

CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS POR P-NAC O CASO DE ESTUDO DA ANTIGA SOCIEDADE PORTUGUESA DE EXPLOSIVOS (SPEL)

Judite Fernandes¹, Helena Amaral¹, Mohamed Khalil³, Elsa Ramalho¹, Cláudia Gonçalves⁴, Cláudia Gama², M. João Batista¹, Manuela Abreu⁵, Paula Sá Pereira⁶, Costa Almeida¹, Amélia Dill⁴, Fernando Santos³, Teresa Condesso de Melo⁷

¹ LNEG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.

² APA, Agência Portuguesa do Ambiente

³ IDL, Instituto Dom Luiz, Laboratório Associado, Universidade de Lisboa

⁴ Universidade do Algarve

⁵ LEAF, Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food Research Centre, ISA, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa

⁶ INIAV, Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, I.P.

⁷ IST, Instituto Superior Técnico, Lisboa

judite.fernandes@lneg.pt

10º Seminário de Águas Subterrâneas
9 e 10 de Abril de 2015



1. INTRODUÇÃO

2. ENQUADRAMENTO TEMÁTICO

- Geologia
- Solos
- Geomorfologia e Hidrografia
- Hidrogeologia

3. METODOLOGIA

- Prospecção Geofísica
- Solos
- Águas Subterrâneas
- Microbiologia Molecular

4. RESULTADOS

5. NOTAS FINAIS



1. INTRODUÇÃO

O caso de estudo da antiga Sociedade Portuguesa de Explosivos (SPEL)

Durante aproximadamente 50 anos (1949-1998) a SPEL lançou águas residuais, com trinitrotolueno (TNT) e dinitrotolueno (DNT), em lagoas escavadas nas areias do Plioquaternário sem qualquer tipo de impermeabilização.

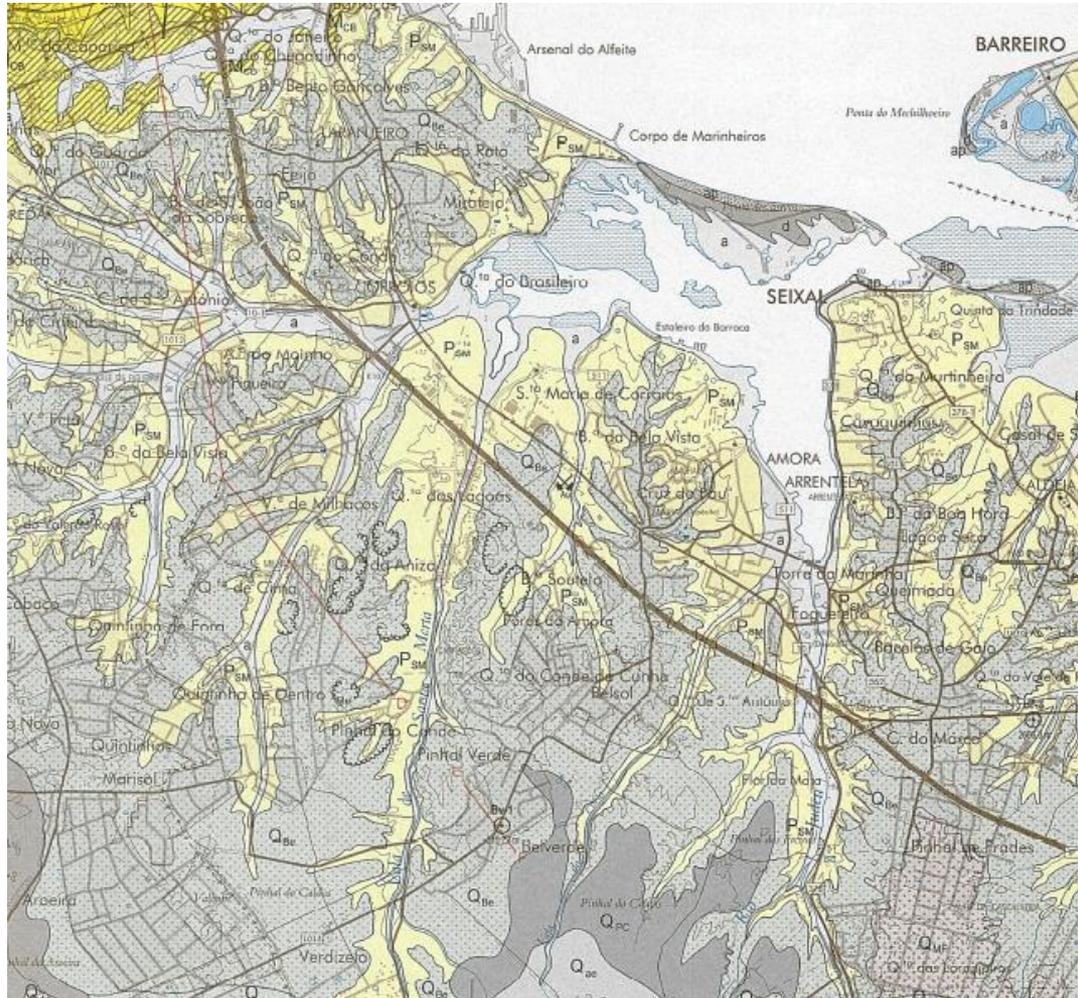
Deu-se a infiltração e dispersão de contaminantes orgânicos (compostos polinítroaromáticos – P-NAC), de grandes volumes de ácidos sulfúrico e nítrico e de metais pesados, nos solos e nas águas subterrâneas.

Esta área insere-se no Sistema Aquífero Bacia do Tejo-Sado/Margem Esquerda-sector da Península de Setúbal, que garante a totalidade do abastecimento dos concelhos da margem sul do Tejo, incluindo o do Seixal.

Desde 1997, diversos trabalhos de investigação têm sido efectuados com a finalidade de proceder à identificação, quantificação e tipo de transporte dos contaminantes nos solos, na zona vadosa e nos aquíferos superficial e profundo.

2. ENQUADRAMENTO TEMÁTICO

Geologia



Conglomerado de Belverde Q_{Be} :
Níveis de seixos separados por níveis arenosos, fraca espessura.

Formação de Santa Marta P_{SM} :
Areias e arenitos mais ou menos argilosos, amarelos e esbranquiçados, com mais de 80 m de espessura.

Miocénico marinho (em profund.):
Arenitos carbonatados e calcários gresosos.



Quaternário (cinzento):

a – aluviões

Q_{Be} – Conglomerado de Belverde

Pliocénico (amarelo):

P_{SM} – Formação de Santa Marta

Extracto da folha 34D da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000

Solos



Vt (alaranjado) – Solos litólicos não húmicos de outros arenitos

Ap (esbranquiçado) – Podzois não hidromórficos, sem surraipa, de areias e arenitos

Sbl (verde) – Solos de baixas (coluviossolos) de textura ligeira

Geomorfologia e Hidrografia



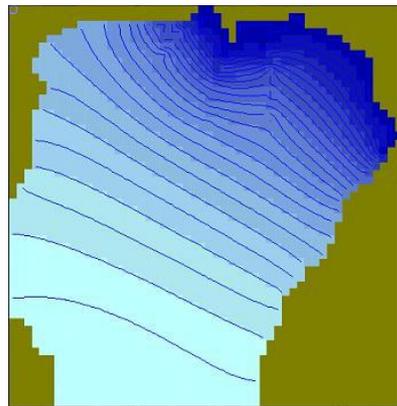
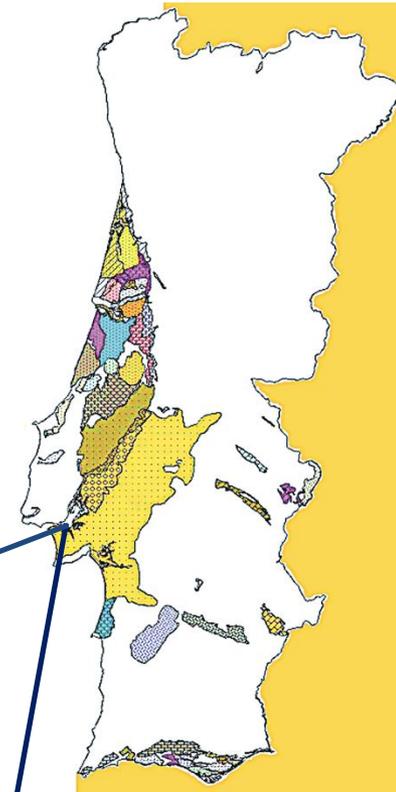
Superfície aplanada de baixa altitude e desníveis fracos, ligeiramente inclinada para N, na direcção do estuário do rio Tejo.

