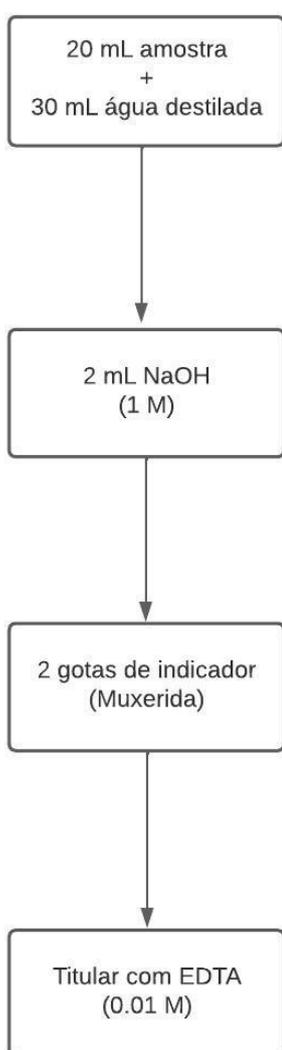
Magnésio

O magnésio foi determinado pelo método de cálculo através da expressão 15 [94]:

$$\text{mg Mg/L} = \text{Dureza total (mg CaCO}_3\text{/L)} - \text{Dureza cálcica (mg CaCO}_3\text{/L} \times 0.243) \quad (15)$$

Cálcio

Figura 21 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração de cálcio.



O fluxograma (Figura 21) resume o protocolo utilizado para a determinação da concentração de cálcio.

Os resultados da concentração de cálcio devem ser apresentados em mg Ca/L, ou sob a forma de dureza cálcica em mg CaCO₃/L, os resultados são obtidos através das expressões 16 e 17 [94]:

$$\text{mg Ca/L} = \frac{A \times B \times 400.8}{\text{mL amostra}} \quad (16)$$

A → mL titulante gasto.

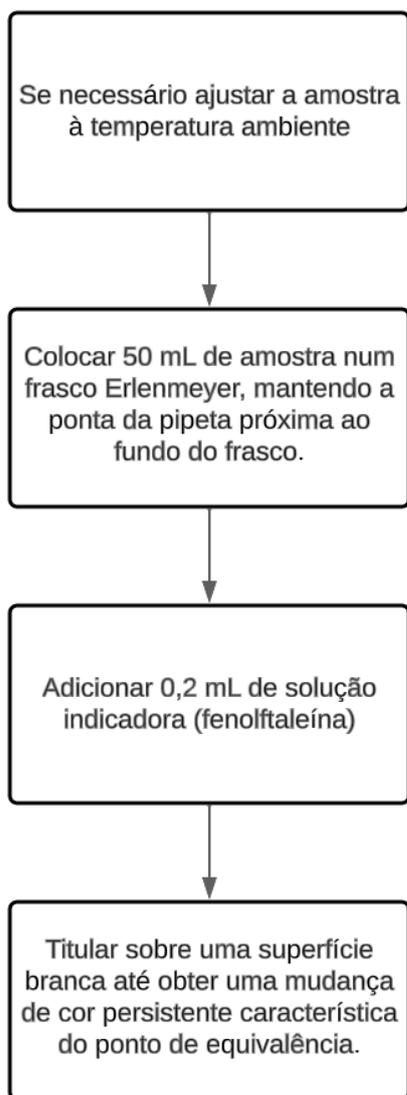
$$\text{Dureza cálcica mg CaCO}_3\text{/L} = \frac{A \times B \times 1000}{\text{mL amostra}} \quad (17)$$

A → mL titulante gasto.

B → mg CaCO₃ equivalente a 1.00 mL de EDTA no ponto de mudança de cor do indicador para cálcio.

Foram realizadas 3 análises para cada amostra, o volume de titulante utilizado nas esquações corresponde à média das análises menos o volume de titulante gasto no branco.

Figura 22 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração do dióxido de carbono



Dióxido de carbono

O fluxograma (Figura 22) resume o protocolo utilizado para a determinação da concentração de cálcio.

Os resultados da concentração de cálcio devem ser apresentados em mg CO₂/L, os resultados são obtidos através da expressão 18 [94]:

$$\text{mg CO}_2/\text{L} = \frac{A \times C \times 44000}{\text{mL amostra}} \quad (18)$$

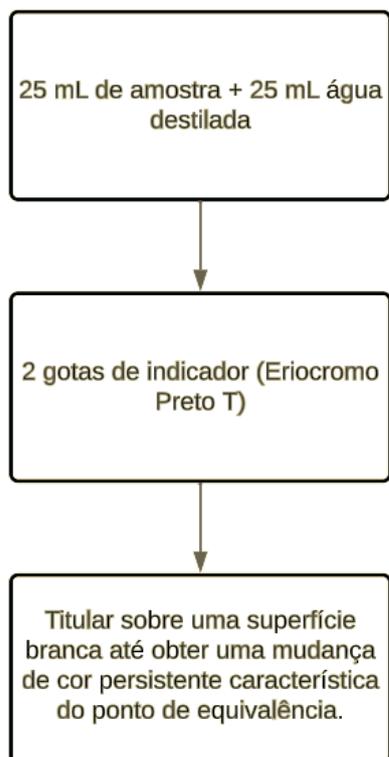
A → mL titulante gasto.

C → Concentração de NaOH (mol/L).

Foram realizadas 3 análises para cada amostra, o volume de titulante utilizado nas esquações corresponde à media das análises menos o volume de titulante gasto no branco.

Dureza

Figura 23 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração da dureza.



O fluxograma (Figura 23) resume o protocolo utilizado para a determinação da dureza.

Os resultados devem ser apresentados em mg CaCO_3/L , são obtidos através da expressão 19 [94]:

$$\text{Dureza [EDTA]} \text{ (mg } \text{CaCO}_3/\text{L)} = \frac{A \times B \times 1000}{\text{mL amostra}} \quad (19)$$

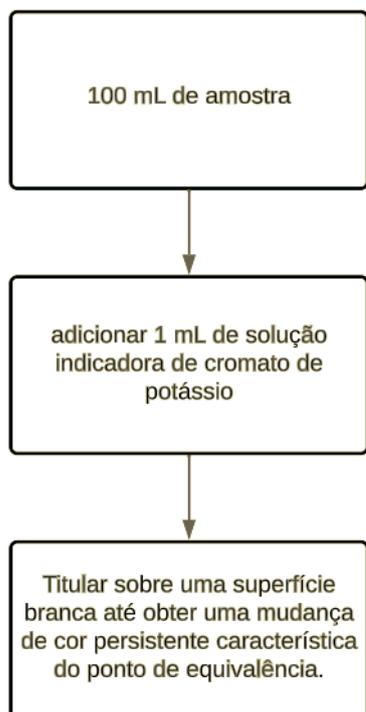
A → mL titulante gasto

B → mg CaCO_3 equivalente a 1.00 mL de EDTA no ponto de mudança de cor do indicador para cálcio.

