

# Contributo para o estudo das emanações gasosas permanentes de CO<sub>2</sub> e <sup>222</sup>Rn no flanco sul do Vulcão do Fogo (São Miguel, Açores)

Dissertação de Mestrado

João Paulo Pacheco Pimentel

Mestrado em

**VULCANOLOGIA E RISCOS GEOLÓGICOS**



# Contributo para o estudo das emanações gasosas permanentes de CO<sub>2</sub> e <sup>222</sup>Rn no flanco sul do Vulcão do Fogo (São Miguel, Açores)

Dissertação de Mestrado

João Paulo Pacheco Pimentel

## Orientadores

Professora Doutora Maria de Fátima Batista Viveiros

*Professora Associada na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade dos Açores; Investigadora do Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos, Universidade dos Açores*

Doutora Catarina Paula Pacheco da Silva

*Técnica Superior do Centro de Informação e Vigilância Sismovulcânica dos Açores; Investigadora do Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos, Universidade dos Açores*

Doutor Stefano Caliro

*Investigador Principal no Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia – Osservatorio Vesuviano*

Dissertação de Mestrado submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Vulcanologia e Riscos Geológicos

*Ao meu pai (in memoriam), o meu maior incentivador e exemplo, desde o início,*

*à minha mãe, que sempre lutou pela minha felicidade,*

*e à minha namorada, cujo amor e apoio foram fundamentais nesta jornada*

---

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XII
ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS .....	XIII
AGRADECIMENTOS.....	XIV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT .....	XX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. NOTA PRÉVIA .....	1
1.2. GASES VULCÂNICOS .....	3
1.3. TIPOS DE DESGASEIFICAÇÃO.....	4
1.3.1. Desgaseificação focalizada.....	5
1.3.2. Desgaseificação difusa .....	6
1.3.2.1. Mecanismos de transporte.....	7
1.3.2.2. Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	8
1.3.2.3. Radão ( <sup>222</sup> Rn) .....	12
1.3.2.4. CO <sub>2</sub> e <sup>222</sup> Rn na saúde pública .....	14
1.3.2.5. Fatores que interferem com a emissão de gases do solo .....	16
1.3.2.6. A relação entre gases no solo e tectónica .....	17
1.3.2.7. Aplicação dos estudos de desgaseificação difusa .....	18

---

1.4.	MONITORIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE GASES .....	19
2.	ENQUADRAMENTO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO .....	22
2.1.	LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA .....	22
2.2.	CLIMA E METEOROLOGIA .....	23
2.3.	ENQUADRAMENTO GEODINÂMICO .....	24
2.3.1.	Sismicidade .....	28
2.3.2.	Vulcanismo.....	31
2.4.	CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DO VULCÃO DO FOGO.....	33
2.4.1.	Geomorfologia e tectónica .....	33
2.4.2.	Sismicidade .....	36
2.4.3.	História eruptiva .....	37
2.4.4.	Vulcanismo histórico.....	41
2.4.5.	Manifestações Secundárias de Vulcanismo.....	42
2.5.	OCUPAÇÃO DOS SOLOS NA ÁREA DE ESTUDO .....	46
3.	EQUIPAMENTOS E METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM.....	48
3.1.	NOTA PRÉVIA .....	48
3.2.	DESGASEIFICAÇÃO DIFUSA DE CO <sub>2</sub> .....	49
3.2.1.	Medições de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo .....	49
3.2.1.1.	Campanha de amostragem .....	52
3.2.2.	Amostragem e determinação isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) .....	56
3.3.	DESGASEIFICAÇÃO DIFUSA DE <sup>222</sup> Rn.....	60

---

3.3.1.	Medições da concentração de $^{222}\text{Rn}$ no solo .....	60
3.3.1.1.	Campanha de amostragem .....	62
3.4.	DESGASEIFICAÇÃO SUBMARINA .....	64
3.4.1.	Campanha de amostragem.....	64
3.5.	TRATAMENTO DE DADOS .....	69
3.5.1.	Estatística descritiva e identificação de limiares .....	69
3.6.	ANÁLISE ESPACIAL.....	70
3.6.1.	Projeção dos pontos .....	70
3.6.2.	Elaboração de perfis .....	70
3.6.3.	Métodos de interpolação .....	71
3.6.3.1.	Simulação Sequencial Gaussiana (sGs).....	71
3.6.3.2.	IDW – Inverse Distance Weight.....	73
3.6.4.	Emissões submarinas .....	74
4.	APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS .....	75
4.1.	FLUXO DE $\text{CO}_2$ NO SOLO.....	75
4.1.1.	Estatística descritiva.....	75
4.1.2.	Cartografia da distribuição do fluxo de $\text{CO}_2$ .....	76
4.1.2.1.	Pontos de controle .....	77
4.1.3.	Origem do $\text{CO}_2$ .....	78
4.1.3.1.	Isótopos de carbono dos efluxos de $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ).....	78
4.1.4.	Cartografia da distribuição da temperatura no solo .....	81
4.2.	CONCENTRAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ NO SOLO.....	82

---

4.2.1.	Estatística descritiva.....	82
4.2.2.	Cartografia da distribuição da concentração de $^{222}\text{Rn}$ .....	83
4.2.3.	Cartografia da distribuição da temperatura no solo .....	84
4.3.	EMISSÕES SUBMARINAS.....	86
4.3.1.	Composição química.....	86
5.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	88
5.1.	FLUXO DE $\text{CO}_2$ NO SOLO.....	88
5.1.1.	Origem do $\text{CO}_2$ .....	88
5.1.1.1.	Abordagem estatística gráfica (GSA - Graphical Statistical Approach) .....	88
5.1.1.2.	Composição isotópica dos efluxos de $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ).....	91
5.1.2.	Cartografia do fluxo de $\text{CO}_2$ .....	95
5.1.2.1.	Pontos de controle .....	95
5.1.2.2.	Distribuição espacial e estimativa do fluxo de $\text{CO}_2$ na Praia da Pedreira...96	
5.1.2.3.	Distribuição espacial e estimativa do fluxo de $\text{CO}_2$ no flanco sul do Vulcão do Fogo.....	98
5.1.3.	Zonas com valores superiores ao ruído de fundo .....	100
5.1.4.	Variabilidade espacial do fluxo de $\text{CO}_2$ e as estruturas tectónicas.....	105
5.2.	TEMPERATURA NO SOLO.....	110
5.2.1.	Abordagem estatística gráfica (GSA – <i>Graphical Statistical Approach</i> ) .....	110
5.2.2.	Cartografia da temperatura no solo .....	112
5.2.2.1.	Distribuição espacial da temperatura no flanco sul do Vulcão do fogo...112	
5.3.	CONCENTRAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ NO SOLO.....	115

---

5.3.1.	Abordagem estatística gráfica (GSA – <i>Graphical Statistical Approach</i> ) .....	115
5.3.2.	Cartografia da concentração de $^{222}\text{Rn}$ no solo.....	117
5.3.2.1.	Variabilidade espacial da concentração de $^{222}\text{Rn}$ no flanco sul do Vulcão do Fogo.....	117
5.3.3.	Variabilidade espacial da concentração de $^{222}\text{Rn}$ e as estruturas tectónicas..	118
5.4.	RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ E O FLUXO DE $\text{CO}_2$ .....	123
5.5.	EMISSÕES SUBMARINAS.....	131
5.5.1.	Áreas de degaseificação submarinas .....	131
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	137
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>		<b>144</b>
<b>ANEXOS.....</b>		<b>A1</b>
ANEXO I. BASE DE DADOS DAS MEDIÇÕES DE FLUXO DE $\text{CO}_2$ NO SOLO NO PERÍODO COMPREENDIDO ENTRE 2022 E 2023.....		A2
ANEXO II. BASE DE DADOS DAS MEDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ NO SOLO EM 2023.....		A36

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Diferentes tipos de desgaseificação associados a um sistema vulcânico-hidrotermal (adaptado de Fischer e Chiodini, 2015). .....	5
<b>Figura 1.2</b> - Valores isotópicos $^{13}\text{C}$ dos vários reservatórios de carbono (modificado de Viveiros, 2010). .....	10
<b>Figura 1.3</b> - Valores isotópicos $^{13}\text{C}$ das tipologias de plantas C3 e C4 (modificado de Albarède, 2003). .....	10
<b>Figura 1.4</b> - Desgaseificação presente em diferentes ambientes tectónicos, (a) regime tectónico distensivo, (b) regime tectónico compressivo (adaptado de Tamburello <i>et al.</i> , 2018).....	18
<b>Figura 2.1</b> - Localização geográfica do arquipélago dos Açores no Oceano Atlântico Norte (adaptada de Marques, 2013). Ilha de São Miguel, local de incidência do estudo, destacada pelo quadrado a vermelho. ....	22
<b>Figura 2.2</b> - Localização da área de estudo sobre a vertente sul do Vulcão do Fogo, na ilha de São Miguel. Limites do Vulcão do Fogo (traçado a preto) segundo Wallenstein (1999). Coordenadas UTM, Zona 26S, Datum WGS84. ....	23
<b>Figura 2.3</b> - Plataforma dos Açores limitada pela linha batimétrica dos 2000 m e principais estruturas tectónicas da região dos Açores. Legenda: NA – placa Norte-Americana; EU – placa Eurasiática; NU – placa Núbia; CMA – Crista Média Atlântica; ZFK – Zona de Fratura Kurchatov; ZFNA – Zona de Fratura Norte dos Açores; ZFF – Zona de Fratura do Faial; ZFA – Zona de Fratura Açor; ZFPA – Zona de Fratura Princesa Alice; ZFP – Zona de Fratura do Pico; ZFEA – Zona de Fratura Este dos Açores; RT – Rift da Terceira; FG – Falha Gloria; FI – Flores; C – Corvo; G – Graciosa; T – Terceira; SJ – S. Jorge; FA – Faial; P – Pico; SMG – S. Miguel; SMA – Sta. Maria; FO – Ilhéus das Formigas; BPA – Banco Princesa Alice, BA – Banco Açor; BJC – Banco D. João de Castro; BM – Banco do Mónaco; BWG – Bacia Oeste da Graciosa; BEG – Bacia Este da Graciosa; FH – Fossa Hironnelle; BSM – Bacia de S. Miguel; DF – Desfiladeiro das Formigas (Carmo, 2013 e referências nele citadas) .....	25
<b>Figura 2.4</b> - Sistemas vulcânicos da ilha de São Miguel. Legenda: 1 - Vulcão das Sete Cidades; 2 - Sistema Vulcânico Fissural dos Picos; 3 - Vulcão do Fogo (também denominado de Água de Pau); 4 - Sistema Vulcânico Fissural do Congro; 5 - Vulcão das Furnas; 6 - Vulcão da Povoação; 7 - Sistema Vulcânico do Nordeste. Projeção UTM, Zona 26S, Datum WGS84 (adaptada de Carmo <i>et al.</i> , 2015).27	
<b>Figura 2.5</b> - Principais estruturas tectónicas da ilha de S. Miguel. Legenda: MG – Graben dos Mosteiros; SVA - Alinhamento Vulcânico Sul; NVA - Alinhamento Vulcânico Norte; RGG - Graben da Ribeira Grande; AF1 - Falha Altiprado 1; AF2 - Falha Altiprado 2; ARG - Graben de Água Retorta. Projeção UTM, Zona 26S, Datum WGS84 (adaptada de Carmo <i>et al.</i> , 2015). ....	28
<b>Figura 2.6</b> - Localização dos principais sismos históricos que marcaram destrutivamente o arquipélago dos Açores desde meados do século XV (Silva <i>et al.</i> , 2020 e referências nele citadas). ....	29
<b>Figura 2.7</b> - Carta epicentral dos Açores no período compreendido entre 1980 e 2023. (CIVISA, 2023). .....	30