Linhas de água subparalelas, com orientação NNE-SSW, com o escoamento a processar-se de S para N, em regime intermitente, desaguando no esteiro de Corroios. Destaca-se a Vala de Santa Marta, na zona central.

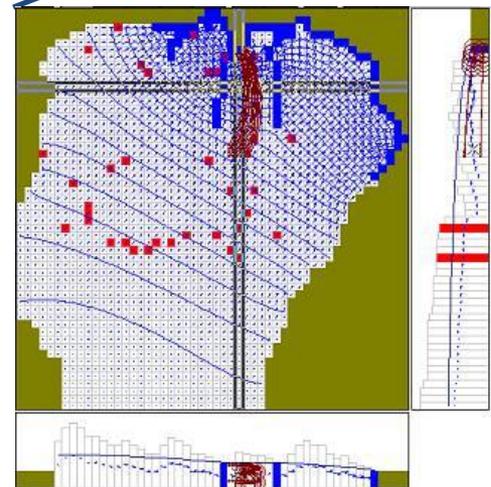
Sistema aquífero Bacia do Tejo-Sado/margem esquerda

Sistema multiaquífero complexo, constituído por aquíferos porosos, multicamada, em geral confinados e semiconfinados para a profundidade e livre nas formações aflorantes.

A tendência regional do fluxo subterrâneo no aquífero livre é para NNE, no sentido do rio Tejo. O potencial hidráulico do aquífero livre é superior ao do aquífero confinado, pelo que a drenância (fluxo entre aquíferos) faz-se do superior para o inferior (Fernandes et al., 1999).



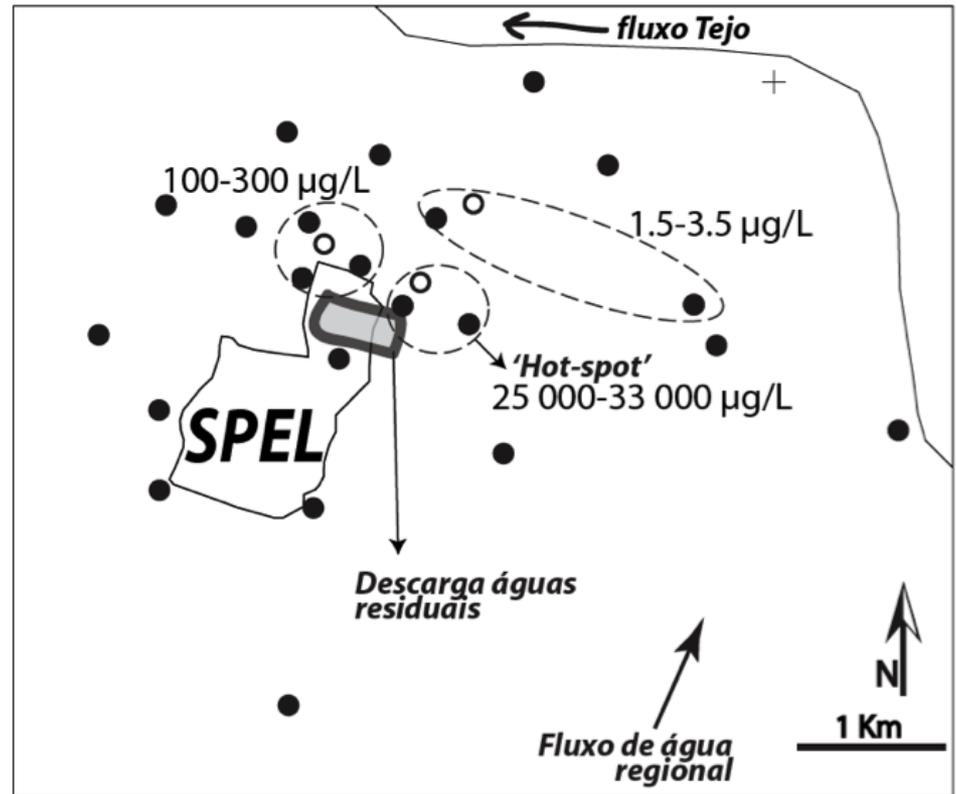
Modelo de escoamento do aquífero livre (Fernandes et al., 1999)



Águas Subterrâneas - qualidade

Nas zonas contaminadas as águas apresentam pH ácidos, condutividades eléctricas elevadas, valores anómalos de SO_4 , NO_3 , Al, K, Mn, Fe, Hg (Almeida et al., 2002) e presença de P-NAC (TNT, DNT, NT) (Amaral et al., 2009).

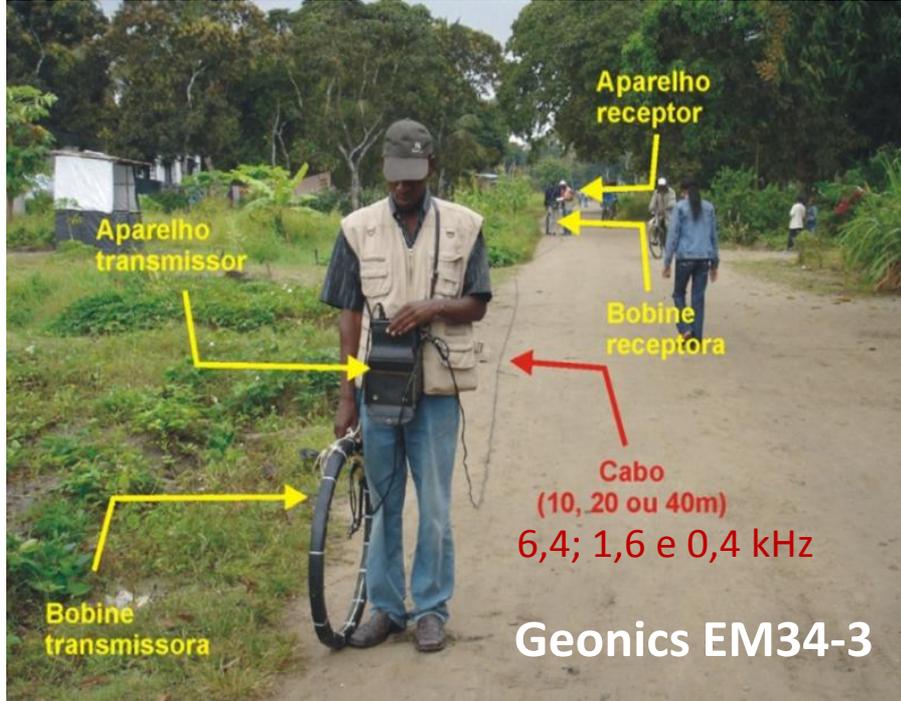
O método de datação trítio-hélio mostra tempos de residência de 23 a 25 anos para as águas do aquífero superior (Amaral et al., 2009).



Concentrações de TNT, DNT e NT (pontos brancos: aquífero superior, pontos negros: aquífero inferior), Amaral et al., 2009.

3. METODOLOGIA

PROSPECÇÃO GEOFÍSICA – Métodos eléctricos e electromagnéticos



A avaliação da distribuição da contaminação foi realizada recorrendo a métodos eléctricos (Tomografia de Resistividade Eléctrica, ERT) e electromagnéticos, no domínio tempo (TDEM) e no domínio frequência (FDEM).