Foram realizadas 3 análises para cada amostra, o volume de titulante utilizado nas esquadras corresponde à média das análises menos o volume de titulante gasto no branco.

Ião cloreto

Figura 24 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da concentração do ião cloreto.



O fluxograma (Figura 24) resume o protocolo utilizado para a determinação do ião cloreto.

Os resultados devem ser apresentados em mg Cl^-/L , são obtidos através da expressão 21 [94]:

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{(A - B) \times C \times 35450}{\text{mL amostra}} \quad (20)$$

$$\text{mg NaCl/L} = \text{mg Cl}^-/\text{L} \times 1.65 \quad (21)$$

A → mL titulante gasto na amostra

B → mL titulante gasto no branco

C → Concentração de AgNO_3 (mol/L).

Foram realizadas 3 análises para cada amostra, o volume de titulante utilizado nas esquações corresponde à média das análises menos o volume de titulante gasto no branco.

Anexo III

Cor

Especificações:

Gama: 0 a 500 PCU (Unidades Platina-Cobalto)

Resolução: 1 PCU

Precisão: ±10 PCU, ±5% da leitura a 25 °C

Fonte de Luz: LED com filtro de banda de estreita interferência @ 420 nm

Método: Adaptação do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18ª edição, método colorimétrico Platina-Cobalto.

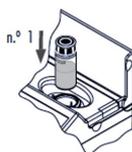
Figura 25 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação da cor

- Selecciona o método *Cor da Água* usando o procedimento descrito na secção de *Seleção de Método* (consulte a página 19).

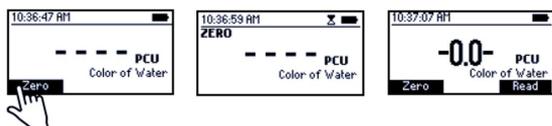


- Encha a primeira cuvete (n.º 1) até à marca, com água desionizada e volte a colocar a tampa.

- Coloque o branco (n.º 1) no suporte e feche a tampa.



- Prima a tecla **Zero**. O mostrador indicará “-0.0-” quando o medidor está a zero e pronto para a medição.



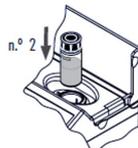
- Encha a segunda cuvete (n.º 2) até à marca, com amostra não filtrada e volte a colocar a tampa. Esta é a cor aparente.



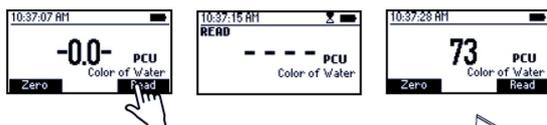
- Filtre 10 ml de amostra através de um filtro com uma membrana de 0.45 µm na terceira cuvete (#3), até à marca de 10 ml e volte a colocar a tampa. Esta é a cor verdadeira.



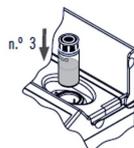
- Volte a colocar a segunda cuvete (n.º 2) no suporte e feche a tampa do instrumento.



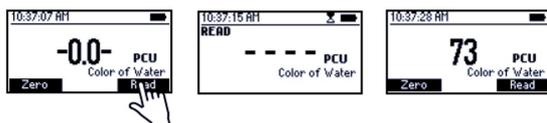
- Prima **Read** para iniciar a leitura. O medidor indica o valor da cor aparente em **Unidades Platina-Cobalto (PCU)**.



- Remova a cuvete de cor aparente (n.º 2) do instrumento, insira a cuvete de cor verdadeira (#3) no instrumento e feche a tampa.



- Prima **Read** para iniciar a leitura. O medidor indica a cor verdadeira em **Unidades Platina-Cobalto (PCU)**.



Ião fosfato

Reagente de fosfato gama baixa
- Dissulfato de potássio, tartarato de antimónio de potássio [144].

Especificações:

Gama: 0.00 a 2.50 mg/L (como PO_4^{3-})

Resolução: 0.01 mg/L

Precisão: $\pm 0,04$ mg/L $\pm 4\%$ da leitura a 25 °C Fonte de Luz: LED com filtro de banda de estreita (610 nm)

Método: Adaptação do método ácido ascórbico

Interferências:

Ferro acima de 50 mg/L

Sílica acima de 50 mg/L

Silicato acima de 10 mg/L

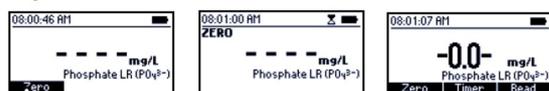
Cobre acima de 10 mg/L

O sulfureto de hidrogénio, arseniato, amostra turva e amostras altamente padronizadas podem também interferir.

Figura 26 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião fosfato

PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO

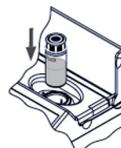
- Seleccione o método **Fosfato GB** usando o procedimento descrito na secção de Seleção de Método (consulte a página 19).
- Enxágüe, coloque a tampa e agite a cuvete várias vezes com a amostra não reagida.
- Encha a cuvete com 10 ml de amostra (até à marca) e volte a colocar a tampa.
- Coloque a cuvete no suporte e feche a tampa.
- Prima a tecla **Zero**. O mostrador indicará “-0.0-” quando o medidor está a zero e pronto para a medição.



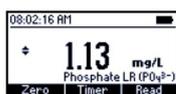
- Retire a cuvete e adicione uma embalagem de Reagente de Fosfato Gama Baixa **H193713-0**. Volte a colocar a tampa e agite cuidadosamente (durante cerca de 2 minutos) até o pó estar completamente dissolvido.



- Volte a colocar a cuvete no suporte e feche a tampa.



- Prima **Timer** e o mostrador indicará a contagem decrescente anterior à medição ou, em alternativa, aguarde 3 minutos e prima **Read**. Quando o temporizador termina, o medidor realiza a leitura. O instrumento indica a concentração em mg/L de Fosfato (PO_4^{3-}).



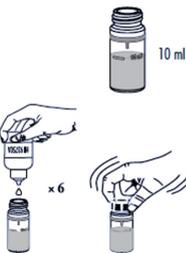
- Prima **▲** ou **▼** para aceder às funções de segundo nível.
- Prima a tecla **Chem Frm** para converter o resultado para $\mu\text{g/L}$ de fósforo (P) e pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Figura 27 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião potássio

PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO

- Seleccione o método **Potássio** usando o procedimento descrito na secção de Seleção de Método (consulte a página 19).