<b>Figura 2.8</b> - Localização das erupções vulcânicas históricas no arquipélago dos Açores (Gaspar <i>et al.</i> , 2015b). .....	32
<b>Figura 2.9</b> - Carta hipsométrica do maciço vulcânico do Fogo. Limites do vulcão do Fogo (traçado a preto) segundo Wallenstein (1999). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	34
<b>Figura 2.10</b> - Principais estruturas tectónicas do Vulcão do Fogo (adaptada de Carmo <i>et al.</i> , 2015). Projeção UTM, Zona 26S, Datum WGS84. ....	36
<b>Figura 2.11</b> - Localização das manifestações de vulcanismo secundário do flanco norte do Vulcão do Fogo. Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	44
<b>Figura 2.12</b> - Carta de ocupação do solo (2018), para a zona central da ilha de São Miguel com destaque para a área de estudo (quadrado vermelho) (adaptada do Portal do Governo dos Açores, 2023). ....	47
<b>Figura 3.1</b> - Localização dos pontos de amostragem do fluxo de CO <sub>2</sub> e temperatura no solo no flanco sul do Vulcão do Fogo. Cada área considerada encontra-se identificada pela respetiva letra e numeração. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	54
<b>Figura 3.2</b> - Localização dos pontos de controlo na freguesia de Ribeira Seca e sinalização dos locais de acesso condicionado para a medição dos fluxos de CO <sub>2</sub> . Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	56
<b>Figura 3.3</b> - Locais da recolha das amostras de gás para análise isotópica de carbono em três áreas distintas. Legenda: B1) Ribeira Chã; C3) Norte de Água de Alto; C4) Praia da Pedreira. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	60
<b>Figura 3.4</b> - Localização dos pontos de amostragem da concentração de <sup>222</sup> Rn e temperatura no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	63
<b>Figura 3.5</b> - Procedimentos a seguir na aplicação da simulação sequencial Gaussiana (adaptado de Viveiros, 2010 e referências nele citadas). ....	72
<b>Figura 4.1</b> - Distribuição dos valores de fluxo CO <sub>2</sub> no solo (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	76
<b>Figura 4.2</b> - Distribuição dos valores de fluxo CO <sub>2</sub> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) na Praia da Pedreira e zonas envolventes. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	77
<b>Figura 4.3</b> - Variação do fluxo de CO <sub>2</sub> nos pontos de controle identificados com as referências “1” (círculos pretos) e “2” (círculos vermelhos).....	78
<b>Figura 4.4</b> - Localização das 24 amostragens e respetivos valores isotópicos do carbono dos efluxos de CO <sub>2</sub> (‰). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	79
<b>Figura 4.5</b> - Distribuição dos valores de temperatura no solo (°C) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	82

- Figura 4.6** - Distribuição dos valores de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .... 84
- Figura 4.7** - Distribuição dos valores de temperatura no solo ( $^{\circ}\text{C}$ ) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .... 85
- Figura 5.1** - Gráfico de probabilidade acumulada do fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. O valor de  $\sim 32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  refere-se ao percentil 95 da população "A". .... 89
- Figura 5.2** - Diagrama com as composições isotópicas do carbono ( $^{13}\text{C}$ ) associadas a diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ . Os valores isotópicos de  $^{13}\text{C}$  tiveram por base para as fumarolas - (Caliro *et al.*, 2015); Ar atmosférico - (Albarède, 2003; Hoefs, 2004); Biogénico - (Farquhar *et al.*, 1989; Albarède, 2003). Legenda: As linhas assinaladas a verde apontam a tendência entre os valores atmosféricos e os valores isotópicos considerados para as plantas C4 e C3; a linha vermelha representa a tendência entre o ar atmosférico e o valor isotópico médio das fumarolas do Vulcão do Fogo..... 92
- Figura 5.3** - Diagrama representativo dos efluxos do  $\text{CO}_2$  ( $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) e da composição isotópica do carbono presente nos respetivos efluxos de  $\text{CO}_2$  (‰). As linhas representam os valores teóricos modelados considerando fontes leves e pesadas para o  $\text{CO}_2$  com diferentes efluxos. .... 94
- Figura 5.4** - Histograma dos valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  registados na Praia da Pedreira. A linha vermelha representa a distribuição normal teórica dos dados. .... 96
- Figura 5.5** - Variograma obtido (pontos azuis) e modelado (linha laranja) do fluxo de  $\text{CO}_2$  (normal score) para a Praia da Pedreira. .... 97
- Figura 5.6** - Distribuição espacial do fluxo de  $\text{CO}_2$  na Praia da Pedreira (C4) recorrendo à simulação sequencial Gaussiana (cartografia do tipo-E). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84..... 98
- Figura 5.7** - Distribuição espacial do fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo nas restantes áreas da vertente sul do Vulcão do Fogo (método de interpolação IDW, tamanho de célula = 1 m, n.º de pontos vizinhos = 6) e na Praia da Pedreira (cartografia do tipo-E, sGs). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84..... 99
- Figura 5.8** - Distribuição espacial do fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo na vertente sul do Vulcão do Fogo (tamanho de célula = 1 m) e localização das principais zonas consideradas acima do ruído de fundo para a emissão de  $\text{CO}_2$  assinaladas pelos retângulos amarelos. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84..... 100
- Figura 5.9** - Locais de amostragem da composição isotópica de carbono na área B1 sobre o fluxo de  $\text{CO}_2$  cartografado junto à freguesia de Ribeira Chã (método de interpolação IDW, tamanho de célula = 1 m). Legenda: N.V. (Não Válido "outlier"). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84..... 102
- Figura 5.10** - Locais de amostragem da composição isotópica de carbono na área C3 sobre o fluxo de  $\text{CO}_2$  cartografado a norte da freguesia de Água de Alto (método de interpolação IDW, tamanho de célula = 1 m). Legenda: S.D. (Sem Dados), N.V. (Não Valido "outlier"). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .... 104
- Figura 5.11** - Locais de amostragem da composição isotópica de carbono na área C4 sobre o fluxo de  $\text{CO}_2$  cartografado na Praia da Pedreira (tamanho de célula = 1 m). Legenda: N.V. (Não Valido "outlier").

Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .....	105
<b>Figura 5.12</b> - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo traçado na área A4. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado mais forte representa a localização da estrutura tectónica, a linha preta tracejada mais fina o limite do domo, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	106
<b>Figura 5.13</b> - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo traçado na área C1. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	107
<b>Figura 5.14</b> - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo traçado na área C3. a) Legenda: o hexágono amarelo representa uma estação de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	108
<b>Figura 5.15</b> - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo traçado na área C4. a) Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado representa a localização da estrutura tectónica, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .....	109
<b>Figura 5.16</b> - Gráfico de probabilidade acumulada da temperatura no solo. O valor de ~ 25 °C refere-se ao percentil 95 da população “A”. ....	110
<b>Figura 5.17</b> - Distribuição espacial da temperatura do solo na área de estudo (método de interpolação: IDW, tamanho de célula = 1 m) (n.º de pontos vizinhos = 6). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	113
<b>Figura 5.18</b> - Gráfico de probabilidade acumulada da concentração de <sup>222</sup> Rn no solo. O valor de ~ 8000 Bq m <sup>-3</sup> refere-se ao percentil 95 da população “A”. ....	116
<b>Figura 5.19</b> - Variabilidade espacial da concentração de <sup>222</sup> Rn no solo ao longo dos perfis considerados. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .....	118
<b>Figura 5.20</b> - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de <sup>222</sup> Rn no solo traçado na área A4'. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado mais forte representa a localização da estrutura tectónica, a linha preta tracejada mais fina o limite do domo, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de <sup>222</sup> Rn no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....	119
<b>Figura 5.21</b> - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de <sup>222</sup> Rn no solo traçado na área C1'. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado	

representam a localização das estruturas tectónicas, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84..... 120

**Figura 5.22** - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo traçado na área C3'. a) Legenda: o hexágono amarelo representa uma estação de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, a linha a verde escuro representa o prolongamento do lineamento mais a este, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .... 121

**Figura 5.23** - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo traçado na área C4'. a) Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado representa a localização da estrutura tectónica, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .... 122

**Figura 5.24** - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e c) fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado forte representa a localização da estrutura tectónica, a linha a preto tracejado fino representa o limite do domo, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo  $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$  respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84..... 126

**Figura 5.25** - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e c) fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, as linhas a verde escuro representam o prolongamento do lineamento mais á esquerda, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo  $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$  respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84..... 127

**Figura 5.26** - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e c) fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. a) Legenda: o hexágono amarelo representa uma estação de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, as linhas a verde escuro representam o prolongamento do lineamento mais a este, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo  $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$  respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. .... 129

**Figura 5.27** - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e c) fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. a) Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado representa a localização da estrutura tectónica, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo  $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$  respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84 ..... 130

- Figura 5.28** - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e c) fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo  $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$  respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....131
- Figura 5.29** - Localização das zonas com presença de desgaseificação submarina bem como, a distribuição espacial do fluxo de  $\text{CO}_2$  na Praia da Pedreira e restante área envolvente (tamanho de célula = 1 m). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.....132
- Figura 5.30** - Diagrama triangular de conteúdos relativos de  $\text{N}_2$ , Ar e He de fumarolas subaéreas da ilha de São Miguel e emissões submarinas de São Miguel e ilha do Faial. Legenda: Air (ar), ASW (air saturated water - água saturada em vapor). ....135
- Figura 5.31** - Localização das zonas com presença de desgaseificação submarina bem como, a distribuição espacial do fluxo de  $\text{CO}_2$  na Praia da Pedreira e restante área envolvente (tamanho de célula = 1 m). Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013) e as linhas a preto tracejado possíveis prolongamentos destas mesmas estruturas tectónicas. (Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84. ....136

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> - Concentração de urânio em rochas magmáticas (modificado de Silva, 2013).....	13
<b>Tabela 4.1</b> - Estatística descritiva do fluxo de CO <sub>2</sub> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) e restantes variáveis determinadas ao longo da campanha de amostragem. ....	75
<b>Tabela 4.2</b> - Fluxo de CO <sub>2</sub> no solo e valores dos δ <sup>13</sup> C associados ao CO <sub>2</sub> . Os valores em destaque nas caixas a negrito assinalam os fluxos de CO <sub>2</sub> considerados elevados com composições isotópicas mais leves. Legenda: P.C. - Ponto de controlo; S.D. - Sem dados (a análise isotópica não foi possível devido à perda de gás); N.V. - Não válido (valor isotópico calculado considerado “outlier”); S.V. - Sem vegetação. Ref. - Referência; Conc. - Concentração; Temp. - Temperatura.....	80
<b>Tabela 4.3</b> - Estatística descritiva da concentração de <sup>222</sup> Rn no solo (Bq m <sup>-3</sup> ) e restantes variáveis determinadas ao longo da campanha de amostragem. ....	83
<b>Tabela 4.4</b> - Composição química (%) das duas amostras de gás associadas à emissão submarina do “Mar Morto”, nas imediações da Ponta do Rossio Branco. Legenda: A.L.D. - Abaixo do Limite de Detecção. Ref. - Referência, Temp. - Temperatura. ....	86
<b>Tabela 4.5</b> - Razões geoquímicas associadas à emissão submarina do “Mar Morto” e ao ar atmosférico. ....	87
<b>Tabela 5.1</b> - Estatística das populações identificadas nos dados de fluxo de CO <sub>2</sub> no solo tendo em consideração o método GSA e o intervalo de confiança de 90 % da média. ....	90
<b>Tabela 5.2</b> - Estatística da população identificada nos dados de temperatura no solo e o intervalo de confiança de 90 % da média. ....	111
<b>Tabela 5.3</b> - Estatística das populações identificadas nos dados de concentração de <sup>222</sup> Rn no solo e o intervalo de confiança de 90 % da média.....	116
<b>Tabela 5.4</b> - Concentração de <sup>222</sup> Rn no solo por área amostrada com o respetivo fluxo de CO <sub>2</sub> reportado de acordo com o ponto mais próximo. Os valores em destaque nas caixas a negrito assinalam as zonas com existência de correlação entre as duas variáveis. Legenda: S.D. - Sem dados. ....	124
<b>Tabela 5.5</b> - Composição química (%) e respetiva razão geoquímica associada a outras emissões submarinas e subaéreas (fumarolas) bem como as do corrente trabalho. Legenda: A.L.D. - Abaixo do Limite de Detecção; N.D. - Não Detetado; S.I. - Sem Informação; (a) - as limitações da técnica não permitiram separar o Ar e o O <sub>2</sub> .....	133

## ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

<b>Fotografia 3.1</b> - Medição do fluxo de CO <sub>2</sub> através da A) estação portátil WS1018 equipada com B) câmara de acumulação numa das áreas de estudo.....	50
<b>Fotografia 3.2</b> - A) Termómetro Rotronic T51 e B) GPSMAP® 86s utilizados na medição da temperatura do ar e do solo e georreferenciação dos pontos de amostragem, respetivamente.....	52
<b>Fotografia 3.3</b> - Medição simultânea do fluxo de CO <sub>2</sub> no solo e amostragem de gás para análise isotópica posterior pela metodologia desenvolvida por Chiodini <i>et al.</i> (2008). Utilização da estação portátil equipada com câmara de acumulação, onde é possível observar a A) válvula de abertura e fecho e a B) seringa para a recolha de gás ao longo da tubagem de transporte de gás de retorno do sensor de infravermelhos para a câmara de acumulação. ....	57
<b>Fotografia 3.4</b> - Determinação isotópica de carbono no Observatório Vesuviano, do Instituto Nacional de Geofísica e Vulcanologia através do espectrómetro de massa de fluxo contínuo associado a um cromatógrafo (Agilent Technologies 6890N).....	59
<b>Fotografia 3.5</b> - Procedimento aplicado na medição da concentração de <sup>222</sup> Rn do solo na área de estudo. Legenda: A) equipamento RAD7; B) sonda de ferro; C) unidade de secagem. ....	62
<b>Fotografia 3.6</b> - Desgaseificação submarina em fundo arenoso localizada a uma profundidade de aproximadamente 11 metros na área envolvente à Praia da Pedreira (Mar Morto).....	65
<b>Fotografia 3.7</b> - Equipamento GPSMAP® 722xs Plus após duas passagens sobre uma área com presença de desgaseificação submarina no Mar Morto, onde é possível observar as bolhas de gás a subir à superfície (A). A mancha a vermelho (B) representa o fundo marinho e a imagem com fundo branco (C) mais à direita a posição da embarcação relativamente à localização das emissões previamente georreferenciadas. ....	66
<b>Fotografia 3.8</b> - Recolha de gás nas emissões submarinas localizadas a sul de Água de Alto (Mar Morto). Legenda: a) ampola de amostragem; b) tubagem maleável; c) funil; d) pesos de chumbo. ..	67
<b>Fotografia 3.9</b> - Termómetro de mercúrio utilizado na medição da temperatura do solo marinho a cerca de 10 cm de profundidade. ....	68

## AGRADECIMENTOS

A realização do presente trabalho só foi possível com a ajuda, colaboração e apoio de várias pessoas e entidades, pelo que, gostaria de expressar o meu mais profundo agradecimento a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a sua execução, nomeadamente:

À Doutora Fátima Viveiros, Orientadora Científica, pela amizade, orientação dedicada, sabedoria compartilhada e apoio inestimável ao longo desta jornada. Sem a sua contribuição valiosa e encorajadora, este trabalho não teria sido possível.

À Doutora Catarina Silva, Orientadora Científica, que comigo trabalhou ao longo desta tese, pelo incansável apoio, amizade, ensinamentos, conselhos e revisões, bem como por toda a dedicação e tempo dispensado.

Ao Doutor Stefano Caliro, Orientador Científico, um agradecimento muito especial pela sua ajuda na determinação da composição isotópica do carbono, assim como pela disponibilidade ao longo deste trabalho.

Ao Doutor Giovanni Chiodini um agradecimento muito especial pela sua ajuda, disponibilidade e conselhos fornecidos ao longo deste trabalho, nomeadamente no que diz respeito à amostragem de gases submarina.

À Mestre Lucia Moreno, pela realização das análises da composição química das amostras submarinas, assim como pelo esclarecimento de dúvidas sobre os procedimentos analíticos.

À Doutora Rita Carmo, pelos esclarecimentos efetuados sobre a tectónica do Vulcão do Fogo.

À Universidade dos Açores e ao Departamento de Geociências da Faculdade de Ciências e Tecnologia pelas condições fornecidas que permitiram desenvolver este trabalho. Um agradecimento em particular a todos os professores da Licenciatura em Proteção Civil e

Gestão de Riscos e do Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos que me acompanharam no percurso da minha vida académica.

Ao Instituto de Investigação em Vulcanologia e Riscos Geológicos da Universidade dos Açores pelo apoio na execução da tese, nomeadamente ao possibilitar a utilização de instrumentação científica, sem a qual a presente tese não seria possível.

Ao Centro de Informação e Vigilância Sismovulcânica dos Açores (CIVISA), que me forneceu os dados epicentrais dos Açores no período compreendido entre 1980 e 2023.

À Câmara Municipal de Vila Franca do Campo, por me proporcionar o tempo e os recursos necessários para concluir a minha tese.

Ao Mestre João Medeiros, colega de profissão e amigo, um agradecimento muito especial pelo incansável apoio, cedência de informação georreferenciada do respetivo concelho e total disponibilidade.

Ao Inspetor Coordenador dos Bombeiros dos Açores, Ruben Couto, pelos seus ensinamentos e conselhos para a realização da amostragem submarina.

À Luciana Ferreira, amiga e companheira de mestrado, um agradecimento especial, pela troca de ideias e apoio mútuo ao longo deste processo.

À minha mãe, Maria José, pelo seu apoio incondicional ao longo desta jornada. O seu amor, encorajamento e compreensão foram fundamentais para eu alcançar este marco importante na minha vida académica.

À minha namorada, Lídia, não só pela sua incrível paciência e amor durante todo este período de mestrado, mas também pela sua valiosa ajuda no trabalho de campo. O seu apoio inabalável, entusiasmo e disposição foram fundamentais para a minha perseverança e sucesso. Com todo o meu carinho e admiração, agradeço por estar sempre ao meu lado, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Aos meus colegas e amigos bombeiros, Casimiro e Francisco Matos pelo apoio na embarcação “Zappa” durante a localização das emissões submarinas e, aos meus amigos, Bruno Brandão e Maria Brandão pelo apoio no dia da amostragem submarina.

A todas as pessoas, do concelho de Lagoa e de Vila Franca do Campo, que me deram permissão para entrar nos seus terrenos, durante os trabalhos de campo.

A todos aos que de uma forma ou de outra, tornaram esta jornada possível.

A presente dissertação foi ainda apoiada pelo projeto de investigação MAGAT (financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, Ref. CIRCNA/OCT/0016/2019).

## RESUMO

Durante as erupções vulcânicas são libertadas normalmente grandes quantidades de voláteis para a atmosfera, contudo, mesmo durante os períodos de dormência, os vulcões podem emitir gases quer de modo visível (*e.g.*, fumarolas), quer de forma impercetível, através da denominada desgaseificação difusa. A desgaseificação difusa através dos solos ocorre, normalmente, associada à presença de zonas mais permeáveis (*e.g.*, falhas), sendo o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o radão (<sup>222</sup>Rn) os principais gases emitidos.

Presentemente, o vulcanismo secundário do Vulcão do Fogo (ilha de São Miguel), concentra-se sobretudo no seu flanco norte, sendo caracterizado pela presença de três campos fumarólicos principais (Caldeira Velha, Caldeiras da Ribeira Grande e Pico Vermelho), de nascentes termais e de água fria gasocarbónica, e de áreas de desgaseificação difusa de CO<sub>2</sub> (Pico Vermelho, Ribeira Seca e Caldeiras da Ribeira Grande). As emissões submarinas na zona da Ladeira da Velha, junto ao Porto Formoso, também estão associadas ao flanco norte do vulcão.

A realização da cartografia de desgaseificação difusa no flanco sul do Vulcão do Fogo foi efetuada entre novembro de 2022 e dezembro de 2023. Os valores de fluxo de CO<sub>2</sub>, medidos com recurso ao método da câmara de acumulação, oscilaram entre 0,9 e 1060,5 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> nas 953 medições realizadas. A aplicação da análise estatística gráfica (GSA) aos dados permitiu reconhecer a presença de duas populações, e permitiu também determinar um ruído de fundo de aproximadamente 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

A discriminação de diferentes origens para o CO<sub>2</sub> emitido foi complementada com o recurso à análise da composição isotópica do <sup>13</sup>C de 24 amostras de gás (efluxo, δ<sup>13</sup>C<sub>CO2</sub>). Os valores de δ<sup>13</sup>C<sub>CO2</sub> variaram entre -32,46 ‰ e -6,35 ‰ *vs. PDB (Pee Dee Belemnite)*, confirmando a existência de origens biogénica e vulcânica/hidrotermal para os fluxos de CO<sub>2</sub> medidos nas diferentes áreas amostradas. Esta análise permitiu observar variações na composição isotópica do <sup>13</sup>C dos fluxos biogénicos, que poderão estar eventualmente associadas à distinta

tipologia de plantas (C3 ou C4), para além de associar alguns fluxos de CO<sub>2</sub> mais elevados (> 50 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) a uma origem biogénica, o que não teria sido detetado apenas com a GSA. Assim, identificaram-se cinco zonas com valores de fluxo de CO<sub>2</sub> acima do ruído de fundo definido (~ 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Destas, apenas para a Praia da Pedreira a análise isotópica permitiu confirmar a anomalia detetada como indubitavelmente associada a uma origem profunda, e foi possível correlacioná-la com as estruturas tectónicas de direção geral N-S cartografadas previamente na zona.

A análise espacial dos dados de fluxo de CO<sub>2</sub> foi efetuada através quer da simulação sequencial Gaussiana (sGs) para a Praia da Pedreira, quer do método de interpolação determinístico IDW (*Inverse Distance Weight*) para as restantes áreas. O fluxo total de CO<sub>2</sub> emitido pela Praia da Pedreira (área de ~ 4350 m<sup>2</sup>) foi de 0,23 t d<sup>-1</sup>, equivalente a uma taxa de emissão de 53 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Considerando o valor de limite biogénico de 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, a emissão hidrotermal na Praia da Pedreira foi estimada em 0,079 t d<sup>-1</sup> (cerca de 34 % da emissão total), correspondendo a uma área de cerca de 1437 m<sup>2</sup> (~ 55 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). O fluxo total estimado no presente estudo para o flanco sul do Vulcão do Fogo (área ~ 700000 m<sup>2</sup>), incluindo a Praia da Pedreira (0,23 t d<sup>-1</sup>) e restantes áreas (11,5 t d<sup>-1</sup>), foi de aproximadamente 11,7 t d<sup>-1</sup> (~ 18 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

Os valores de concentração de <sup>222</sup>Rn no solo oscilaram entre 1775 e 51350 Bq m<sup>-3</sup> nas 27 medições efetuadas ao longo de perfis perpendiculares a algumas estruturas tectónicas previamente identificadas na área de estudo. A aplicação da análise estatística gráfica (GSA) aos dados log-transformados permitiu identificar um valor de ruído de fundo de 8000 Bq m<sup>-3</sup> e reconhecer a presença de duas populações, indiciando a presença de diferentes tipos de transporte para o <sup>222</sup>Rn e/ou de permeabilidades distintas. A população com valores de concentração de <sup>222</sup>Rn no solo mais baixos foi associada à libertação deste gás de rochas e/ou do solo essencialmente por difusão. A população com valores mais elevados foi relacionada com o provável transporte deste gás por advecção, associado à presença de zonas de maior permeabilidade como, por exemplo, estruturas tectónicas.

A temperatura do solo a cerca de 15 cm de profundidade foi medida concomitantemente com as campanhas de desgaseificação de CO<sub>2</sub> e de <sup>222</sup>Rn. Os valores de temperatura no solo nos 980 pontos amostrados variaram entre os 10 °C e os 37,5 °C. A temperatura do ar, por sua vez, oscilou entre os 12, 8 °C e os 33 °C. A seleção de um valor de temperatura do solo que permita identificar eventuais anomalias térmicas revelou-se desafiante, uma vez que, as campanhas de amostragem foram realizadas a diferentes cotas, em diferentes épocas do ano (verão e inverno), e em zonas com exposição solar e cobertura vegetal distintas. Assim, não foi possível identificar de forma clara a presença de anomalias térmicas em nenhuma das áreas amostradas.

Este trabalho permitiu, ainda, a identificação de quatro áreas com emissões submarinas localizadas no chamado “Mar Morto”, na Ponto do Rossio Branco em Água de Alto, e a caracterização, pela primeira vez, da composição química de uma destas emissões. No que se refere à composição dos gases emitidos, o CO<sub>2</sub> é o gás dominante (> 98,5 %) e os restantes gases detetados foram o Ar, o O<sub>2</sub>, o N<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub> e o He. A localização destas emissões foi correlacionada com as áreas de desgaseificação difusa subaéreas identificadas na Praia da Pedreira, bem como com as falhas normais de orientação geral N-S previamente cartografadas.

A realização deste trabalho permitiu reconhecer a presença de fenómenos de desgaseificação no flanco sul do Vulcão do Fogo, e associá-los a algumas das possíveis estruturas tectónicas previamente cartografadas. A identificação e caracterização das áreas subaéreas com emissões gasosas permanentes de CO<sub>2</sub> e de <sup>222</sup>Rn do solo, bem como das emissões submarinas, são fundamentais para a monitorização sismovulcânica deste vulcão ativo, assim como para a cartografia de riscos geológicos.