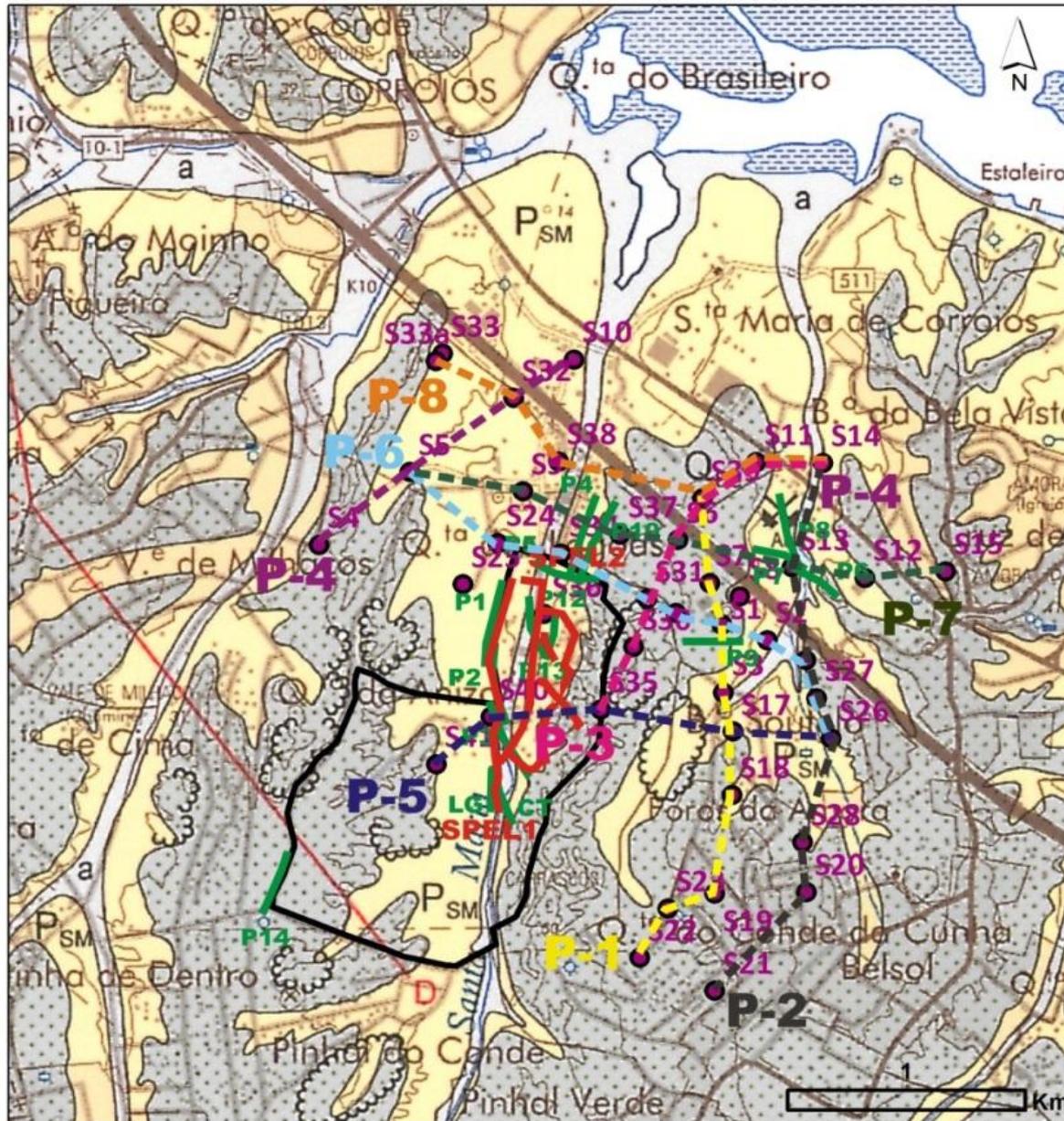
Efectuaram-se 15 perfis de prospecção eléctrica, utilizando o dispositivo dipolo-dipolo (equipamento Syscal-Pro). Os dados foram processados com o software RES2D-Inv que permite a inversão e a modelação 2D de alta resolução. A profundidade de investigação variou de 12 m a 43 m.

PROSPECÇÃO GEOFÍSICA – Métodos eléctricos e electromagnéticos

Foram medidas 41 estações utilizando o equipamento TEM-Fast48 que, com um único loop (50x50m), funcionou como transmissor e receptor. Foi aplicada uma corrente de 4 Ampère. Os dados adquiridos foram processados e interpretados utilizando o software TEM-RES, que permite a inversão e a modelação 1D dos dados. A profundidade de investigação foi superior a 100 m.

Com o equipamento FDEM Geonics EM34 efectuaram-se, em 178 estações, medidas com seis geometrias diferentes que correspondem a profundidades de investigação teóricas de 7.5 m, 15 m, 30 m e 60 m. Foi efectuada modelação 2D com o software EM34-2D (Santos, 2004).

PROSPECÇÃO GEOFÍSICA – Métodos eléctricos e electromagnéticos



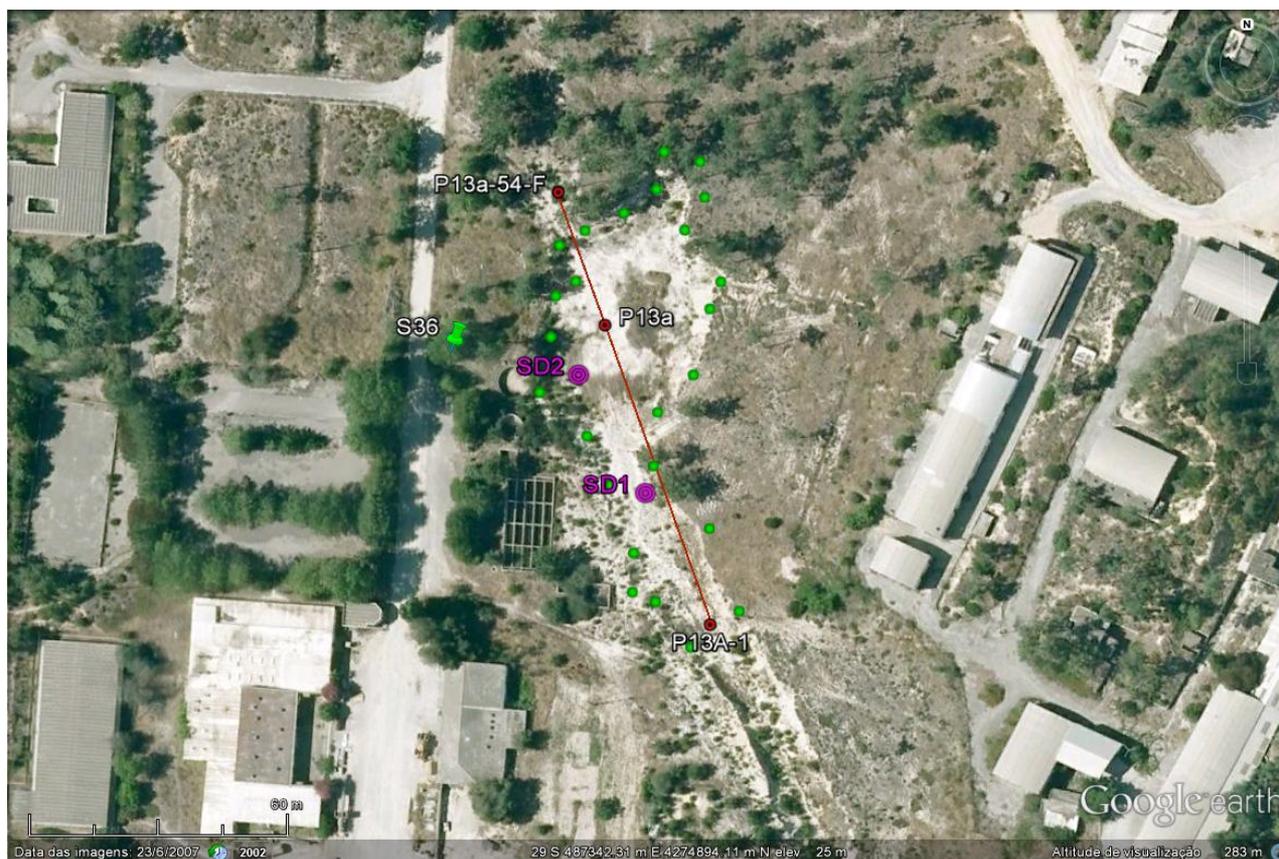
LEGEND

- a** Holocene Alluvium
- QBE** Plio-Plistocene Belverde Conglomerate
- PSM** Pliocene Santa Marta Formation: sands
- ERT profiles
- FDEM profiles
- TDEM soundings
- Pseudo-2D TDEM sections
- SPEL limits

Ramalho et al., 2015

Solos – Zona Vadosa – Matriz do aquífero

Para calibrar e validar os resultados da prospecção geofísica realizaram-se, no perfil P13 com contraste de resistividade eléctrica, duas sondagens (9 m de profundidade cada). Trata-se de um dos locais potencialmente mais contaminados, ou seja numa das antigas lagoas de despejo de efluentes. O tubo de despejo dos tanques de decantação de P-NAC situa-se junto a SD2.