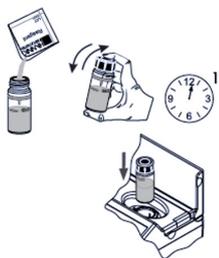
- Encha a cuvete com 10 ml de amostra (até à marca).



- Adicione 6 gotas de **HI93750A-0** Reagente de Potássio A. Volte a colocar a tampa e agite a solução.

- Coloque a cuvete no suporte e feche a tampa.

- Prima a tecla Zero. O mostrador indicará “-0.0-” quando o medidor está a zero e pronto para a medição.



- Adicione uma embalagem de Reagente de Potássio B **HI93750B-0**. Volte a colocar a tampa e agite cuidadosamente durante 1 minutos.

- Volte a colocar a cuvete no suporte e feche a tampa.

- Prima **Timer** e o mostrador indicará a contagem decrescente anterior à medição ou, em alternativa, aguarde 2 minutos e prima **Read**. Quando o temporizador termina, o medidor realiza a leitura. O instrumento indica os resultados em mg/L de potássio (K).

Ião potássio

Reagente de Potássio A - Formaldeído (37%) [145]

Reagente de Potássio B - EDTA, tetrafenilborato de sódio [146]

Especificações:

Gama: 0.0 a 20.0 mg/L (como K)

Resolução: 0.1 mgL

Precisão: ± 3.0 mg/L $\pm 7\%$ da leitura a 25 °C

Fonte de Luz: LED com filtro de banda de estreita (466 nm)

Método: Adaptação do método turbidimétrico Tetrafenilborato

Interferências: Amónio acima de 10 ppm

Cálcio acima de 10000 ppm como CaCO₃

Cloreto acima de 12000 ppm

Magnésio acima de 8000 ppm como CaCO₃

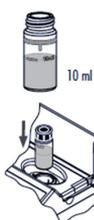
Sódio acima de 8000 ppm

Figura 28 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião nitrato

PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO

- Selecione o método **Nitrato** usando o procedimento descrito na secção de **Seleção de Método** (consulte a página 19).

- Encha a cuvete com 10 ml de amostra (até à marca) e volte a colocar a tampa.

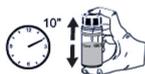


- Coloque a cuvete no suporte e feche a tampa.

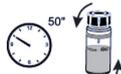
- Prima a tecla **Zero**. O mostrador indicará “-0.0-” quando o medidor está a zero e pronto para a medição.

- Retire a cuvete e adicione uma embalagem de Reagente de Nitrato **HI93728-0**.

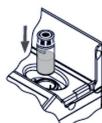
Volte a colocar a tampa e agite vigorosamente, para cima e para baixo, durante 10 segundos exactos. Continue a misturar invertendo a cuvete cuidadosamente durante 50 segundos, enquanto tem atenção para não induzir bolhas de ar. O pó não se dissolverá completamente. O tempo e método de agitação pode afectar a medição.



Nota: Este método é sensível à técnica. Consulte o procedimento na página 21, **Preparação da Cuvete** para a técnica de mistura apropriada.



- Volte a colocar a cuvete no suporte e feche a tampa.



- Prima **Timer** e o mostrador indicará a contagem decrescente anterior à medição ou, em alternativa, aguarde 4 minutos e 30 segundos e prima **Read**. Quando o temporizador termina, o medidor realiza a leitura. O instrumento indica os resultados em mg/L de azoto de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$).

Ião nitrato

Reagente de Nitrato - Cádmio, dissulfato de potássio, ácido sulfanílico [147].

Especificações:

Gama: 0.0 a 30.0 mg/L (como NO_3^- -N)

Resolução: 0.1 mgL

Precisão: ± 0.5 mg/L $\pm 10\%$ da leitura a 25 °C

Fonte de Luz: LED com filtro de banda de estreita (525 nm)

Método: Adaptação do método de redução por cádmio

Interferências:

Amónia e aminas, como ureia e aminas alifáticas primárias.

Cloreto acima de 100 ppm.

Cloro acima de 2 ppm.

Cobre

Ferro(III)

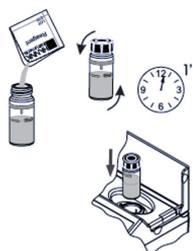
Substâncias oxidantes ou redutoras fortes.

Sulfureto deve estar ausente.

Figura 29 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do ião sulfato

PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO

- Selecciono o método **Sulfato** usando o procedimento descrito na secção de **Seleção de Método** (consulte a página 19).
- Encha uma cuvete com 10 ml de amostra não reagida (até à marca) e volte a colocar a tampa.
- Coloque a cuvete no suporte e feche a tampa.
- Prima a tecla **Zero**. O mostrador indicará “-0.0-” quando o medidor está a zero e pronto para medição.
- Adicione uma embalagem de Reagente de Sulfato **HI93751-0**.
- Volte a colocar a tampa e inverta cuidadosamente durante 1 minuto (cerca de 30 inversões).
- Volte a colocar a cuvete no suporte e feche a tampa.
- Prima **Timer** e o mostrador indicará a contagem decrescente anterior à medição ou, em alternativa, aguarde 5 minutos e prima **Read**. Quando o temporizador termina, o medidor realiza a leitura. O instrumento indica os resultados em mg/L de sulfato (SO_4^{2-}).



Ião sulfato

Reagente de Sulfato - Ácido cítrico, cloreto de bário di-hidratado [148].

Especificações:

Gama: 0.0 a 150.0 mg/L (como SO_4^{2-})

Resolução: 1 mg/L

Precisão: ± 5 mg/L $\pm 3\%$ da leitura a 25 °C

Fonte de Luz: LED com filtro de banda de estreita (466 nm)

Método: O sulfato é precipitado com cristais de cloreto de bário.

Interferências:

Cálcio (como CaCO_3) acima de 20000 mg/L

Cloreto acima de 40000 mg/L

Magnésio (como MgCO_3) acima de 10000 mg/L

Sílica acima de 500 mg/L

Cor e a matéria suspensa: deve ser feita filtração prévia.

A matéria orgânica em grandes quantidades pode impedir a precipitação de sulfato de bário.

Oxigénio dissolvido

Figura 30 Fluxograma do protocolo utilizado para determinação do oxigênio dissolvido

- Selecione o método **Oxigênio (Dissolvido)** usando o procedimento descrito na seção de Seleção de Método (consulte a página 19).