Palavras-chave: Vulcão do Fogo; gases vulcânicos; desgaseificação difusa; dióxido de carbono; radão; isótopos de carbono.

## ABSTRACT

During volcanic eruptions, large quantities of volatiles are normally released into the atmosphere. However, even during quiescent periods, volcanoes can emit gases either visibly (*e.g.*, fumaroles) or imperceptibly, through the so-known diffuse degassing. Soil diffuse degassing is usually associated with permeable zones (*e.g.*, faults), being carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and radon (<sup>222</sup>Rn) the main gases emitted.

Nowadays, the secondary manifestations of volcanism at Fogo Volcano (São Miguel Island) are mainly concentrated on its northern flank, and comprise three main fumarolic fields (Caldeira Velha, Caldeiras da Ribeira Grande, and Pico Vermelho), thermal and cold CO<sub>2</sub>-rich springs, as well as CO<sub>2</sub> diffuse degassing areas (Pico Vermelho, Ribeira Seca and Caldeiras da Ribeira Grande sites). Submarine emissions in the Ladeira da Velha area, near Porto Formoso, are also associated with the volcano's northern flank.

Diffuse degassing surveys carried out on the southern flank of Fogo Volcano between November 2022 and December 2023 comprised 953 measurements. Soil CO<sub>2</sub> flux values, measured using the accumulation chamber method, ranged between 0.9 and 1060.5 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Based on a Graphical Statistical Approach (GSA) two populations were identified, and a background value of approximately 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> was determined.

The discrimination of different origins for the CO<sub>2</sub> released was complemented with the carbon isotopic composition of 24 soil CO<sub>2</sub> effluxes ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ). The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  values varied between -32.46 ‰ and -6.35 ‰ vs. *PDB (Pee Dee Belemnite)*, confirming the existence of biogenic and volcanic/hydrothermal sources for the soil CO<sub>2</sub> fluxes measured in the different sampled areas. Variations in the carbon isotopic composition associated with biogenic CO<sub>2</sub> fluxes were potentially attributed to the different types of plants (C3 or C4). Carbon isotopes also showed a biogenic origin for high soil CO<sub>2</sub> fluxes (> 50 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), which would not have been detected using only the GSA. Five zones were identified with soil CO<sub>2</sub> flux values above

the background ( $\sim 32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Of these, only for the Praia da Pedreira (Pedreira Beach), a deep-seated origin for the  $\text{CO}_2$  was undoubtedly attributed. This anomaly was correlated with the tectonic structures with a general N-S direction previously mapped in the area.

Spatial analysis of the  $\text{CO}_2$  flux data was carried out using both sequential Gaussian simulation (sGs), for Praia da Pedreira, and the deterministic interpolation IDW (*Inverse Distance Weight*) for the other areas. The total  $\text{CO}_2$  flux emitted by Praia da Pedreira (area  $\sim 4350 \text{ m}^2$ ) was  $0.23 \text{ t d}^{-1}$ , equivalent to an emission rate of  $53 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Considering the biogenic threshold of  $32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , the hydrothermal emission at Praia da Pedreira was estimated as  $0.079 \text{ t d}^{-1}$  (around 34 % of the total emission), corresponding to an area of around  $1437 \text{ m}^2$  ( $\sim 55 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). The total  $\text{CO}_2$  output estimated in this study for the southern flank of Fogo Volcano (area  $\sim 700000 \text{ m}^2$ ), including Praia da Pedreira ( $0.23 \text{ t d}^{-1}$ ) and the remaining areas ( $11.5 \text{ t d}^{-1}$ ), was approximately  $11.7 \text{ t d}^{-1}$  ( $\sim 18 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).

Soil  $^{222}\text{Rn}$  concentrations ranged from 1775 to  $51350 \text{ Bq m}^{-3}$  in the 27 measurements taken along profiles perpendicular to some tectonic structures previously identified in the study area. By applying the Graphical Statistical Approach (GSA) to the log-transformed data, it was possible to identify a background value of  $8000 \text{ Bq m}^{-3}$  and recognize the presence of two populations, indicating the presence of different types of transport for  $^{222}\text{Rn}$  and/or different permeabilities. The population with lower soil  $^{222}\text{Rn}$  concentration values was associated with the diffusion of this gas from rocks and/or soils. The population with higher radon concentrations was related to the possible transport of this gas by advection, associated with the presence of zones with greater permeability, such as tectonic structures.

The soil temperature at a depth of around 15 cm was measured at the same time as the  $\text{CO}_2$  and  $^{222}\text{Rn}$  degassing campaigns. Soil temperature values at the 980 sampled points ranged from  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $37.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . On the other hand, the air temperature ranged from  $12.8 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $33 \text{ }^\circ\text{C}$ . Selecting a soil temperature value as threshold for the identification of thermal anomalies was challenging, since the sampling campaigns were carried out at different elevations, at different times of the year (summer and winter), and in areas with different sun exposure and

vegetation cover. It was therefore not possible to identify the presence of thermal anomalies in any of the sampled areas.

This work also identified four areas with submarine gas emissions located in the so-called "Dead Sea", at Ponto do Rossio Branco in Água de Alto parish. Chemical composition of one of these emissions was obtained for the first time. Regarding the composition of the gases emitted, CO<sub>2</sub> is the dominant gas (> 98.5 %) and the other gases detected were Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and He. The location of these emissions was correlated with the areas of diffuse subaerial degassing identified at Praia da Pedreira, as well as with the previously mapped normal faults with a general N-S orientation.

This study allowed to recognize the presence of degassing phenomena on the southern flank of the Fogo Volcano and to associate them with some of the possible tectonic structures previously mapped. The identification and characterization of subaerial areas with permanent soil gas emissions for CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn, as well as submarine emissions, are fundamental for seismovolcanic monitoring of this active volcano, as well as for mapping geological risks.

Keywords: Fogo Volcano; volcanic gases; diffuse degassing; carbon dioxide; radon; carbon isotopes.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. NOTA PRÉVIA

Atualmente existe um grande interesse na comunidade científica pelo estudo dos gases vulcânicos quer pela sua ligação direta aos processos sismovulcânicos, quer pela segurança das comunidades potencialmente expostas a este perigo (*e.g.*, Baubron *et al.*, 2002; Cardellini *et al.*, 2003; Viveiros, 2003, 2010; Giammanco *et al.*, 2005, 2007; Viveiros *et al.*, 2010, 2015, 2023b; Silva, 2013; Silva *et al.*, 2014, 2015a; Tamburello *et al.*, 2018; Bini *et al.*, 2019; Branco *et al.*, 2021; Collignon *et al.*, 2021; Andrade *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023).

Os gases vulcânicos podem ser considerados um potencial perigo nos sistemas vulcânicos quando libertados em concentrações elevadas, não só durante os períodos eruptivos, como também em fases não eruptivas (Chiodini *et al.*, 1998, 2008; Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Fischer e Chiodini, 2015; Viveiros *et al.*, 2015, 2016, 2023a). De facto, durante as erupções vulcânicas as plumas eruptivas e as fumarolas libertam normalmente grandes quantidades de voláteis, contudo, mesmo durante os períodos de dormência, os vulcões emitem também quantidades significativas de gases quer através das manifestações visíveis (fumarolas, nascentes termais e de água gasocarbónica), quer através da desgaseificação difusa do solo (*e.g.*, Allard *et al.*, 1991; Delmelle e Stix, 2000; Chiodini *et al.*, 2008; Viveiros, 2010; Fischer e Chiodini, 2015; Bini *et al.*, 2019; Werner *et al.*, 2019).

As emanações gasosas que ocorrem nas áreas de desgaseificação difusa estão normalmente associadas a estruturas tectónicas e têm como principais gases emitidos o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o radão (<sup>222</sup>Rn), ambos inodoros e incolores (*e.g.*, Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Giammanco *et al.*, 2007; Fischer e Chiodini, 2015; Viveiros *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2023). Qualquer um destes gases é mais denso que o ar em condições de pressão e temperatura ambiente normais, podendo por isso acumular-se em concentrações elevadas em zonas

pouco ventiladas e em depressões (Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Viveiros *et al.*, 2015, 2023a; Werner *et al.*, 2019).

O potencial efeito asfíxiante do CO<sub>2</sub> (Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Viveiros *et al.*, 2015 e referências nele citadas), e a relação estabelecida entre o cancro de pulmão e elevados níveis de <sup>222</sup>Rn (Silva, 2013; Silva *et al.*, 2014 e referências nele citadas) destacam a necessidade de estudar estes gases também em termos do risco para a saúde pública em áreas vulcânicas.

No arquipélago dos Açores, além da presença de vários tipos de emanações gasosas subaéreas como fumarolas, nascentes termais, nascentes de água gasocarbónica e desgaseificação difusa do solo (*e.g.*, Ferreira *et al.*, 2005; Cruz, 2010; Caliro *et al.*, 2015; Viveiros *et al.*, 2010, 2020; Silva *et al.*, 2015a), identificam-se ainda, algumas emanações gasosas submarinas. Na ilha de São Miguel estas emissões estão, essencialmente, associadas aos três vulcões centrais ativos (Caliro *et al.*, 2015; Viveiros *et al.*, 2010, 2023a; Silva *et al.*, 2015b; Moreno *et al.*, 2016; Matias *et al.*, 2024). No caso das emissões submarinas, Moreno *et al.* (2016) caracterizaram as áreas localizadas nas imediações da freguesia dos Mosteiros, localizada no flanco NW do Vulcão das Sete Cidades, assim como no Porto Formoso, no flanco N do Vulcão do Fogo e ainda na Ribeira Quente, no flanco S do Vulcão das Furnas.

No que diz respeito às manifestações hidrotermais no Vulcão do Fogo (ilha de São Miguel), os estudos desenvolvidos previamente mostraram que as principais zonas de desgaseificação se concentram no flanco norte do vulcão (Marcos, 2006; Viveiros *et al.*, 2008a, 2015, 2016, 2023a; Moreno *et al.*, 2016; Andrade *et al.*, 2020, 2023; Pereira *et al.*, 2022; Matias *et al.*, 2024).

Com o presente estudo, pretende-se complementar os estudos de desgaseificação previamente realizados no Vulcão do Fogo (Marcos, 2006; Viveiros *et al.*, 2008a, 2016, 2023a; Moreno *et al.*, 2016; Andrade *et al.*, 2020, 2023; Pereira *et al.*, 2022) e identificar potenciais áreas com emissões gasosas permanentes de CO<sub>2</sub> e de <sup>222</sup>Rn do solo associadas às estruturas tectónicas do flanco S do Vulcão do Fogo. A definição de valores de referência para estas

emissões irá possibilitar estabelecer uma linha de base neste flanco que permitirá distinguir no futuro eventuais sinais de alteração profunda associados a este sistema vulcânico. Fazem parte ainda dos objetivos deste trabalho, a caracterização e correlação das zonas de desgaseificação submarinas com as potenciais áreas de desgaseificação subaéreas e a discriminação da origem dos gases libertados à superfície.

No decorrer deste capítulo será, por isso, apresentada uma abordagem teórica à geoquímica dos gases vulcânicos, com especial ênfase nas áreas de desgaseificação difusa, com o objetivo de introduzir a terminologia utilizada, assim como permitir a compreensão e interpretação dos resultados apresentados.

### 1.2. GASES VULCÂNICOS

Os líquidos magmáticos têm na sua composição diferentes espécies gasosas que se encontram dissolvidas no seu seio ou se exsolvem sob a forma de vesículas aquando da sua evolução e/ou ascensão à superfície (Allard, 1996; Wallace e Anderson, 2000; Wallace *et al.*, 2015). Os voláteis mais abundantes presentes nos líquidos magmáticos são o vapor de água (H<sub>2</sub>O), os compostos de carbono (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) e os compostos de enxofre (S<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS), enquanto os compostos halogéneos (HCl, HF, HBr) e os gases raros (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, He, <sup>222</sup>Rn) são os constituintes menores (Baubron *et al.*, 1991; Delmelle e Stix, 2000; Wallace e Anderson, 2000; Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Giggenbach *et al.*, 2001; Fischer e Chiodini, 2015; Wallace *et al.*, 2015; Werner *et al.*, 2019 e referências nele citadas).