Solos – Zona Vadosa – Matriz do aquífero

Optou-se por um trado mecânico, uma vez que as areias são muito pouco coerentes e a realização de uma sondagem poderia exigir lamas bentoníticas para sustentar o furo. Por cada metro de profundidade perfurada retirou-se para amostragem os últimos 30 cm. Efectuaram-se colheitas metro a metro de amostras de solo, da zona vadosa e da matriz do aquífero livre, até ser atingido o nível freático.



Solos – Zona Vadosa – Matriz do aquífero

As análises laboratoriais incluíram a granulometria e a mineralogia da fracção argilosa do solo e formações subjacentes, porosidade, pH, matéria orgânica, a quantificação de P-NAC, nomeadamente TNT, DNT e NT, outros compostos orgânicos semi-voláteis e voláteis, microbiologia e resistividade eléctrica em amostra.

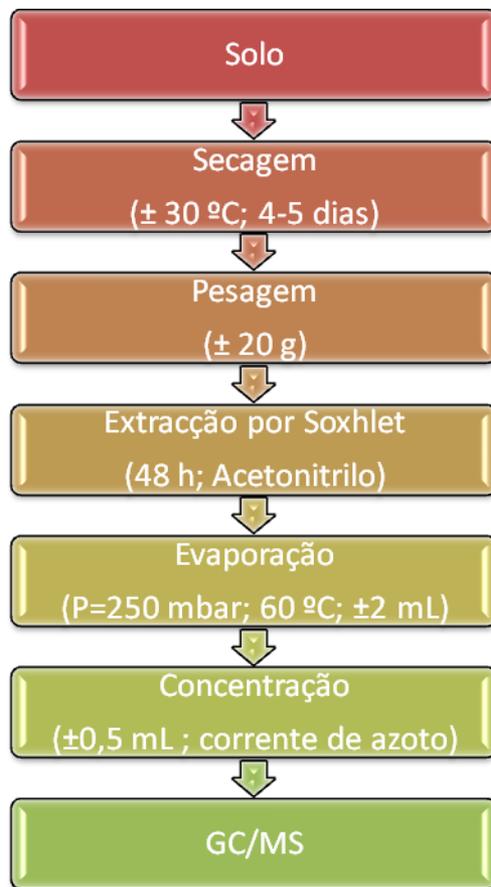




Análises Laboratoriais

A determinação de compostos poli-nitroaromáticos (P-NAC) implicou a implementação do método analítico para solos e águas, desenvolvido no Laboratório de Referência do Ambiente na Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e apresentado em Gonçalves (2011).

Foram aplicadas técnicas de metagenómica para identificação do microbismo em águas captadas até 70 m de profundidade.

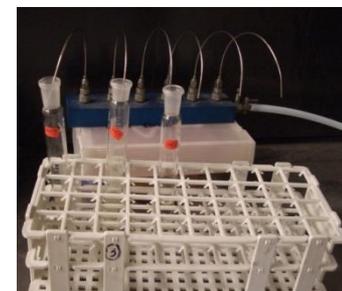


Extracção por Soxhlet



Evaporador rotativo

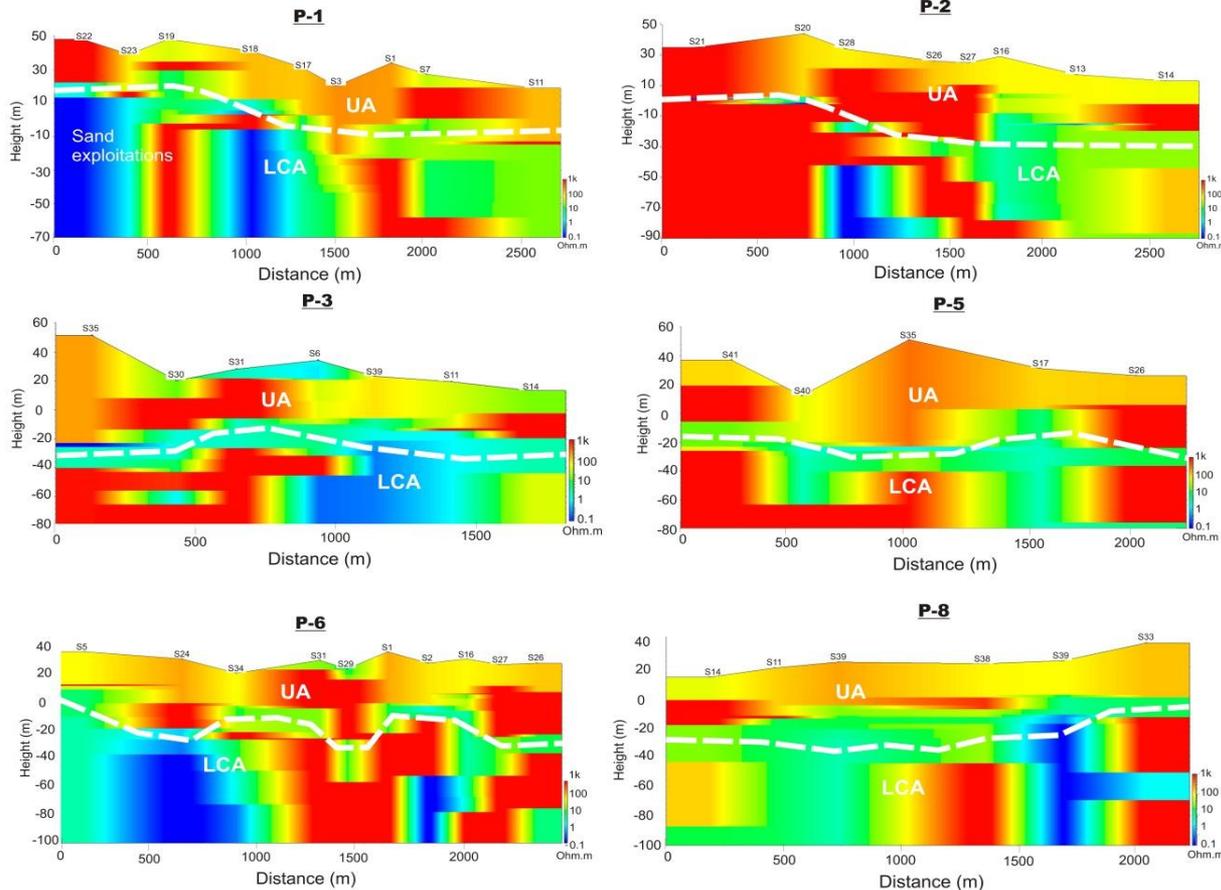
Concentração em corrente de azoto



Cromatógrafo gasoso Trace GC acoplado a um espectrómetro de massa Trace DSO

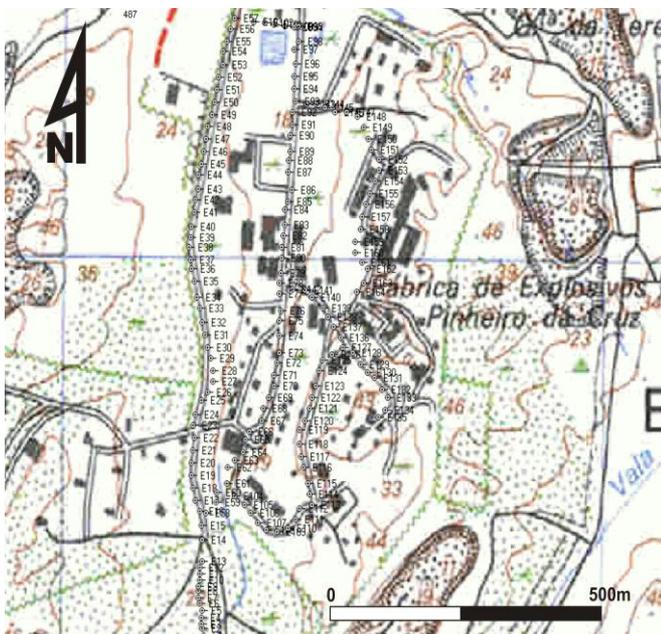
4. RESULTADOS

PROSPECÇÃO GEOFÍSICA – Perfis TDEM Pseudo-2D



Os níveis mais resistivos (vermelhos) correspondem a areias limpas, com pouca argila, com pouca ou nenhuma contaminação e pouco saturadas. Aos ~40 m de profundidade encontra-se um nível menos resistivo que deverá corresponder ao aquífero com uma forte componente argilosa. A gama dos azuis-esverdeados, baixa resistividade, na vertical, são intersecções de linhas de água que correspondem a linhas preferenciais de fluxo subterrâneo. UA -Upper Aquifer e LCA -Lower Confined Aquifer (Ramalho et al., 2015).