- Encha uma garrafa de vidro de 60 ml completamente com a amostra não reagida.
- Volte a colocar a tampa e assegure-se que uma pequena parte da amostra transborda.

- Retire a tampa e adicione 5 gotas de **HI93732A-0** e 5 gotas de **HI93732B-0**.

- Adicione mais amostra, para encher completamente a garrafa.

- Volte a colocar a tampa e assegure-se que uma parte da amostra transborda.

Nota: Isto assegura que não ficaram presas bolhas de ar dentro da garrafa. As bolhas de ar podem alterar as leituras.

- Inverta a garrafa várias vezes até que a amostra se torne laranja-amarela e apareça um agente floculante.
- Deixe a amostra repousar por aproximadamente 2 minutos para permitir que o agente floculante assente.

- Quando a parte superior da garrafa está transparente, adicione 10 gotas de **HI93732C-0** Reagente de Oxigênio Dissolvido C.

- Volte a colocar a tampa e inverta a garrafa até que o agente floculante que assentou tenha dissolvido completamente. A amostra está pronta a ser medida quando estiver amarela e completamente limpa.

- Encha a primeira cuvete (n.º 1) com 10 ml da amostra não reagida (até à marca) e volte a colocar a tampa.



- Coloque a cuvete no suporte e feche a tampa.

- Prima a tecla Zero. O mostrador indicará “-0.0-” quando o medidor está a zero e pronto para medição.

- Retire a cuvete.

- Encha a segunda cuvete (n.º 2) com 10 ml da amostra reagida (até à marca) e volte a colocar a tampa.



- Volte a colocar a cuvete no suporte e feche a tampa.



Prima Read para iniciar a leitura. O instrumento indica os resultados em mg/L de oxigênio (O₂).

Reagente A de oxigênio dissolvido

- Sulfato de manganês (II) monohidratado [149]

Reagente B de oxigênio dissolvido - Hidróxido de sódio, Iodeto de potássio [150]

Reagente C de oxigênio dissolvido - Ácido sulfúrico [151]

Especificações:

Gama: 0.0 a 10.0 mg/L (como O₂)

Resolução: 0.1 mg/L

Precisão: $\pm 0,4$ mg/L $\pm 3\%$ da leitura a 25 °C Fonte de Luz LED com filtro de banda de estreita (420 nm)

Método: Adaptação do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18ª Edição, método Winkler modificado com Azida

Interferências:

As interferências podem ser causadas por materiais oxidantes e redutores.

Bibliografia

- [1] João Reis Hipólito and Álvaro Carmo Vaz. Hidrologia e recursos hídricos. 2011.
- [2] WMO. State of the global climate 2021, wmo-no. 1290. 2022.
- [3] Un-water. Water and climate change. *Nações Unidas*, 2022.
- [4] LNEG. Léxico de termos hidrogeológicos - hidrolex. 2020.
- [5] Jonathan Yisa, Jimoh Oladejo Tijani, and Ohiemi Michael Oyibo. Underground water assessment using water quality index. 2012.
- [6] A Hartmann, N Goldscheider, T Wagener, J Lange, and M Weiler. Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches. *Reviews of Geophysics*, 52(3):218–242, 2014.
- [7] M Bakalowicz, P Fleury, N Dörfliger, and JL Seidel. Coastal karst aquifers in mediterranean regions. a valuable ground water resource in complex aquifers. *Instituto Geologico y Minero de Espana Publ., Tecnologia de la Intrusion de Agua de mar en Acuiferos Costeros: paises mediterraneos (TIAC). Hydrogeologia y aguas subterранеas*, (8):125–140, 2003.
- [8] Massaad El-Hakim and Michel Bakalowicz. Significance and origin of very large regulating power of some karst aquifers in the middle east. implication on karst aquifer classification. *Journal of hydrology*, 333(2-4):329–339, 2007.
- [9] Matías Mudarra and Bartolomé Andreo. Relative importance of the saturated and the unsaturated zones in the hydrogeological functioning of karst aquifers: The case of alta cadena (southern spain). *Journal of Hydrology*, 397:263–280, 2011.
- [10] Cristina C. Bicalho, Christelle Batiot-Guilhe, Jean Luc Seidel, Sandra van Exter, and Hervé Jourde. Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in a karst aquifer. *Journal of Hydrology*, 450:206–218, 2012.
- [11] Isabel Paiva. *Hidrossistema cársico de Degraças-Sicó. Estudo do funcionamento hidrodinâmico a partir das suas respostas naturais*. PhD thesis, Universidade de Coimbra (Portugal), 2014.
- [12] Derek Ford and Paul D Williams. *Karst hydrogeology and geomorphology*. John Wiley & Sons, 2007.
- [13] Jie Xu, Yiqun Tang, and Jie Zhou. Effect of drnicong–wetting cycles on aggregate breakdown for yellow–brown earths in karst areas. *Geoenvironmental Disasters*, 4(1):1–13, 2017.
- [14] Nico Goldscheider and David Drew. *Methods in Karst Hydrogeology: IAH: International Contributions to Hydrogeology*. Crc Press, 2014.