A diferente solubilidade dos constituintes gasosos presentes no magma é um dos fatores que contribui para a composição final dos gases vulcânicos, uma vez que, e segundo a ordem decrescente de solubilidade apresentada, HF > HCl > H<sub>2</sub>O > SO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub> ≥ He > Ar > CO<sub>2</sub>, o CO<sub>2</sub> encontra-se, naturalmente, associado às primeiras fases de exsolução magmática, enquanto

o HCl e o HF tendem a ser libertados nas fases mais tardias da desgaseificação (Allard, 1996; Delmelle e Stix, 2000; Wallace e Anderson, 2000; Fischer e Chiodini, 2015; Wallace *et al.*, 2015). Esta diferença na solubilidade do CO<sub>2</sub> suporta a sua aplicação para a monitorização sismovulcânica em vários sistemas vulcânicos (*e.g.*, Allard *et al.*, 1991; Baubron *et al.*, 1991; Giammanco *et al.*, 1998, 2005, 2006; Carapezza *et al.*, 2003; Chiodini *et al.*, 2007; Pallister e Mcnutt, 2015; Bini *et al.*, 2019).

A composição química e isotópica dos gases vulcânicos é ainda consequência das fontes de onde estes são provenientes e dos processos ocorridos ao longo do seu percurso até à superfície (Fischer e Chiodini, 2015). Podem-se libertar à superfície através de vários tipos de desgaseificação e a medição de fluxos e das proporções relativas de gases e isótopos, podem contribuir para a compreensão dos processos que ocorrem quer em profundidade, quer em níveis mais superficiais (Allard, 1996; Delmelle e Stix, 2000; Fischer e Chiodini, 2015).

### 1.3. TIPOS DE DESGASEIFICAÇÃO

Os gases vulcânicos podem surgir à superfície de diversas formas, sendo que, podem ocorrer de forma focalizada, através de plumas eruptivas e fumarolas, ou de forma difusa, através dos solos, lagos, ou nascentes de água termal e gasocarbónica (Fig. 1.1).

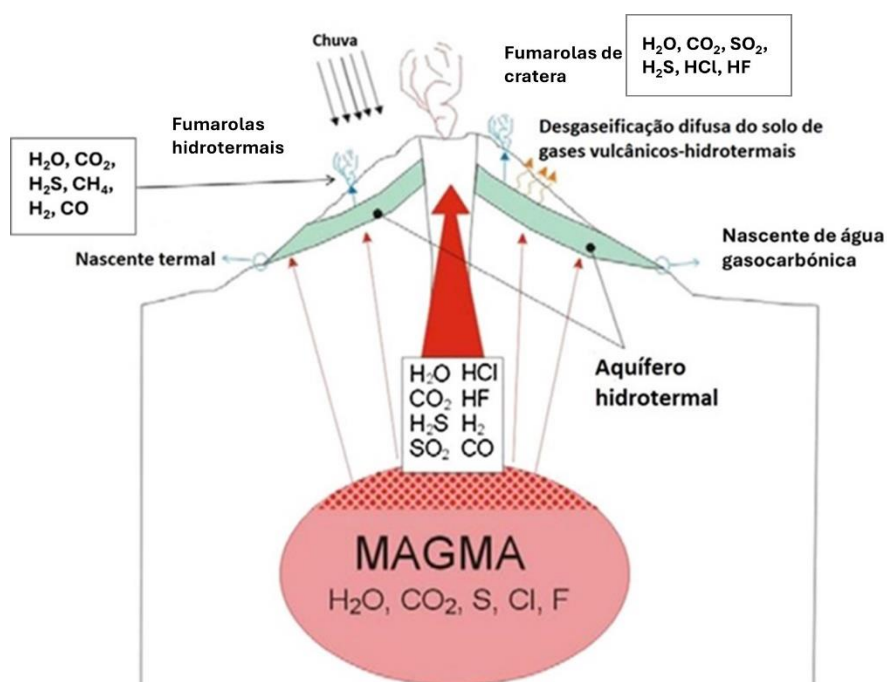


Figura 1.1 - Diferentes tipos de desgaseificação associados a um sistema vulcânico-hidrotermal (adaptado de Fischer e Chiodini, 2015).

No presente capítulo far-se-á uma breve caracterização dos tipos de fumarolas e das áreas de desgaseificação difusa por constituírem o foco do presente estudo.

### 1.3.1. Desgaseificação focalizada

Na forma focalizada distinguem-se as fumarolas de alta temperatura (temperaturas > 300 °C) caracterizadas pela emissão de H<sub>2</sub>O e gases de natureza ácida como o SO<sub>2</sub>, HCl e HF, e as fumarolas de baixa temperatura (aproximadamente 100 °C), caracterizadas pela emissão de H<sub>2</sub>O e por serem enriquecidas em CO<sub>2</sub>, terem pouco ou nenhum HCl e apresentarem uma baixa razão SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (Allard, 1996; Delmelle e Stix, 2000; Stix e Gaonac`H, 2000; Fischer e Chiodini, 2015). Estas últimas, designadas de fumarolas hidrotermais, estão geralmente relacionadas com a presença de um sistema hidrotermal e o metano (CH<sub>4</sub>) aparece frequentemente nestas emissões (Delmelle e Stix, 2000). As fumarolas encontradas

presentemente no arquipélago dos Açores são classificadas como hidrotermais e com temperaturas máximas inferiores a 100 °C (Caliro *et al.*, 2005; Pereira *et al.*, 2022; Matias *et al.*, 2024).

### 1.3.2. Desgaseificação difusa

No caso da desgaseificação difusa, as emissões presentes, ocorrem de forma contínua e impercetível através da superfície dos aparelhos vulcânicos (Allard *et al.*, 1991; Chiodini *et al.*, 1998; Delmelle e Stix, 2000; Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Fischer e Chiodini, 2015).

As áreas de desgaseificação difusa estão associadas não só a zonas com vulcanismo ativo, mas também podem ocorrer em zonas não ativas. A desgaseificação de origem profunda que acontece nas zonas de desgaseificação difusa não ocorre de uma forma uniforme ao longo de toda a superfície do edifício vulcânico, mas sim de forma restrita em determinadas zonas, sobretudo, ao longo de falhas ativas. Este tipo de emissão nem sempre está associada a zonas com atividade hidrotermal, mas também ocorre em áreas sem anomalias térmicas (Allard *et al.*, 1991; Giammanco *et al.*, 1998; Viveiros, 2010; Fischer e Chiodini, 2015; Viveiros *et al.*, 2015). Existe, contudo, uma boa correspondência entre as áreas com valores elevados de fluxo superficial de CO<sub>2</sub> e as áreas com presença de reservatórios geotérmicos subjacentes (Chiodini *et al.*, 1998; Fischer e Chiodini, 2015).

As zonas de anomalia estão normalmente associadas à presença de estruturas tectónicas ou fraturas, pois estas constituem áreas permeáveis que permitem o escape dos gases desde a profundidade até à superfície (Giammanco *et al.*, 1998, 1999, 2006; Allard *et al.*, 1991; Delmelle e Stix, 2000; Stix e Gaonac`H, 2000; Baubron *et al.*, 2002; Tamburello *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2023). A forma e a extensão das anomalias dependem das características morfológicas, geológicas e estruturais das áreas (Chiodini *et al.*, 2008). A desgaseificação difusa que ocorre nestas áreas é normalmente caracterizada por baixas temperaturas e presença de gases não ácidos de baixa solubilidade, dos quais se destacam o CO<sub>2</sub>, como

elemento dominante, tal como referido previamente, o He e o  $^{222}\text{Rn}$  (Allard *et al.*, 1991; Delmelle e Stix, 2000; Stix e Gaonac`H, 2000; Baubron *et al.*, 2002).

Nos Açores são hoje reconhecidas várias áreas de desgaseificação difusa associadas a estruturas tectónicas. Trabalhos como os desenvolvidos por Faria (2002), Faria *et al.* (2003), Marcos *et al.* (2003), Sousa (2003), Marcos (2006), Viveiros (2010), Viveiros *et al.* (2010, 2015, 2020, 2023a), Silva (2013), Silva *et al.* (2015a), Andrade *et al.* (2016, 2019), entre outros, foram fundamentais na identificação e caracterização destas zonas anómalas de desgaseificação, demonstrando uma clara ligação entre estas anomalias e os principais sistemas tectónicos e vulcânicos do arquipélago.

### **1.3.2.1. Mecanismos de transporte**

Através dos dois mecanismos considerados para o transporte dos gases vulcânicos propostos por alguns autores, respetivamente, a advecção e a difusão, os gases podem percolar através dos solos ou encontrar-se dissolvidos em águas de nascentes termais e de águas frias gasocarbónicas, causando anomalias superficiais (Carapezza, 1996; Chiodini *et al.*, 1998).

A difusão corresponde à forma pela qual as partículas são mobilizadas num meio estático através de um gradiente de concentração, expressa pela equação da primeira lei de Fick's (1):

$$(1) \phi_d = -vD(dC/d\lambda)$$

onde  $\phi_d$  representa a velocidade de difusão;  $v$  o coeficiente de porosidade do solo;  $D$  o coeficiente de difusão;  $dC/d\lambda$  o gradiente de concentração no sentido de  $\lambda$ . O sinal negativo indica que as partículas se deslocam do ponto com maior concentração para o de menor concentração (Carapezza, 1996; Chiodini *et al.*, 1998).

Por sua vez, a advecção corresponde à forma pela qual as partículas são transportadas em resultado de um gradiente de pressão, traduzida pela equação da lei de Darcy (2):

$$(2) \phi_a = (K/\mu) (dP/d\lambda)$$

onde  $\phi_a$  representa a velocidade do fluido;  $k$  o coeficiente de permeabilidade;  $\mu$  a viscosidade do gás;  $dP/d\lambda$  o gradiente de pressão no sentido de  $\lambda$  (Carapezza, 1996; Chiodini *et al.*, 1998).

No entanto, considera-se que ambos os mecanismos atuam em conjunto no transporte de gases, pelo que, o fluxo total é igual ao somatório de ambas as leis anteriores, sendo expresso pela equação (3) (Carapezza, 1996; Chiodini *et al.*, 1998):

$$(3) \phi = -v D (dC/d\lambda) + (K/\mu) (dP/d\lambda)$$

#### 1.3.2.2. Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

O CO<sub>2</sub> é um gás incolor, inodoro e mais denso do que ar (*e.g.*, Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015), sendo um dos voláteis mais abundante no líquido magmático e emitido em áreas vulcânicas (Delmelle e Stix, 2000; Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Giggenbach *et al.*, 2001; Wallace *et al.*, 2015). A sua baixa solubilidade torna-o um dos primeiros gases a ser exsolvido do magma e a chegar à superfície (Allard, 1996; Carapezza, 1996; Wallace *et al.*, 2015). O aumento da emissão deste gás em regiões vulcanicamente ativas pode sugerir uma possível ascensão magmática e/ou a liberação de gases provenientes de magma em profundidade (*e.g.*, Carn, 2015).

Em áreas de desgaseificação difusa este gás pode ser medido através de procedimentos dinâmicos ou estáticos quer pela medição da sua concentração no solo, quer pela determinação do seu fluxo. O fluxo de CO<sub>2</sub> pode ser estimado através de métodos indiretos, em que a abordagem se baseia na determinação da concentração de CO<sub>2</sub> a diferentes profundidades, obtendo-se a partir dos diferentes valores o fluxo de CO<sub>2</sub> (Gurrieri e Valenza,

1988). Os métodos diretos pressupõem a medição do gás no interior de uma câmara invertida com um volume conhecido (Chiodini *et al.*, 1998).

O CO<sub>2</sub> é um dos principais constituintes da atmosfera dos solos (Luo e Zhou, 2006) e o CO<sub>2</sub> libertado em áreas vulcânicas pode ter diferentes origens, nomeadamente, ser proveniente (1) da desgaseificação que ocorre a partir do manto, (2) do metamorfismo e da dissolução de rochas carbonatadas existentes na crosta, (3) da oxidação de material orgânico e/ou ser resultado (4) da respiração de plantas ou micro-organismos (*e.g.*, Toutain *et al.*, 2002; Luo e Zhou, 2006; Chiodini *et al.*, 2008). Dependendo da sua origem, os isótopos de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) apresentam diferentes valores, tal como se pode observar na figura 1.2. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  associados a uma origem mantélica variam entre -8 e -4 ‰ vs. PDB (*Pee Dee Belemnite*) (Javoy *et al.*, 1986; Albarède, 2003; Hoefs, 2004). Valores com origem biogénica apresentam composição mais leve, variando entre uma média de -28 ‰ para plantas do tipo C3 a -13 ‰ para o tipo de plantas C4 (Fig. 1.3) (Farquhar *et al.*, 1989; Cheng, 1996; Albarède, 2003). Esta diferença resulta do modo de fixação do CO<sub>2</sub> durante a realização da fotossíntese por parte de cada tipologia de planta (Albarède, 2003; Hoefs, 2004). Durante a primeira etapa de fixação do carbono, as plantas C3 produzem um composto de três carbonos e as plantas C4 um composto de quatro. As C3 são dominantes em número de espécies e preferem ambientes mais frios e húmidos, enquanto as C4, menos abundantes, essencialmente gramíneas, como a cana-de-açúcar e o milho, preferem condições mais quentes e secas (Farquhar, 1989; Albarède, 2003; Vernooij *et al.*, 2021; Kirkels *et al.*, 2022).