PROSPECÇÃO GEOFÍSICA – Perfis FDEM

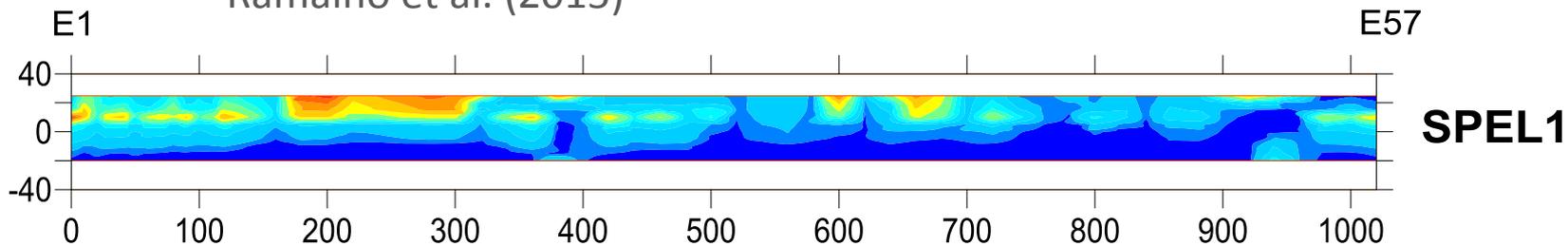


Há um forte contraste de resistividades entre as areias limpas com resistividades tendencialmente elevadas >1200 ohm.m e as areias contaminadas com resistividades bastante mais baixas (200 a 850 ohm.m). Foi ainda possível detectar formações saturadas e o nível freático, com resistividades <100 ohm.m.

Electrical resistivity (ohm.m)



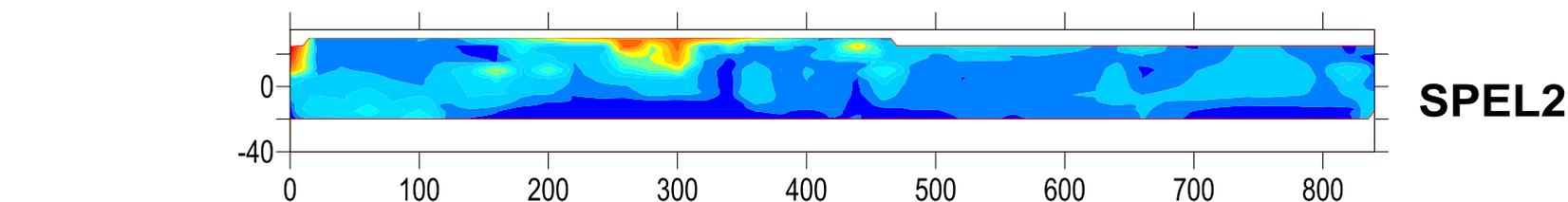
S Ramalho et al. (2015)



N
E57

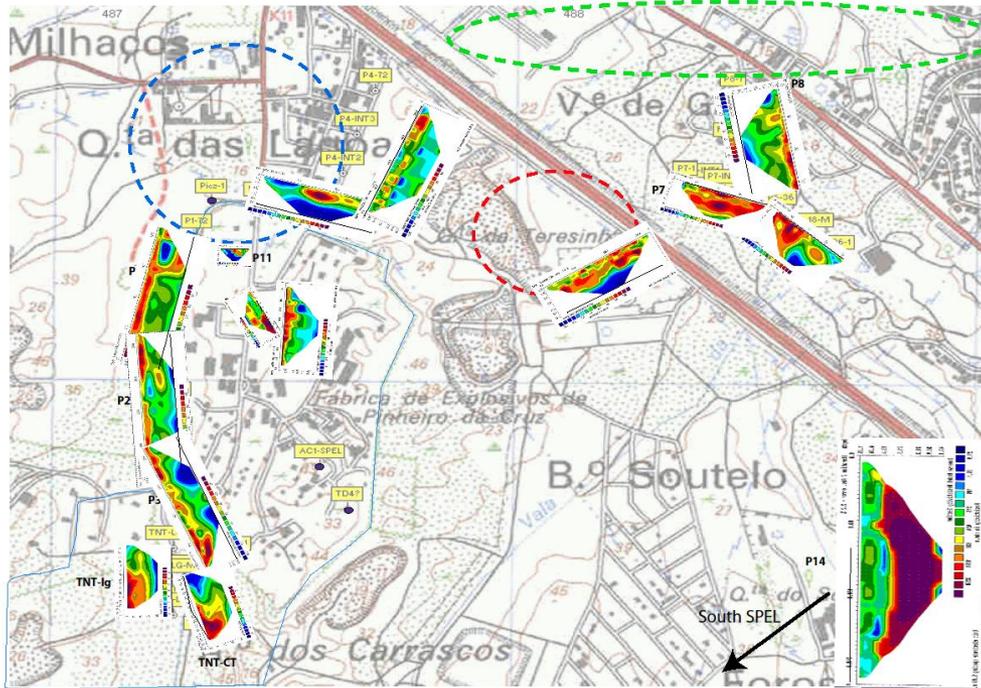
SPEL1

E15 E99



SPEL2

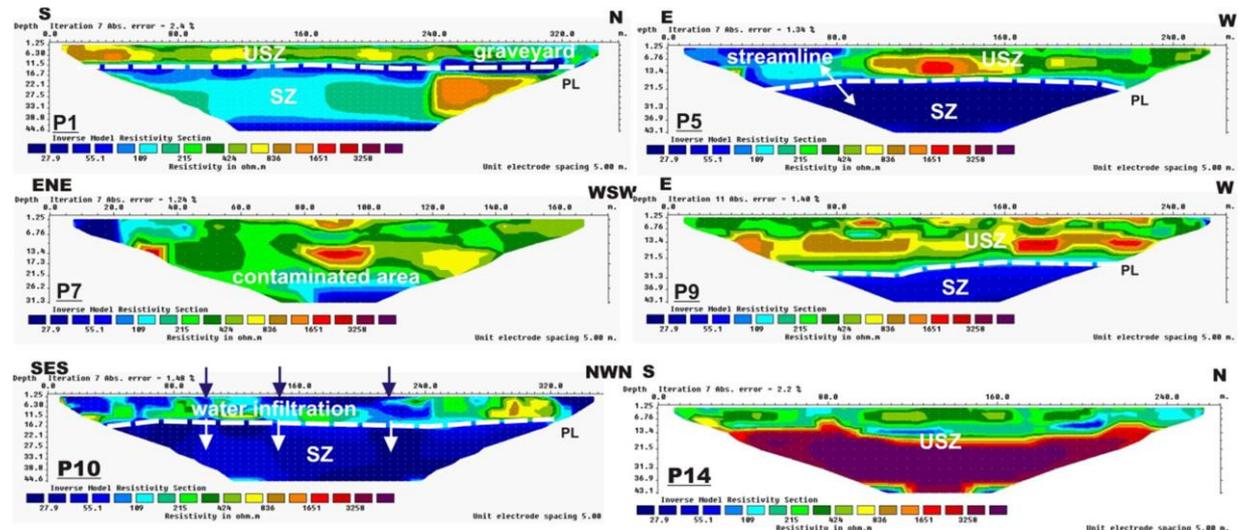
PROSPECÇÃO GEOFÍSICA – Tomografia de resistividade eléctrica



Particularidades:

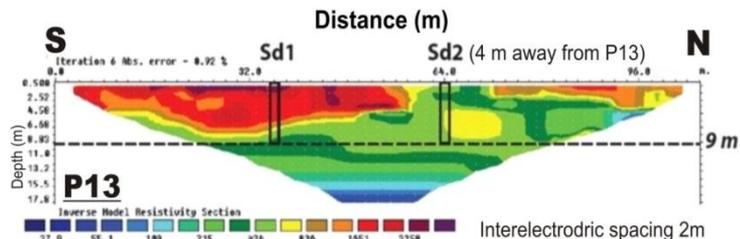
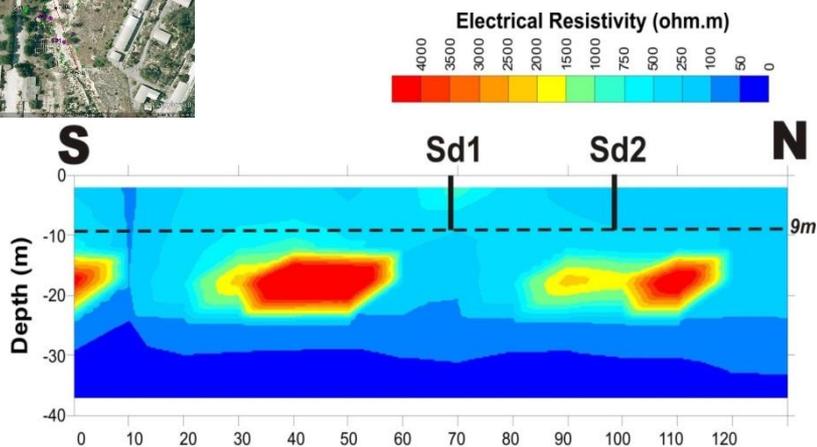
- Perfil P10 realizado após dias intensos de precipitação, inclusive durante a aquisição dos dados, mostra a saturação dos solos e a infiltração a partir da superfície;
- Perfil P5 inicia-se junto a uma linha de água mostrando que esta é influente com uma ligação clara ao nível de freático do aquífero livre;
- P14 *background*.

SZ – Zona saturada abaixo de PL- nível freático (linha branca tracejada) e USZ – zona não saturada.



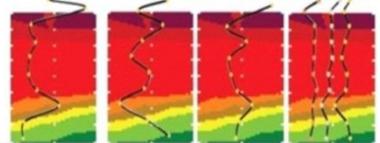
Ramalho et al. (2015)

Solos – Zona Vadosa – Matriz do aquífero

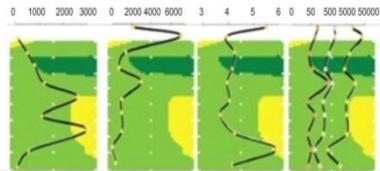


Electrical resistivity (ohm.m)

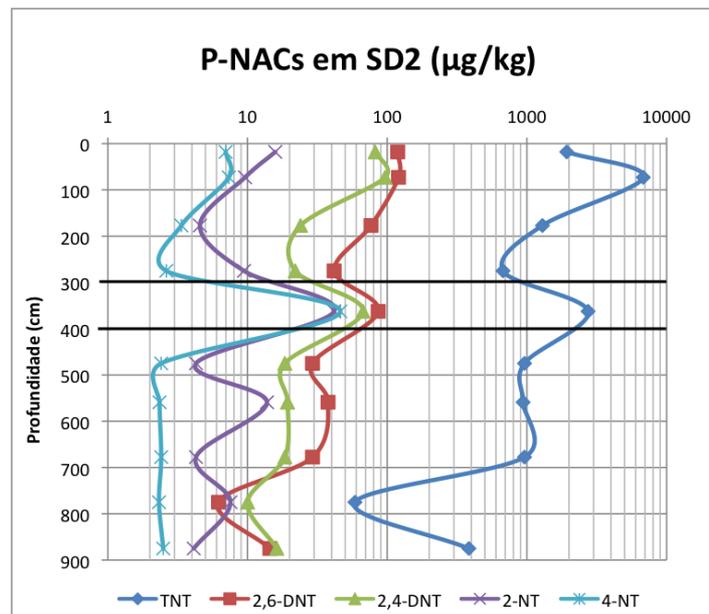
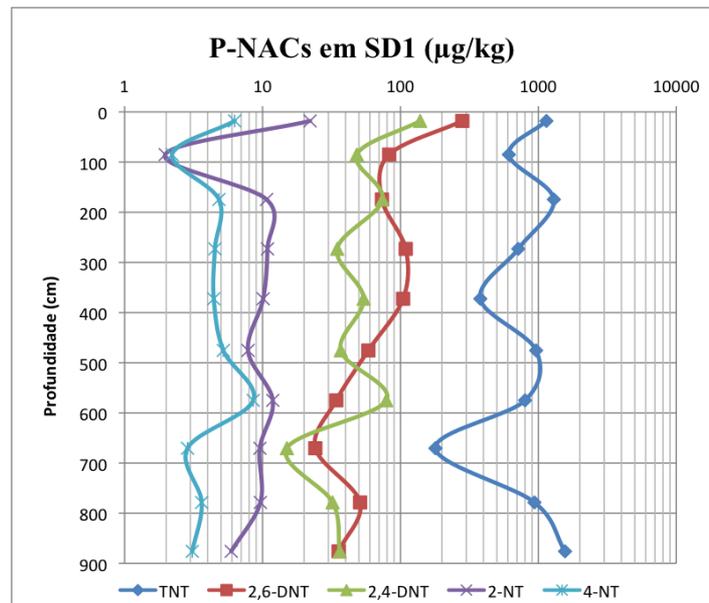
0 1500 3000 4500 0 500 1000 1500 2000 3 4 5 6 0 1000 10000



Resistivity (lab) (ohm.m) P-NACs (ug/kg) pH (lab) NT, DNT, TNT (ug/kg)

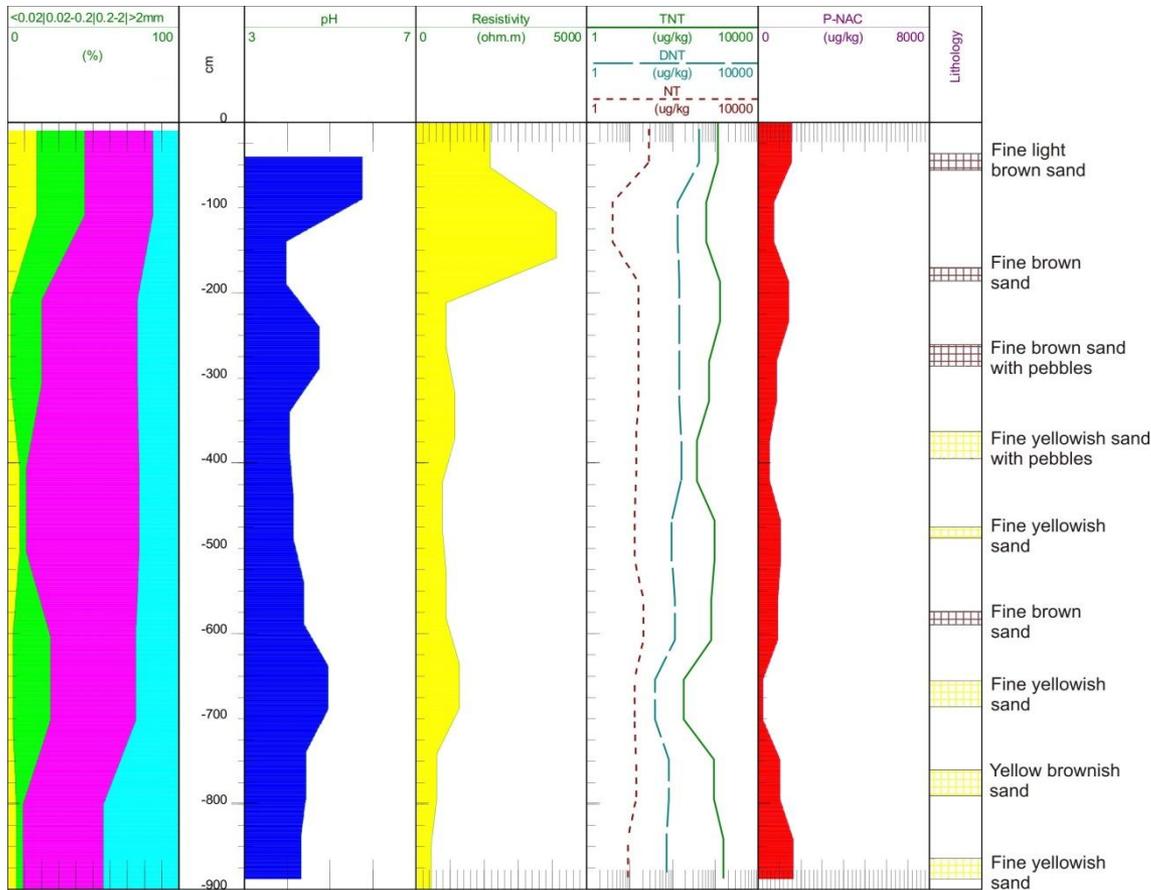


(Lab values projection in Sd2)