- [15] Dorothy J Vesper, Caroline M Loop, and William B White. Contaminant transport in karst aquifers. *Theoretical and Applied Karstology*, 13(14):101–111, 2001.
- [16] M Bakalowicz. Etude du degre d'organisation des ecoulements souterrains dans les aquiferes carbonates par une methode hydrogeochemique nouvelle. 1977.
- [17] Ezzatollah Raeisi and Gholamhosein Karami. Hydrochemographs of berghan karst spring as indicators of aquifer characteristics. *Journal of Cave and Karst Studies*, 59(3):112–118, 1997.
- [18] E Raeisi and G Karami. The governing factors of the physicochemical characteristics of sheshpeer karst springs, iran. *Carbonates and Evaporites*, 11(2):162–168, 1996.
- [19] M Lopez-Chicano, M Bouamama, A Vallejos, and A Pulido-Bosch. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. a case study from the betic cordilleras, spain. *Applied Geochemistry*, 16(9-10):1179–1192, 2001.
- [20] José Manuel Gil-Márquez, Bartolomé Andreo, and Matías Mudarra. Combining hydrodynamics, hydrochemistry, and environmental isotopes to understand the hydrogeological functioning of evaporite-karst springs. an example from southern spain. *Journal of Hydrology*, 2019.
- [21] Fen Huang, Ljiljana Vasic, Xia Wu, Jianhua Cao, and Saša Milanovic. Hydrochemical features and their controlling factors in the kucaj-beljanica massif, serbia. *Environmental Earth Sciences*, 78:1–16, 2019.
- [22] Jiazhong Qian, Yinxue Peng, Weidong Zhao, Lei Ma, Xiaorui He, and YueHan Lu. Hydrochemical processes and evolution of karst groundwater in the northeastern huaibei plain, china. *Hydrogeology Journal*, 26(5):1721–1729, 2018.
- [23] Aji Dwi Pratama, Dicky Satria Dwiputra, Afid Nurkholis, Eko Haryono, Ahmad Cahyadi, Romza Fauzan Agniy, and Tjahyo Nugroho Adji. Factors affecting hydrochemistry of karst springs and their relationship to aquifer development. *Environmental Processes*, 8(4):1379–1413, 2021.
- [24] ERSAR. *Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal – Caracterização do setor de águas e resíduos*, volume 1. 2021.
- [25] Poonam Tyagi, D Buddhi, R Choudhary, and RL Sawhney. Degradation of ground water quality due to heavy metals in industrial areas of india-a review. *Indian Journal of Environmental Protection*, 20(3):174–181, 2000.
- [26] O Fasunwon, J Olowofela, O Akinyemi, B Fasunwon, and O Akintokun. Contaminants evaluation as water quality indicator in ago-iwoye, south-western, nigeria. *The African Review of Physics*, 2(1), 2008.
- [27] Thomas Harter. Groundwater quality and groundwater pollution. 2003.
- [28] Andy Baker. Land use and water quality. *Encyclopedia of hydrological sciences*, 2006.
- [29] P LaMoreaux. The historical perspective. *INTERNATIONAL CONTRIBUTIONS TO HYDROGEOLOGY*, 20:13–30, 1999.
- [30] Mario Parise and Mariangela Sammarco. The historical use of water resources in karst. *Environmental earth sciences*, 74(1):143–152, 2015.
- [31] Michel Bakalowicz. Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeology journal*, 13(1):148–160, 2005.

- [32] William B White. Geomorphology and hydrology of karst terrains. 1988.
- [33] Isabel Paiva and Lúcio Cunha. Characterization of the hydrodynamic functioning of the degracias-sicó karst aquifer, portugal. *Hydrogeology Journal*, 28(7):2613–2629, 2020.
- [34] Christos P. Petalas, Christos Akratos, and Vassilios A. Tsihrintzis. Hydrogeological investigation of a karst aquifer system. *Environmental Processes*, 5:155–181, 2017.
- [35] Nozar Samani. Response of karst aquifers to rainfall and evaporation, maharlu basin, iran. *Journal of cave and karst studies*, 63(1):33–40, 2001.
- [36] N Doerfliger, P-Y Jeannin, and François Zwahlen. Water vulnerability assessment in karst environments: a new method of defining protection areas using a multi-attribute approach and gis tools (epik method). *Environmental geology*, 39:165–176, 1999.
- [37] Franci Gabrovšek and Wolfgang Dreybrodt. A model of the early evolution of karst aquifers in limestone in the dimensions of length and depth. *Journal of hydrology*, 240(3-4):206–224, 2001.
- [38] Mario Parise, Jo De Waele, and Francisco Gutierrez. Engineering and environmental problems in karst—an introduction. *Engineering Geology*, 3(99):91–94, 2008.
- [39] Robert Brinkmann and MARIO Parise. Karst environments: Problems, management, human impacts, and sustainability: An introduction to the special issue. *J Cave Karst Stud*, 74(2):135–136, 2012.
- [40] Ingrid Y Padilla and Dorothy J Vesper. Fate, transport, and exposure of emerging and legacy contaminants in karst systems: state of knowledge and uncertainty. *Karst groundwater contamination and public health: beyond case studies*, pages 33–49, 2018.
- [41] Jasmina Lukač Reberski, Josip Terzić, Louise D Maurice, and Dan J Lapworth. Emerging organic contaminants in karst groundwater: A global level assessment. *Journal of Hydrology*, 604:127242, 2022.
- [42] Camila Santos Schuch. Influências urbana, industrial e climática na superexploração do aquífero cárstico no município de sete lagoas (mg). 2022.
- [43] Nico Goldscheider. Overview of methods applied in karst hydrogeology. *Karst aquifers—characterization and engineering*, pages 127–145, 2015.
- [44] Tjahyo Nugroho Adji, Eko Haryono, Hendy Fatchurohman, and Roza Oktama. Spatial and temporal hydrochemistry variations of karst water in gunung sewu, java, indonesia. *Environmental earth sciences*, 76(20):1–16, 2017.
- [45] Thiago Nogueira Lucon, Adivane Terezinha Costa, Paulo Galvão, Mariangela Garcia Praça Leite, Thiago José Augusto Madeira, and Leonardo Brandão Nogueira. Recharge sources and hydraulic communication of karst aquifer, são miguel watershed, mg, brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 100:102591, 2020.
- [46] Chiara Calligaris, Mario Galli, Fabio Gemiti, Stefano Piselli, Maurizio Tentor, Luca Zini, and Franco Cucchi. Electrical conductivity as a tool to evaluate the various recharges of a karst aquifer. In *Proceedings of the 3th National Meeting on Hydrogeology, Cagliari, Italy*, pages 14–16, 2017.