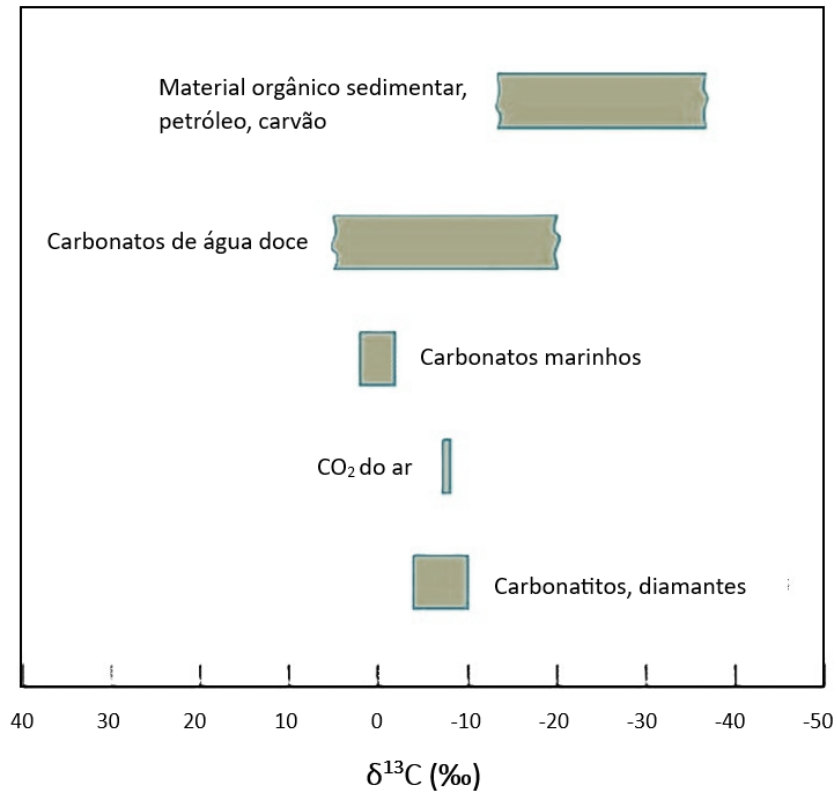


Figura 1.2 - Valores isotópicos <sup>13</sup>C dos vários reservatórios de carbono (modificado de Viveiros, 2010).

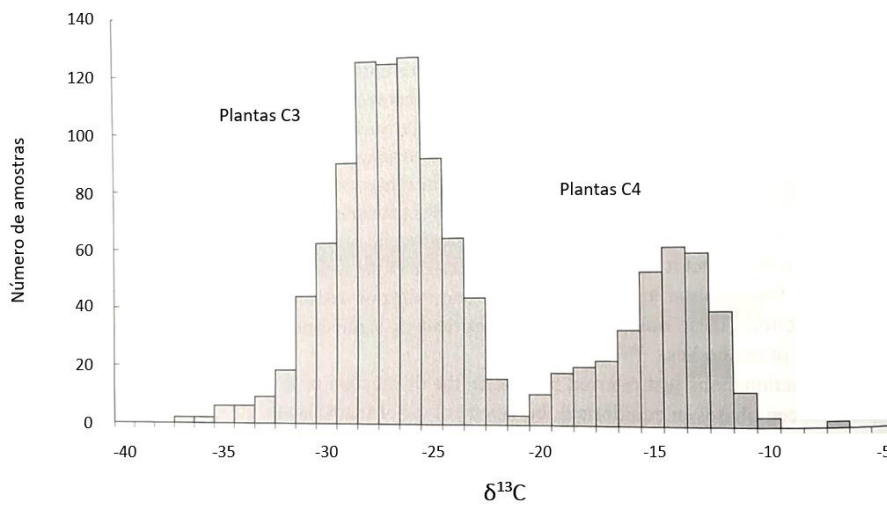


Figura 1.3 - Valores isotópicos <sup>13</sup>C das tipologias de plantas C3 e C4 (modificado de Albarède, 2003).

Uma vez que, a emissão de gás a partir dos solos pode ser alimentada pelas várias fontes de CO<sub>2</sub>, nomeadamente a origem biogénica, fontes carbonatada e vulcânica/hidrotermal ou ainda, pela emissão simultânea de mais do que uma fonte, a determinação da composição isotópica do carbono existente no CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ), possibilita a identificação da sua origem, dado que, diferentes origens têm diferentes assinaturas isotópicas (*e.g.*, Chiodini *et al.*, 2008; Viveiros, 2010; 2020; Bini *et al.*, 2020).

Vários trabalhos efetuados (*e.g.*, Cerling *et al.*, 1991; Amundson *et al.*, 1998; Evans *et al.*, 2001; Camarda *et al.*, 2007; Venturi *et al.*, 2018) em áreas de desgaseificação difusa incluem a avaliação da composição isotópica do carbono presente no CO<sub>2</sub> no solo. A recolha de gás é normalmente efetuada através da introdução de uma sonda de ferro no solo e o gás aspirado é armazenado numa ampola de amostragem. Esta metodologia pode resultar, contudo, no fracionamento isotópico (Chiodini *et al.*, 2008). O fracionamento isotópico consiste na alteração do isótopo primitivo através da partilha de isótopos entre duas substâncias distintas ou, entre duas fases da mesma substância com diferentes razões isotópicas, e por isso durante o percurso de desgaseificação pode ocorrer, principalmente nas camadas superiores do solo, por difusão em resultado da diferença de gradiente de concentração entre o CO<sub>2</sub> do solo e a atmosfera (Hoefs, 2004; Camarda *et al.*, 2007; Viveiros, 2010 e referências nele citadas).

De forma a ultrapassar esta situação, Chiodini *et al.* (2008), desenvolveram um novo método capaz de combinar as medições do fluxo de CO<sub>2</sub> do solo e a determinação da composição isotópica do carbono presente no CO<sub>2</sub> (efluxo), a fim de caracterizar qualitativa e quantitativamente a fonte responsável pela desgaseificação do CO<sub>2</sub> e, tendo em conta à partida o pressuposto fracionamento isotópico. Nos Açores, esta técnica já foi aplicada quer no Vulcão das Furnas (São Miguel), quer no Vulcão do Pico Alto (Terceira) (Viveiros *et al.*, 2010, 2020).

O método de Chiodini *et al.* (2008) presume, à partida, que o efluxo de CO<sub>2</sub> do solo reflete uma composição mista proveniente de fontes biogénicas e vulcânicas/hidrotermais. As

amostras de gás são obtidas diretamente na superfície do solo em simultâneo com as medições dos fluxos de CO<sub>2</sub> (Chiodini *et al.*, 2008). Uma das vantagens deste método comparativamente ao anterior, é que, as amostras recolhidas são bastante homogéneas quando comparadas com a amostragem heterogénea dos perfis verticais. Este método não implica ainda, o conhecimento das propriedades do solo, nem a aplicação de modelos de transporte para ter em conta os processos de fracionamento, tratando-se de um método mais rápido e capaz de ser aplicado em áreas extensas (Chiodini *et al.*, 2008; Viveiros, 2010). Esta metodologia desenvolvida por Chiodini *et al.* (2008) permite assim, uma melhor interpretação das populações intermédias de CO<sub>2</sub> bem como, a melhor individualização e caracterização das fontes emissoras de CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, uma cartografia mais precisa (Chiodini *et al.*, 2008).

A avaliação da origem do CO<sub>2</sub> pode também ser efetuada recorrendo a métodos estatísticos como definido por Chiodini *et al.* (1998). Esta abordagem estatística gráfica (*Graphical Statistical Approach - GSA*) permite reconhecer múltiplas populações para os valores de CO<sub>2</sub>, as quais representam diferentes origens.

### **1.3.2.3. Radão (<sup>222</sup>Rn)**

O <sup>222</sup>Rn é um gás radioativo de origem natural, incolor e inodoro, capaz de ser emitido por todo o tipo de material geológico (Appleton, 2005; Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015). Existe predominantemente na crosta terrestre e resulta do decaimento do urânio (<sup>238</sup>U) e a sua deteção, à semelhança do CO<sub>2</sub>, só é possível através de equipamentos específicos (Hasbrouck, 1983; Appleton, 2005; Silva, 2013; Baskaran, 2016).

Quimicamente inerte e pertencente ao grupo dos gases nobres, o <sup>222</sup>Rn é o isótopo mais abundante resultante do decaimento do urânio; com um tempo de semivida de 3,8 dias é responsável pela libertação de aproximadamente 50 % de toda a radioatividade natural sob

a forma de partículas alfa ( $\alpha$ ) (Hasbrouck, 1983; Manikandan *et al.*, 2002; Appleton, 2005; Baskaran, 2016).

Como não forma ligações químicas, este gás move-se livremente através dos poros do solo e de materiais geológicos permeáveis podendo, também, ser transportado pela água e/ou outros gases presentes em profundidade como o CO<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub>, o N<sub>2</sub>, o He, o H entre outros, sendo eventualmente transferido, posteriormente, para o ar atmosférico ou para o interior de edifícios (Spencer, 1992; Kresl *et al.*, 1993; Etiope e Lombardia, 1995; Fu *et al.*, 2008; Delmelle e Stix, 2000; Ciolini e Mazed, 2010; Silva, 2013; Bini *et al.*, 2020).

As rochas vulcânicas libertam constantemente <sup>222</sup>Rn e, dependendo do tipo de rocha (Tabela. 1.1), podem emitir diferentes níveis de <sup>222</sup>Rn, em resultado do seu teor em minerais ricos em urânio e rádio (<sup>226</sup>Ra) (Appleton, 2005; Bossew e Lettner, 2007). As concentrações mais elevadas de <sup>222</sup>Rn são normalmente encontradas nos granitos (*s.l.*) e traquitos (*s.l.*) e as mais baixas nos basaltos (*s.l.*) (Silva, 2013).

A presença e distribuição de <sup>222</sup>Rn à superfície terrestre depende, para além do tipo de rocha, essencialmente, das propriedades do solo, como a porosidade, a permeabilidade, a densidade e o tamanho e a forma dos grãos (Schumann e Gundersen, 1996; Sakoda *et al.*, 2011).

Tabela 1.1 - Concentração de urânio em rochas magmáticas (modificado de Silva, 2013).

Tipos de rochas magmáticas	Concentração de <sup>238</sup> U (Bq Kg <sup>-1</sup> )		
	Média	Mínimo	Máximo
<b>Rochas ácidas</b>	44	38	250
<b>Rochas intermédias</b>	19	13	100
<b>Rochas básicas</b>	11	4	13
<b>Rochas ultra-básicas</b>	1	0,1	1

A sua migração até à superfície pode ser condicionada, pela presença de níveis de solo impermeáveis, aquando da inexistência de falhas ou obstrução de fissuras vulcânicas, por exemplo (Swakon *et al.*, 2005), ou sofrer um incremento súbito à superfície provocado pelo

aumento de tensão pré sísmica e/ou ocorrência de um sismo, responsável pelo aumento da emissão de  $^{222}\text{Rn}$  dos grãos minerais (Toutain e Baubron, 1999; Coutinho, 2000; Planinic *et al.*, 2001; Kumar *et al.*, 2009).

Com um tempo de semivida relativamente curto, na ausência de zonas de maior permeabilidade, como falhas e fissuras vulcânicas, e de gases de arraste que permitam o transporte por advecção, a movimentação do  $^{222}\text{Rn}$  ocorre por difusão através dos poros do solo rochoso e de uma forma lenta, percorrendo curtas distâncias. Neste caso a sua detecção à superfície é explicada pela presença de minerais radioativos no solo rochoso superficial (Delmelle e Stix, 2000; Bini *et al.*, 2020). Na presença de falhas, a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo é normalmente mais elevada, resultado da mobilização rápida por parte de fluidos profundos e gases de arraste como é o caso do  $\text{CO}_2$ , podendo nestes casos deslocar-se a maiores distâncias (Delmelle e Stix, 2000; Bini *et al.*, 2020).