Gonçalves (2011)

Solos – Zona Vadosa – Matriz do aquífero – SD1

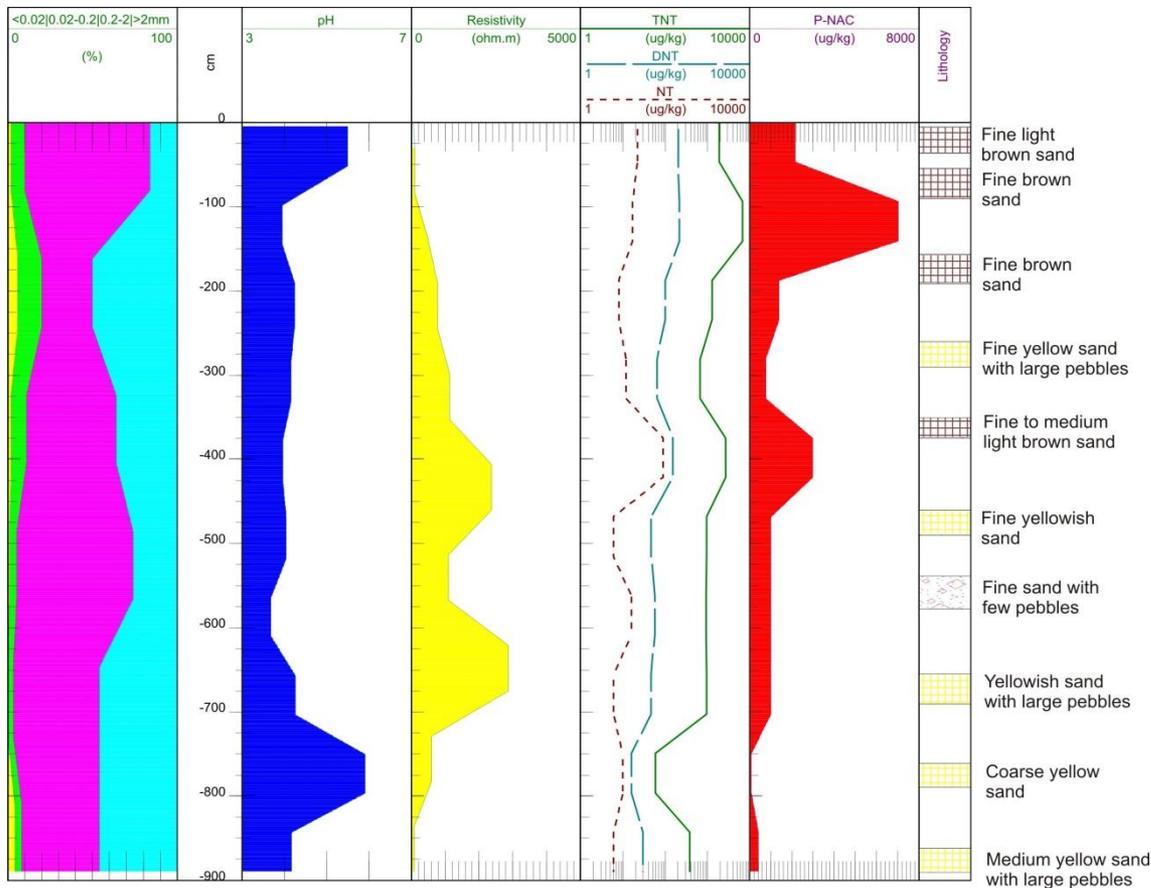


A distribuição vertical dos P-NAC no solo e na zona vadosa está fortemente condicionada pela granulometria, com retenção nos níveis de material mais fino, mais poroso, e menor concentração nos níveis de material mais grosseiro, mais permeável.

Há uma correlação directa entre as curvas de distribuição vertical dos P-NAC e do pH (> concentração > acidez) e, inversa, com a resistividade eléctrica medida nas mesmas amostras.

Variação em profundidade (até 9 m) de parâmetros laboratoriais : Granulometria (% cumulativa para as classes <0,02, 0,02–0,2, 0,2–2, >2 mm; pH; resistividade eléctrica em $\Omega \cdot m$; TNT, DNT e NT em $\mu g/kg$ e P-NAC em $\mu g/kg$; classificação das amostras de mão e respectiva profundidade. Fonte: Resultados analíticos expressos nos relatórios LNEG (2013) a e b, concentração de P-NAC de Gonçalves (2011) e figuras de Ramalho et al. (2015).

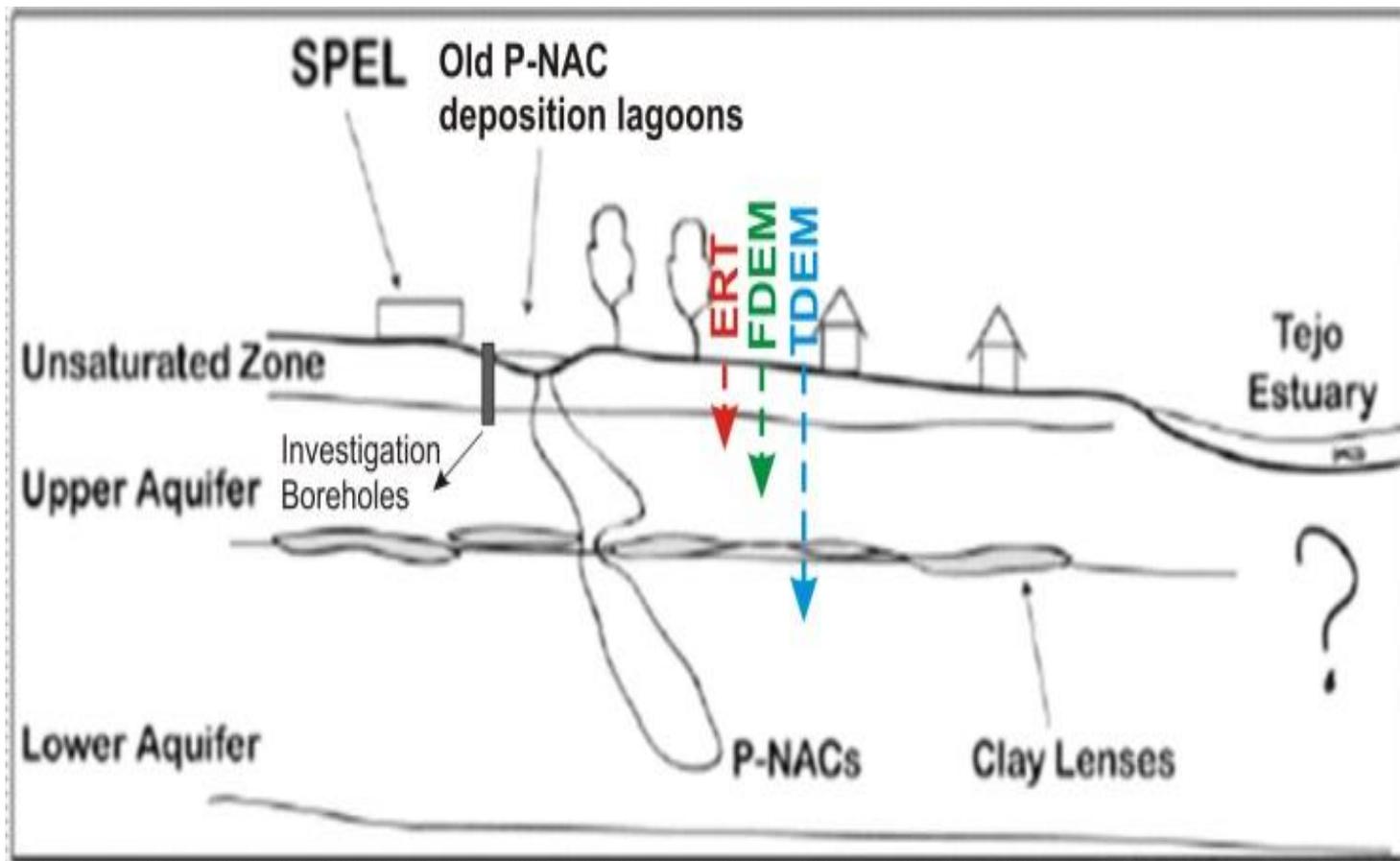
Solos – Zona Vadosa – Matriz do aquífero – SD2