- [47] Cristina C. Bicalho, Christelle Batiot-Guilhe, J-D. Taupin, Nicolas Patris, Sandra van Exter, and Hervé Jourde. A conceptual model for groundwater circulation using isotopes and geochemical tracers coupled with hydrodynamics: A case study of the lez karst system, france. *Chemical Geology*, 528:118442, 2017.
- [48] Manuel López-Chicano, Mohamed Bouamama, Ángela Vallejos, and Antonio Pulido-Bosch. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. a case study from the betic cordilleras, spain. *Applied Geochemistry*, 16:1179–1192, 2001.
- [49] C Liñán Baena, B Andreo, J Mudry, and F Carrasco Cantos. Groundwater temperature and electrical conductivity as tools to characterize flow patterns in carbonate aquifers: The sierra de las nieves karst aquifer, southern spain. *Hydrogeology Journal*, 17(4):843–853, 2009.
- [50] JA Barberá and B Andreo. Functioning of a karst aquifer from s spain under highly variable climate conditions, deduced from hydrochemical records. *Environmental Earth Sciences*, 65:2337–2349, 2012.
- [51] L Toran and WB White. Variation in nitrate and calcium as indicators of recharge pathways in nolte spring, pa. *Environmental Geology*, 48(7):854–860, 2005.
- [52] Corinne I. Wong, Barbara J. Mahler, Marylynn Musgrove, and Jay L. Banner. Changes in sources and storage in a karst aquifer during a transition from drought to wet conditions. *Journal of Hydrology*, 468:159–172, 2012.
- [53] Ludovic Savoy, Heinz Surbeck, and Daniel Hunkeler. Radon and co2 as natural tracers to investigate the recharge dynamics of karst aquifers. *Journal of hydrology*, 406(3-4):148–157, 2011.
- [54] Maurizio Barbieri, Tiziano Boschetti, Marco Petitta, and Marco Tallini. Stable isotope (^2h , ^{18}o and $^{87}\text{sr}/^{86}\text{sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (gran sasso, central italy). *Applied Geochemistry*, 20(11):2063–2081, 2005.
- [55] H el ene Celle-Jeanton, Yves Travi, and Bernard Blavoux. Isotopic typology of the precipitation in the western mediterranean region at three different time scales. *Geophysical research letters*, 28(7):1215–1218, 2001.
- [56] Francesco Frondini. Geochemistry of regional aquifer systems hosted by carbonate-evaporite formations in umbria and southern tuscany (central italy). *Applied Geochemistry*, 23(8):2091–2104, 2008.
- [57] Romain Millot, Emmanuelle Petelet-Giraud, Catherine Guerrot, and Philippe N egrel. Multi-isotopic composition ($\delta^{7}\text{li}$ – $\delta^{11}\text{b}$ – δd – $\delta^{18}\text{o}$) of rainwaters in france: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry*, 25(10):1510–1524, 2010.
- [58] J Zolt. Die hydrographic des nordostalpinen karstes. *Streirische Beitrage Hydrogeologie*, pages 53–183, 1962.
- [59] DI Smith and DG Mead. The solution of limestone with special reference to mendip. In *Proceedings of the University of Bristol Speleological Society*, volume 9, pages 188–211, 1962.
- [60] William B White and Victor A Schmidt. Hydrology of a karst area in east-central west virginia. *Water Resources Research*, 2(3):549–560, 1966.

- [61] William B White. Conceptual models for carbonate aquifers. *Groundwater*, 7(3):15–21, 1969.
- [62] Evan T Shuster and William B White. Seasonal fluctuations in the chemistry of lime-stone springs: A possible means for characterizing carbonate aquifers. *Journal of hydrology*, 14(2):93–128, 1971.
- [63] JL Ternan. Comments on the use of a calcium hardness variability index in the study of carbonate aquifers: with reference to the central pennines, england. *Journal of Hydrology*, 16(4):317–321, 1972.
- [64] Roger L Jacobson and Donald Langmuir. Controls on the quality variations of some carbonate spring waters. *Journal of Hydrology*, 23(3-4):247–265, 1974.
- [65] B. Andreo, F. Carrasco, J. Durán, and J. W. LaMoreaux. *Advances in research in karst media*. Springer, 2010.
- [66] Bernard Blavoux, Éric Gilli, and Claude Rousset. Alimentation et origine de la salinité de la source sous-marine de port-miou (marseille–cassis). principale émergence d’un réseau karstique hérité du messinien. *Comptes Rendus Geoscience*, 336(6):523–533, 2004.
- [67] Kathryn Desmarais and Stuart Rojstaczer. Inferring source waters from measurements of carbonate spring response to storms. *Journal of hydrology*, 260(1-4):118–134, 2002.
- [68] Christophe Emblanch, Bernard Blavoux, Jean-Michel Puig, and Michael Couren. Le marquage de la zone non saturée du karst à l’aide du carbone 13. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 326(5):327–332, 1998.
- [69] Matthias Grobe and Hans G Machel. Saline groundwater in the münsterland cretaceous basin, germany: clues to its origin and evolution. *Marine and Petroleum Geology*, 19(3):307–322, 2002.
- [70] E Rosenthal, M Zilberbrand, and Y Livshitz. The hydrochemical evolution of brackish groundwater in central and northern sinai (egypt) and in the western negev (israel). *Journal of hydrology*, 337(3-4):294–314, 2007.
- [71] MD Covington, Andrew J Luhmann, F Gabrovšek, Martin O Saar, and Carol M Wicks. Mechanisms of heat exchange between water and rock in karst conduits. *Water Resources Research*, 47(10), 2011.
- [72] Andrew James Luhmann. *Water temperature as a tracer in karst aquifers*. University of Minnesota, 2011.
- [73] Luc Aquilina, Bernard Ladouche, and Nathalie Dörfliger. Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. *Journal of Hydrology*, 327(3-4):472–485, 2006.
- [74] Ch Batiot. Étude expérimentale du cycle du carbone en régions karstiques. *Apport du carbone organique et du carbone*, 2002.
- [75] Keith J Beven. *Rainfall-runoff modelling: the primer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [76] James I Drever et al. *The geochemistry of natural waters*, volume 437. Prentice hall Englewood Cliffs, 1988.

- [77] Andreas Hartmann, Markus Weiler, Thorsten Wagener, Jens Lange, M Kralik, F Humer, N Mizyed, A Rimmer, JA Barberá, B Andreo, et al. Process-based karst modeling to relate hydrodynamic and hydrochemical characteristics to system properties. *Hydrology and earth system sciences*, 17(8):3305–3321, 2013.
- [78] Brian G Katz, John S Catches, Thomas D Bullen, and Robert L Michel. Changes in the isotopic and chemical composition of ground water resulting from a recharge pulse from a sinking stream. *Journal of Hydrology*, 211(1-4):178–207, 1998.
- [79] Bernard Ladouche, Anne Probst, Daniel Viville, Soraya Idir, David Baqué, M Loubet, J-L Probst, and Thierry Bariac. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (strengbach catchment, france). *Journal of hydrology*, 242(3-4):255–274, 2001.
- [80] Andrew J Long and Larry D Putnam. Linear model describing three components of flow in karst aquifers using 18o data. *Journal of hydrology*, 296(1-4):254–270, 2004.
- [81] Emmanuelle Petelet-Giraud and Philippe Negrel. Geochemical flood deconvolution in a mediterranean catchment (hérault, france) by sr isotopes, major and trace elements. *Journal of Hydrology*, 337(1-2):224–241, 2007.
- [82] Yanxin Wang, Qinghai Guo, Chunli Su, and Teng Ma. Strontium isotope characterization and major ion geochemistry of karst water flow, shentou, northern china. *Journal of Hydrology*, 328(3-4):592–603, 2006.
- [83] Zejun Wang, Xulei Guo, Ye Kuang, Qianlong Chen, Mingming Luo, and Hong Zhou. Recharge sources and hydrogeochemical evolution of groundwater in a heterogeneous karst water system in hubei province, central china. *Applied Geochemistry*, 136:105165, 2022.
- [84] Fikret Kačaroğlu. Review of groundwater pollution and protection in karst areas. *Water, air, and soil pollution*, 113:337–356, 1999.
- [85] A Auckenthaler, Giovanna Raso, and Peter Huggenberger. Particle transport in a karst aquifer: natural and artificial tracer experiments with bacteria, bacteriophages and microspheres. *Water Science and Technology*, 46(3):131–138, 2002.
- [86] William B. White. Chemistry and karst kemija in kras. 2015.
- [87] Antonio Pulido-Bosch. Principles of karst hydrogeology: Conceptual models, time series analysis, hydrogeochemistry and groundwater exploitation. *Principles of Karst Hydrogeology*, 2021.
- [88] Emilio Custodio, Manuel Ramon Llamas, et al. *Hidrología subterránea*, volume 1. 1983.
- [89] Harold Meisler and ALBERT E Becher. Hydrogeologic significance of calcium-magnesium ratios in groundwater from carbonate rocks in the lancaster quadrangle, southeastern pennsylvania. *Geological Survey professional paper*, pages C232–C235, 1967.
- [90] Roger L Jacobson and Donald Langmuir. The chemical history of some spring waters in carbonate rocks a. *Groundwater*, 8(3):5–9, 1970.
- [91] Yuan Daoxian. The carbon cycle in karst. *Z. Geomorph. NF*, 37(8):91–102, 1997.