#### **1.3.2.4. $\text{CO}_2$ e $^{222}\text{Rn}$ na saúde pública**

Ao nível dos efeitos em termos de saúde, o  $\text{CO}_2$  funciona como asfixiante não nocivo (Weinstein e Cook, 2005) e pode começar a afetar a saúde humana em concentrações acima de 5000 ppm (*e.g.*, Williams-Jones e Rymer, 2015). Concentrações de 30000 ppm permitem um tempo de exposição de curta duração, cerca de 15 minutos, podendo causar sintomas como dores de cabeça, desmaios, vômitos e tonturas quando essa concentração é ultrapassada (NIOSH, 2007; Viveiros *et al.*, 2016 e referências nele citadas). Uma atmosfera com concentração superior a 100000-150000 ppm pode mesmo ser letal, atuando o  $\text{CO}_2$  como asfixiante (Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; NIOSH, 2007; Viveiros *et al.*, 2009, 2015 e referências neles citados).

Os acontecimentos relacionados com a libertação de  $\text{CO}_2$  em áreas vulcânicas como, o incidente de Dieng Plateau na Indonésia e lago Nyos nos Camarões, são exemplos disso, os quais causaram a morte de pelo menos 149 e 1700 pessoas, respetivamente (Williams-Jones

e Rymer, 2000, 2015). Os Açores também foram palco de algumas ocorrências fatais, relacionadas quer com períodos eruptivos, como a ocorrida na erupção de 1563 do Vulcão do Fogo, ilha de São Miguel (Wallenstein, 1999; Gaspar *et al.*, 2015), quer de repouso, como o incidente mais recente, em 1992, na Furna do Enxofre na ilha da Graciosa (Gaspar *et al.* 1998; Viveiros *et al.*, 2015). Adicionalmente, outras ocorrências têm sido registadas em ambientes interiores não só na ilha de São Miguel, mas também noutras ilhas do arquipélago dos Açores (Viveiros *et al.*, 2015).

No caso do isótopo  $^{222}\text{Rn}$ , este é facilmente introduzido no organismo humano pela ingestão e inalação (Silva, 2013) e pode causar implicações na saúde pública, fruto da radiação emitida pelas partículas  $\alpha$  que penetram e danificam as células humanas e, nos casos mais graves, podem levar ao surgimento de cancro (Hasbrouck, 1983; Gao *et al.*, 2008). A seguir ao tabaco é considerado a maior causa de cancro de pulmão, o que levou a Organização Mundial de Saúde (OMS) a propor um nível de referência de exposição médio anual de  $100 \text{ Bq m}^{-3}$  e quando não for possível que não ultrapasse os  $300 \text{ Bq m}^{-3}$  (WHO, 2010). A legislação portuguesa prevê como limite médio anual também os  $300 \text{ Bq m}^{-3}$  (D.L. nº108/2018, Art.º 145).

Algumas situações potenciam este risco, como a construção de edifícios com má ventilação sobre áreas com presença de desgaseificação difusa (Silva, 2013). A presença constante de uma fonte emissora quer pelo solo sobre o qual foram contruídos, quer pela água que os abastece, ou mesmo pelos materiais utilizados na sua construção, juntamente com uma deficiente ventilação, proporcionam o aumento substancial deste gás radioativo no ar interior de edifícios e, conseqüentemente, o aumenta o risco de exposição a este gás (Silva, 2013 e referências nele citadas). Segundo Silva *et al.* (2014), nos Açores existem alguns aglomerados habitacionais expostos a um risco consideravelmente elevado de  $^{222}\text{Rn}$ , como é o caso das freguesias das Furnas e da Ribeira Quente, no Vulcão das Furnas, ilha de São Miguel.

#### **1.3.2.5. Fatores que interferem com a emissão de gases do solo**

A emissão de gases a partir do solo pode ser condicionada por vários fatores externos como por exemplo, meteorológicos e pelas propriedades físicas do solo (*e.g.*, Granieri *et al.*, 2003, 2010; Viveiros, 2003, 2010; Viveiros *et al.*, 2008b, 2015; Silva, 2013; Oliveira *et al.*, 2018).

Os principais fatores meteorológicos que interferem com a emissão de gases a partir do solo são a pressão atmosférica, a temperatura do ar, a velocidade do vento, a queda de neve e a pluviosidade. Estes têm ação direta também na humidade e temperatura do solo e podem, em alguns casos, influenciar a variabilidade dos gases acima de 50 % (*e.g.*, Schumann e Gundersen, 1996; Granieri *et al.*, 2003; Viveiros, 2003, 2010; Viveiros *et al.*, 2008b, 2015; Cigolini *et al.*, 2009; Silva, 2013; Oliveira *et al.*, 2018).

Para o caso do CO<sub>2</sub>, e quando se trata de uma emissão essencialmente biogénica, algumas propriedades físicas do solo como a textura, a humidade, o pH e salinidade, têm um efeito direto na atividade microbiana e vegetal e conseqüentemente influenciam a emissão do CO<sub>2</sub> (Bajracharya *et al.*, 2000; Nakadai *et al.*, 2002). O CO<sub>2</sub> vulcânico/hidrotermal, por sua vez, pode estar sujeito a alterações provocadas pelas propriedades físicas do meio como a porosidade e permeabilidade, responsáveis pela quantidade de espaço poroso e humidade no solo que influenciam o comportamento dos fluidos hidrotermais e, conseqüentemente, a desgaseificação difusa (Chiodini *et al.*, 1998; Lewicki *et al.*, 2005; Viveiros, 2010).

Os solos com maior porosidade/permeabilidade tendem a apresentar maiores concentrações gasosas comparativamente com os solos menos permeáveis (Viveiros, 2010). Por outro lado, quando a porosidade é muito elevada, pode ocorrer contaminação e diluição pelo ar atmosférico (Fu *et al.*, 2005).

É importante referir também que, para além destes fatores ambientais e das propriedades físicas do solo, as metodologias aplicadas nos estudos, bem como, as características do próprio equipamento e de cada operador, podem ter interferência direta na quantificação e nas variações da emissão dos gases (Lewicki *et al.*, 2005; Viveiros, 2003, 2010).

### **1.3.2.6. A relação entre gases no solo e tectónica**

O estudo de Tamburello *et al.* (2018) demonstrou que a libertação de gases da crosta terrestre está, normalmente, associada a níveis de maior permeabilidade da mesma, especialmente em zonas sísmicamente ativas e na presença de regimes tectónicos distensivos. Os sistemas de falhas presentes, como já foi referido anteriormente, desempenham um papel fundamental na propagação dos gases, criando caminhos desde a crosta profunda até à superfície (Giammanco *et al.*, 1998, 1999, 2006; Tamburello *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2023), sendo inclusive, a geometria e tipologia destas falhas um dos fatores capazes de influenciar o padrão de desgaseificação do solo (Toutain e Baubron, 1999; Baubron *et al.*, 2002; Fu *et al.*, 2005; Laiolo *et al.*, 2012; Tamburello *et al.*, 2018; Collignon *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2023). A atividade sísmica destas áreas, pode ainda levar ao aumento da desgaseificação difusa presente (Tamburello *et al.*, 2018). Os regimes tectónicos distensivos facilitam o incremento dos fluidos em profundidade, o que por sua vez, pode aumentar a atividade sísmica da área e, inclusivamente, a desgaseificação difusa (Tamburello *et al.*, 2018).

Existe uma significativa correlação positiva entre a presença de falhas e zonas de desgaseificação, com destaque para as falhas normais e transformantes. Inversamente, não existe normalmente correlação entre as falhas inversas e compressivas e a desgaseificação (Tamburello *et al.*, 2018). De facto, as fraturas e falhas profundas, que penetram na parte inferior da crosta com permeabilidade e porosidade superiores ao ambiente circundante, e na presença de regimes tectónicos distensivos, facilitam a ascensão dos gases profundos até à superfície (Fig. 1.4a) (Tamburello *et al.*, 2018). Contrariamente, algumas fronteiras tectónicas, nomeadamente de falhas inversas, na presença de regimes compressivos, podem dificultar a propagação dos gases e impedir a sua libertação (Fig. 1.4b) (Tamburello *et al.*, 2018).

Chiodini *et al.* (2004) sugeriram, ainda, uma relação entre a desgaseificação profunda e a sismicidade em zonas de falhas normais com ângulos reduzidos, fruto da acumulação de

reservatórios de CO<sub>2</sub>. Neste caso a pressurização pode mesmo funcionar como um desencadeador para a ocorrência de sismicidade.

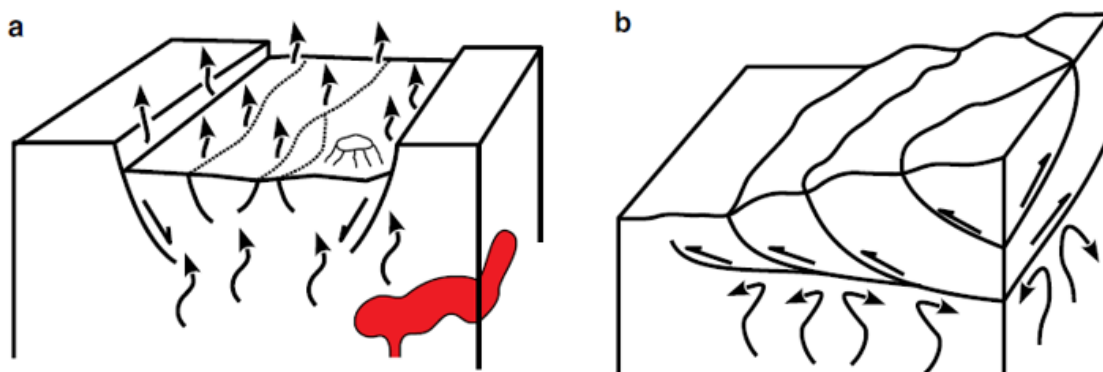


Figura 1.4 - Desgaseificação presente em diferentes ambientes tectônicos, (a) regime tectônico distensivo, (b) regime tectônico compressivo (adaptado de Tamburello et al., 2018).

#### 1.3.2.7. Aplicação dos estudos de desgaseificação difusa

Além da clara aplicabilidade na monitorização sismovulcânica (Allard, 1996; Chiodini et al., 1998, 2008; Granieri et al., 2010; Silva et al., 2015b; Andrade et al., 2020) e identificação de estruturas tectônicas ativas quando se trata de trabalhos de cartografia (e.g., Giammanco et al., 1998, 1999, 2005, 2006; Baubron et al., 2002; Pereira et al. 2010; Silva, 2013; Tamburello et al., 2018; Collignon et al., 2021), os estudos de desgaseificação difusa permitem, ainda, conhecer a relevância da contribuição destas zonas nas emissões de CO<sub>2</sub> (Allard et al., 1991; Chiodini et al., 1999; Viveiros et al., 2023a) e de <sup>222</sup>Rn (Girault et al., 2022; Liu et al., 2023) para a atmosfera. Outros estudos permitem a identificação de possíveis reservatórios geotérmicos para exploração (Chiodini et al., 1995), o reconhecimento de presumíveis percursos sísmicos (King, 1993; Yang et al., 2005; Kumar et al., 2009; Papastefanou, 2010) e a gestão do território e avaliações do risco para a saúde pública que estas emissões gasosas contínuas e impercetíveis acarretam (Silva, 2013; Viveiros et al., 2015; 2016; Silva et al., 2014, 2015a; Branco et al., 2021).

#### 1.4. MONITORIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE GASES

A monitorização dos sistemas vulcânicos é um processo bastante complexo e acompanhado de incerteza, pelo que, o conhecimento da linha de base do comportamento de um vulcão é extremamente importante, pois poderá permitir reconhecer possíveis alterações no sistema que resultem da sua reativação (*e.g.*, Tedesco, 1995; Martini, 1996; Stix e Gaonac`H, 2000; Carn, 2015; Palister e Mcnutt, 2015).

Devido ao perigo associado às erupções vulcânicas, a monitorização geoquímica dos gases vulcânicos é fundamental no auxílio da previsão de erupções (Werner *et al.*, 2019 e referências nele citadas), contudo, esta abordagem não deve ser feita de forma isolada, mas sim de forma conjunta com outras técnicas de monitorização consideradas na vigilância de um vulcão ativo, respetivamente, a geofísica e a geodesia (Stix e Gaonac`H, 2000; Carn, 2015; Palister e Mcnutt, 2015).