Variação em profundidade (até 9 m) de parâmetros laboratoriais : Granulometria (% cumulativa para as classes <0,02, 0,02–0,2, 0,2–2, >2 mm; pH; resistividade eléctrica em $\Omega \cdot \text{m}$; TNT, DNT e NT em $\mu\text{g/kg}$ e P-NAC em $\mu\text{g/kg}$; classificação das amostras de mão e respectiva profundidade. Fonte: Resultados analíticos expressos nos relatórios LNEG (2013) a e b, concentração de P-NAC de Gonçalves (2011) e figuras de Ramalho et al. (2015).

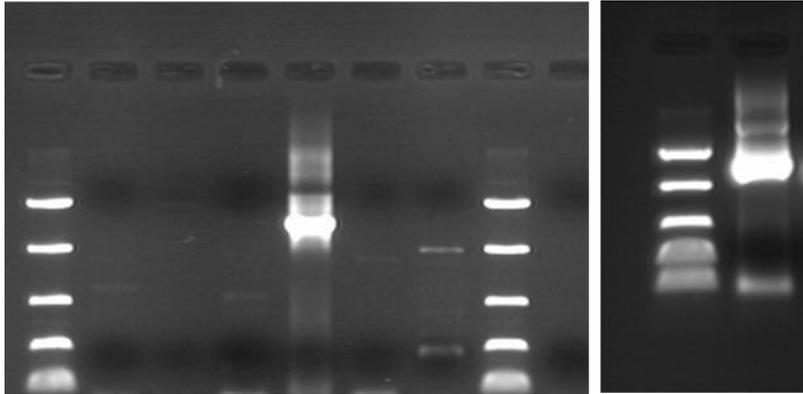
Os processos de adsorção serão secundários com a matéria orgânica < 1 g/kg e argilas pouco reactivas, como a caulinite e a ilite , total < 10 %, que apresentam baixa capacidade de troca catiónica baixa < 2,5 $\text{cmol}_c / \text{kg}$ e baixo grau de saturação em catiões do complexo de troca (dá indicações da disponibilidade de locais com carga negativa ainda não utilizados para reter catiões), com excepção das amostras de solo mais superficiais das duas sondagens.

Solos – Zona Vadosa – Matriz do aquífero



Os P-NAC são rapidamente lixiviados na zona vadosa para o aquífero freático e, por drenância vertical, atingem o aquífero subjacente das formações greso-carbonatadas do Miocénico, com concentrações que chegam aos 33 mg/L nestas águas (Amaral et al., 2009).

Metagenómica



Identificação da *Shigella flexneri* e da *Burkholderia sp.* nas águas do aquífero superior.

Sá Pereira *in* LNEG (2013)^b

Permitiu identificar os microrganismos:

- *Escherichia coli*, indicador de poluição fecal;
- *Burkholderia sp.*, bactéria, degradação de P-NAC;
- *Acidocella aluminidurans*, bactéria extremófila tolerante ao alumínio e que se desenvolve em meios muito ácidos, degradação de P-NAC;
- *Shigella flexneri*, bactéria, degradação de P-NAC;
- e as enzimas putativas *dioxigenase* e *choline monooxygenase*, directamente relacionadas com a degradação dos P-NAC;

5. NOTAS FINAIS

- Os dados da granulometria, da mineralogia das argilas, da capacidade de troca catiónica, da disponibilidade dos catiões de troca, do carbono orgânico, são concordantes e corroboram a existência de um solo arenoso, de cor amarela acastanhada, conferida pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro, pobre em nutrientes, sem matéria orgânica, com meteorização intensa para que se formem caulinites, muito lixiviado e com pouca capacidade de retenção.
- As variações texturais que vão desde a areia fina, média, areão e calhaus rolados, equivalem por ordem crescente a uma diminuição da porosidade e a um aumento significativo da permeabilidade, o que não facilita a retenção de P-NAC. Verificam-se quebras nas curvas de concentração concordantes com o tipo de textura.
- Na zona vadosa o tempo de residência das águas e o tempo de contacto com a matriz sedimentar é curto, pelo que os processos de adsorção não têm grande expressão, que se traduz em valores baixos do grau de saturação em catiões do complexo de troca.

- Os P-NAC são rapidamente lixiviados na zona vadosa para o aquífero freático e, por drenância vertical (fluxo entre aquíferos), atingem o aquífero semiconfinado e confinado. O sentido da drenância é determinado pelo potencial (neste caso é $>$ aquífero freático e $<$ aquífero confinado e semiconfinado).
- O intenso regime de exploração dos furos de abastecimento público e privado levaram a um rebaixamento acentuado dos níveis do aquífero semiconfinado e confinado.
- Há actualmente forte actividade microbiana que degrada os P-NAC, adaptada a condições extremas de pH e de metais como o alumínio.
- Em curso temos processos de atenuação natural já identificados mas não quantificados.
- Qualquer intervenção terá de ser no sentido de não perturbar este equilíbrio e, se possível, estimular o desenvolvimento do microbismo existente.

AGRADECIMENTOS

Às seguintes pessoas e entidades:

Equipa de sondadores do LNEG

APA – ARH Tejo e Oeste

FCT, pelo financiamento do Projecto CRUDE (PTDC/CTE-GEX/72959/2006)

OBRIGADA PELA VOSSA ATENÇÃO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida CC, Costa MC., Dill AC, Fernandes J, Francès A, Midões C, Muller I, Nunes F, Nuzzo, M, Reis MP (2002) Reabilitação de Aquíferos Contaminados pela Indústria - Resultados Preliminares no Caso de Estudo do Seixal. Proceedings do 6º Congresso da Água, APRH, Porto.

Amaral HIF, Fernandes J, Berg M, Schwarzenbach RP, Kipfer R (2009) Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and 3H – 3He groundwater dating: a case study in Portugal. *Chemosphere* 77:805 – 812.

Fernandes J, Almeida CC, Mimoso P (1999) Modelos de Transporte: um exemplo de aplicação. Seminário sobre Águas Subterrâneas, APRH, Lisboa, 14p.

Gonçalves CSM (2011) Implementação do método analítico para a determinação de compostos poli-nitroaromáticos (explosivos) em solos e águas - aplicação a um caso de estudo do Seixal. Tese de Mestrado, Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 71p.

LNEG (2013) (a). Application of environmental hydrogeophysics to assess soil and groundwater contamination (Task 3). Relatório científico do projecto Crude (PTDC/CTE-GEX/72959/2006), FCT, 22p.

LNEG (2013) (b). Characterization in situ of soil and groundwater geochemical evolution (Task 4). Relatório científico do projecto Crude (PTDC/CTE-GEX/72959/2006), FCT, 25p.

Ramalho E, Khalil M, Fernandes J, Amaral H & Santos (2015) Geophysical assessment of contamination due to explosives in an abandoned facility towards its hydrogeological characterization. *Environmental Earth Sciences* ISSN 1866-6280. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-015-4070-y. Springer.

Monteiro Santos, F. A. (2004) 1-D laterally constrained inversion of EM34 profiling data. *Journal of Applied Geophysics*, 56, 123-134.

Monteiro Santos, F. A. (2006) Instructions for running EM34-2D and EM34-3D. V.1.0.