- [92] James W Murray. Drever, ji 1982. the geochemistry of natural waters. prentice-hall, inc., englewood cliffs, nj 388 p. 31.95., 1983.
- [93] Eduardo Chemas Hindi. Hidroquímica e hidrotermalismo do sistema aquífero guarani no estado do paraná. 2007.
- [94] American Public Health Association, American Water Works Association, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. In *Standard methods for the examination of water and wastewater*, pages 1000–1000. 1995.
- [95] L Niel Plummer, John F Busby, Roger W Lee, and Bruce B Hanshaw. Geochemical modeling of the madison aquifer in parts of montana, wyoming, and south dakota. *Water Resources Research*, 26(9):1981–2014, 1990.
- [96] Câmara Municipal de Soure. Qualidade da água, 2019.
- [97] PM Carreira. Estudo hidroquímico do maciço calcário condeixa-sicó. *Relatório de estágio Científico–Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa*, 1986.
- [98] Lúcio Cunha. As serras calcárias de condeixa-sicó-alvaiázere. *Tese de doutoramento*, 1990.
- [99] C Almeida, JJJ Mendonça, MR Jesus, and AJ Gomes. Sistema-aquífero sicó-alvaiázere (011). *Sistemas aquíferos de Portugal continental, Instituto da Água, Lisboa*, pages 266–278, 2000.
- [100] c. Almeida, J. J. L. Mendonça, M. R. Jesus, and A. J. Gomes. Sistemas aquíferos de portugal continental - apambiente.pt, 2019.
- [101] Célia Alves. *Tratamento de águas de abastecimento*. Publindústria, Porto, 2005.
- [102] Hajar Ameen Ameen. Spring water quality assessment using water quality index in villages of Barwari Bala, Duhok, Kurdistan Region, Iraq. *Applied Water Science*, 9(8):176, 2019.
- [103] Ahmed Barakat, Redouane Meddah, Mustapha Afdali, and Fatima Touhami. Physicochemical and microbial assessment of spring water quality for drinking supply in piedmont of béni-mellal atlas (morocco). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 104:39–46, 2018.
- [104] Helena Marecos do Monte, Maria Teresa Santos, Ana Maria Barreiros, and António Albuquerque. Tratamento de águas residuais: operações e processos de tratamento físico e químico, 2016.
- [105] Victor M. M. Lobo and Manuela Araújo. A qualidade das Águas de mesa portuguesas. *Química*, 50:26–30, 1995.
- [106] Wiesława Ewa Krawczyk and Derek C Ford. Correlating specific conductivity with total hardness in limestone and dolomite karst waters. *Earth surface processes and landforms*, 31(2):221–234, 2006.
- [107] William B White. Carbon fluxes in karst aquifers: Sources, sinks, and the effect of storm flow. *Acta Carsologica*, 42(2-3), 2013.
- [108] Soraya Bouslah, Lakhdar Djemili, and Larbi Houichi. Water quality index assessment of koudiat medouar reservoir, northeast algeria using weighted arithmetic index method. *Journal of water and land development*, 35(1):221, 2017.

- [109] Sebastian Schmidt, Tobias Geyer, Amer Marei, Joseph Guttman, and Martin Sauter. Quantification of long-term wastewater impacts on karst groundwater resources in a semi-arid environment by chloride mass balance methods. *Journal of Hydrology*, 502:177–190, 2013.
- [110] David L Correll. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of environmental quality*, 27(2):261–266, 1998.
- [111] Morris E Gales Jr, Elmo C Julian, and Robert C Kroner. Method for quantitative determination of total phosphorus in water. *Journal-American Water Works Association*, 58(10):1363–1368, 1966.
- [112] Douglas G Boyer and Gary C Pasquarell. Agricultural land use effects on nitrate concentrations in a mature karst aquifer 1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 32(3):565–573, 1996.
- [113] Sotirios Karavoltsos, Aikaterini Sakellari, Nikolaos Mihopoulos, Manos Dassenakis, and Michael J Scoullou. Evaluation of the quality of drinking water in regions of greece. *Desalination*, 224(1-3):317–329, 2008.
- [114] DALILA Ziani, B Abderrahmane, ABDERRAHMANE Boumazbeur, and LAHCEN Benaabidate. Water quality assessment for drinking and irrigation using major ions chemistry in the semiarid region: case of djacer spring, algeria. *Asian J Earth Sci*, 10:9–21, 2017.
- [115] Victor M. M. Lobo. O correcto significado do conceito de ph. *Boletim Sociedade Portuguesa de Química*, 44/45:31–36, 1991.
- [116] Hanna Instruments. Manual de instruções hi 9811 hi 9811-5 medidores de ph/ec/tds/°c portáteis.
- [117] Hanna Instruments. Fotómetro multi-parâmetros com cpo - manual de instruções.
- [118] J Gravier, V Vignal, S Bissey-Breton, and J Farre. The use of linear regression methods and pearson’s correlation matrix to identify mechanical–physical–chemical parameters controlling the micro-electrochemical behaviour of machined copper. *Corrosion Science*, 50(10):2885–2894, 2008.
- [119] Myles English. Package hydrogeo, Mar 2017.
- [120] C. P. TATAWAT, R. K.; Chandel. Quality of ground water of jaipur city, rajasthan (india) and its suitability for domestic and irrigation purpose.
- [121] Huiying Ma, Guofeng Zhu, Yu Zhang, Hanxiong Pan, Huiwen Guo, Wenxiong Jia, Junju Zhou, Leilei Yong, and Qiaozhuo Wan. The effects of runoff on hydrochemistry in the qilian mountains: a case study of xiying river basin. *Environmental Earth Sciences*, 78:1–10, 2019.
- [122] Danilo Covaes Nogarotto and Simone Andrea Pozza. A review of multivariate analysis: is there a relationship between airborne particulate matter and meteorological variables? *Environmental monitoring and assessment*, 192(9):573, 2020.
- [123] Andrzej Maćkiewicz and Waldemar Ratajczak. Principal components analysis (pca). *Computers & Geosciences*, 19(3):303–342, 1993.
- [124] Jianfei Yuan, Fen Xu, Guoshi Deng, Yeqi Tang, and Pengyue Li. Hydrogeochemistry of shallow groundwater in a karst aquifer system of bijie city, guizhou province. *Water*, 9(8):625, 2017.

- [125] David Love, Dieter Hallbauer, Amos Amos, and Roumiana Hranova. Factor analysis as a tool in groundwater quality management: two southern african case studies. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(15-18):1135–1143, 2004.
- [126] Sarah Blake, Tiernan Henry, John Murray, Rory Flood, Mark R Muller, Alan G Jones, and Volker Rath. Compositional multivariate statistical analysis of thermal groundwater provenance: A hydrogeochemical case study from ireland. *Applied Geochemistry*, 75:171–188, 2016.
- [127] Friha Hadj Ammar, Najiba Chkir, Kamel Zouari, Bruno Hamelin, Pierre Deschamps, and Aissa Aigoun. Hydro-geochemical processes in the complexe terminal aquifer of southern tunisia: An integrated investigation based on geochemical and multivariate statistical methods. *Journal of African Earth Sciences*, 100:81–95, 2014.
- [128] A Salifu, B Petrushevski, K Ghebremichael, R Buamah, and G Amy. Multivariate statistical analysis for fluoride occurrence in groundwater in the northern region of ghana. *Journal of contaminant hydrology*, 140:34–44, 2012.
- [129] Nikolaos Voutsis, Efstratios Kelepertzis, Evangelos Tziritis, and Akindynos Kelepertzis. Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of euboea island, greece, using multivariate statistical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 159:79–92, 2015.
- [130] Ji-Hoon Kim, Rak-Hyeon Kim, Jeongho Lee, Tae-Jin Cheong, Byoung-Woo Yum, and Ho-Wan Chang. Multivariate statistical analysis to identify the major factors governing groundwater quality in the coastal area of kimje, south korea. *Hydrological Processes: An International Journal*, 19(6):1261–1276, 2005.
- [131] John M Easton. *Optimised analysis and visualisation of metabolic data using graph theoretical approaches*. PhD thesis, University of Birmingham, 2009.
- [132] Antonio C Lasaga, Josep M Soler, Jiwchar Ganor, Timothy E Burch, and Kathryn L Nagy. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10):2361–2386, 1994.
- [133] MH Ghobadi, M Dehban Avan Stakhri, and A Mirarabi. Investigating the hydrogeological properties of springs in a karstic aquifer in dorfak region (guilan province, iran). *Environmental earth sciences*, 77:1–19, 2018.
- [134] Pei-yue Li, Hui Qian, Jian-hua Wu, and Jia Ding. Geochemical modeling of groundwater in southern plain area of pengyang county, ningxia, china. *Water Science and Engineering*, 3(3):282–291, 2010.
- [135] Biao Zhang, Dan Zhao, Pengpeng Zhou, Shen Qu, Fu Liao, and Guangcai Wang. Hydrochemical characteristics of groundwater and dominant water–rock interactions in the delingha area, qaidam basin, northwest china. *Water*, 12(3):836, 2020.
- [136] Maria-Alexandra Hoaghia, Ana Moldovan, Eniko Kovacs, Ionut Cornel Mirea, Marius Kenes, Traian Brad, Oana Cadar, Valer Micle, Erika Andrea Levei, and Oana Teodora Moldovan. Water quality and hydrogeochemical characteristics of some karst water sources in apuseni mountains, romania. *Water*, 13(6):857, 2021.
- [137] M Bakalowicz. Contribution of water geochemistry to the knowledge of the karstic aquifer and karstification. 1979.
- [138] Jacques Mudry. *Apport du traçage physico-chimique naturel à la connaissance hydrocinématique des aquifères carbonatés*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 1987.

- [139] Patrícia SM Santos, Marta Otero, Eduarda BH Santos, and Armando C Duarte. Chemical composition of rainwater at a coastal town on the southwest of europe: What changes in 20 years? *Science of the Total Environment*, 409(18):3548–3553, 2011.
- [140] LM Ferreira-Gomes, Ana IS Tavares Jorge, Liliana F Gonçalves, and SM Soares Almeida. Chemical quality of rainwater and surface runoff water in the proximity of the abstractions that supply the são pedro do sul medical spa (portugal). 2022.
- [141] Mingming Luo, Li Wan, Chunlai Liao, Hamza Jakada, and Hong Zhou. Geographic and transport controls of temperature response in karst springs. *Journal of Hydrology*, page 129850, 2023.
- [142] CC Bicalho, C Batiot-Guilhe, JL Seidel, S Van-Exter, and H Jourde. Investigation of groundwater dynamics in a mediterranean karst system by using multiple hydrogeochemical tracers. *Advances in Research in Karst Media*, pages 157–162, 2010.
- [143] Johan Braeken and Marcel ALM Van Assen. An empirical kaiser criterion. *Psychological methods*, 22(3):450, 2017.
- [144] Hanna Instruments. Hi93713-0 - phosphate lr reagent safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2022.
- [145] Hanna Instruments. Hi93750a-0 - potassium reagent a safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2020.
- [146] Hanna Instruments. Hi93750b-0 - potassium reagent b safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2022.
- [147] Hanna Instruments. Hi93728-0 - nitrate reagent safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2022.
- [148] Hanna Instruments. Hi93751-0 - sulfate reagent safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2020.
- [149] Hanna Instruments. Hi93732a-0 - dissolved oxygen reagent a safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2022.
- [150] Hanna Instruments. Hi93732b-0 - dissolved oxygen reagent b safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2022.
- [151] Hanna Instruments. Hi93732c-0 - dissolved oxygen reagent c safety data sheet. Technical report, According to Annex II to REACH - Regulation 2020/878 and to Annex II to UK REACH, 2022.