A monitorização geoquímica de um sistema vulcânico pode ser efetuada de um modo contínuo ou através da realização de campanhas regulares, com técnicas diretas ou indiretas, dependendo dos objetivos, do tipo de emissões gasosas e do estado de atividade do sistema (Baubron *et al.*, 1991; Allard, 1996; Stix e Gaonac`H, 2000; Werner *et al.*, 2019). A monitorização baseia-se quer no estudo das características físico-químicas de plumas, fumarolas e águas termais, quer no estudo de fenómenos de degaseificação difusa, nomeadamente concentração e fluxo de gases nos solos (Allard, 1996; Stix e Gaonac`H, 2000; Carn, 2015).

As técnicas de monitorização existentes apresentam alguns desafios, como por exemplo, a interpretação dos resultados das medições considerando que alguns gases são comuns à atmosfera, dificuldades logísticas no acesso às plumas e na instalação de instrumentos de campo dada a natureza perigosa e ácida dos gases e ainda desafios na escolha da técnica a aplicar ao estudo e no cálculo das incertezas medidas (Werner *et al.*, 2019 e referências nele citadas).

No caso das técnicas aplicadas nas áreas de desgaseificação focalizada e, essencialmente, no que diz respeito aos gases associados a fumarolas de alta temperatura e plumas, estas foram inicialmente desenvolvidas de forma indireta para a deteção do SO<sub>2</sub> através do instrumento designado COSPEC (Espectrómetro de Correlação Ultra-Violeta) (*e.g.*, Stix e Gaonac'h, 2000; Fischer e Chiodini, 2015). Entretanto, novas técnicas de deteção remota no âmbito da geoquímica de gases foram surgindo fruto das dificuldades de acesso aos locais e do perigo associado aos mesmos, conjuntamente com os significativos avanços tecnológicos. Vários tipos de espectrómetros, câmaras térmicas e sensores foram desenvolvidos e instalados em plataformas aéreas e aeroespaciais (Stix e Gaonac'h, 2000; Carn, 2015; Fischer e Chiodini, 2015; Palister e Mcnutt, 2015; Werner *et al.*, 2019 e referências nele citadas), assim como o surgimento e utilização de *drones* na medição direta de gases nas plumas vulcânicas (Werner *et al.*, 2019 e referências nele contidas; Galle *et al.*, 2021; Karbach *et al.*, 2022).

Relativamente às técnicas *in situ*, a técnica mais antiga de amostragem direta em fumarolas foi a desenvolvida por Werner Giggenbach (Giggenbach e Goguel, 1989; Fischer e Chiodini, 2015), que continua atualmente a ser muito utilizada por possibilitar obter uma análise completa da composição química e isotópica dos gases libertados.

Paralelamente, e para o caso da desgaseificação difusa, a aplicação de técnicas anteriormente utilizadas na agricultura às áreas geotérmicas e vulcânicas permitiu a caracterização de vastas áreas de forma relativamente acessível desde o início da década de 90 do século passado (Chiodini *et al.*, 1998; Viveiros, 2010; Bini *et al.*, 2019, 2020; Werner *et al.*, 2019; Colligon *et al.*, 2021). A instalação de estações automáticas de medição de concentração e fluxo de gás libertado através dos solos veio revolucionar a vigilância geoquímica permitindo fazer uma monitorização contínua, essencialmente em termos dos gases CO<sub>2</sub> e <sup>222</sup>Rn (*e.g.*, Granieri *et al.*, 2003, 2010; Viveiros, 2003; Alparone *et al.*, 2005; Neri *et al.*, 2006; Silva, 2006, 2013; Giammanco *et al.*, 2007; Cigolini *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2018).

Nos Açores, a rede permanente de monitorização de gases vulcânicos teve início em outubro de 2001, com a instalação da primeira estação de medição de fluxo de CO<sub>2</sub> próxima do campo

fumarólico da freguesia das Furnas, na ilha de São Miguel (Viveiros *et al.*, 2023b). Atualmente, a rede de monitorização geoquímica do arquipélago dos Açores compreende oito estações de medição de fluxo de CO<sub>2</sub> (com recurso ao método da câmara de acumulação), distribuídas por algumas ilhas do arquipélago: quatro em São Miguel (duas no Vulcão das Furnas e duas no Vulcão do Fogo), duas na Terceira (Vulcão do Pico Alto), uma na Graciosa (Vulcão da Caldeira) e uma em São Jorge (Sistema Vulcânico Fissural de Manadas) (Viveiros *et al.*, 2023b). Na quantificação de gases no solo em áreas de desgaseificação difusa, nos Açores, existe desde 2012 uma estação permanente de medição da concentração de CO<sub>2</sub> e temperatura do solo instalada no flanco norte do Vulcão do Fogo na zona das Caldeiras da Ribeira Grande (São Miguel), e desde 2023 uma outra no flanco sudeste do Vulcão de Santa Bárbara (Terceira) (Viveiros *et al.*, 2023b).

## 2. ENQUADRAMENTO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO

### 2.1. LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA

Em pleno Oceano Atlântico Norte, entre as latitudes 37° e 40° N e as longitudes 25° e 31° W, situa-se o arquipélago dos Açores, constituído por nove ilhas de origem vulcânica, estendidas ao longo de uma faixa de aproximadamente 600 km e segundo a direção geral WNW-ESE. Geograficamente, estão distribuídas por três grupos (Fig. 2.1): as ilhas das Flores e do Corvo fazem parte do grupo Ocidental, as ilhas do Faial, Pico, São Jorge, Graciosa e Terceira formam o grupo Central, enquanto, as ilhas de São Miguel, Santa Maria e os ilhéus das Formigas compõem o grupo Oriental.

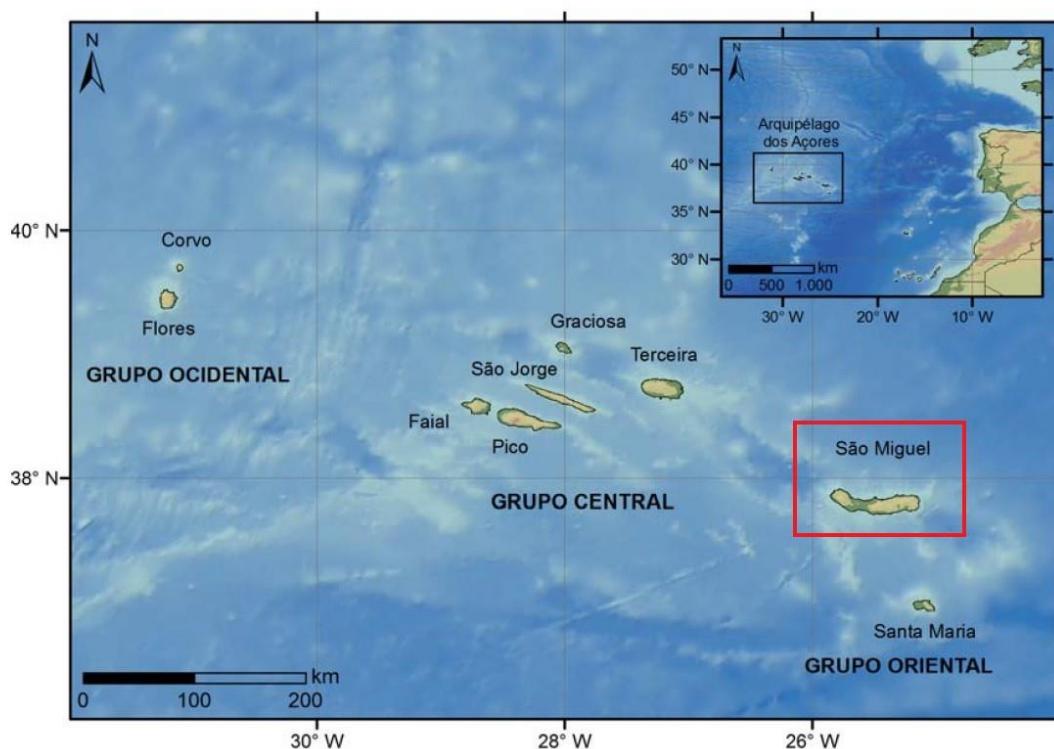


Figura 2.1 - Localização geográfica do arquipélago dos Açores no Oceano Atlântico Norte (adaptada de Marques, 2013). Ilha de São Miguel, local de incidência do estudo, destacada pelo quadrado a vermelho.

A ilha de São Miguel, situa-se entre as latitudes 37°42' e 37°54' N e as longitudes 25°51' e 25°08' W (Fig. 2.1), é a maior ilha do arquipélago, com um comprimento máximo de aproximadamente 65 km e uma largura máxima de cerca de 16 km, abrangendo uma área de sensivelmente 746 km<sup>2</sup>.

A área de estudo do presente trabalho localiza-se no Vulcão do Fogo, situado na parte central da ilha de São Miguel, mais concretamente na sua vertente sul, e é limitada pela freguesia de Água de Alto do concelho de Vila Franca do Campo a nascente e pela freguesia de Água de Pau do concelho de Lagoa a poente (Fig. 2.2).

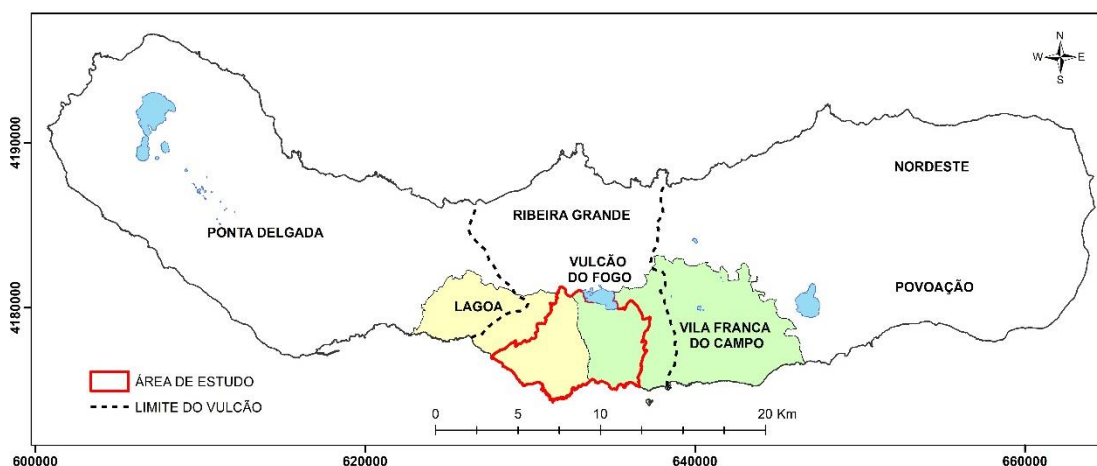


Figura 2.2 - Localização da área de estudo sobre a vertente sul do Vulcão do Fogo, na ilha de São Miguel. Limites do Vulcão do Fogo (traçado a preto) segundo Wallenstein (1999). Coordenadas UTM, Zona 26S, Datum WGS84.

## 2.2. CLIMA E METEOROLOGIA

O arquipélago dos Açores situado no Oceano Atlântico, sob forte influência do Anticiclone dos Açores, apresenta um clima com temperaturas amenas, regime de ventos vigorosos e índice de humidade do ar elevado ao longo de todo o ano (Azevedo, 2001). As taxas de insolação são pouco elevadas e a precipitação abundante ao longo das estações, sendo que os meses de

inverno tendem a ser mais chuvosos do que os meses de verão (Azevedo, 2001). De acordo com a classificação de Köppen, o clima dos Açores está abrangido pela categoria dos climas temperados quentes (Azevedo, 2001). As quatro estações do ano são reconhecíveis e os dias de céu completamente limpo são raros (Azevedo, 2001). Embora se verifiquem variações climáticas de um extremo ao outro do arquipélago e se observe uma variação espacial significativa dentro de cada ilha, o clima no litoral pode ser classificado genericamente de mesotérmico húmido com características oceânicas (Azevedo, 2001; PGRH, 2021).

### 2.3. ENQUADRAMENTO GEODINÂMICO

O arquipélago dos Açores emerge do fundo oceânico sobre a designada Plataforma dos Açores, seguindo um alinhamento geral WNW-ESE (Carmo, 2013). Esta plataforma, delimitada pela linha batimétrica dos 2000 metros (Fig. 2.3) (Needham e Francheteau, 1974), apresenta uma forma aproximadamente triangular e é caracterizada pela presença de uma crosta oceânica anormalmente espessa, que, em conjunto com um magmatismo intenso, sugere a existência de uma pluma mantélica na região dos Açores (Pacheco *et al.*, 2013 e referências nele citadas).

Do ponto de vista geodinâmico, os Açores encontram-se na Junção Tripla das placas litosféricas Norte-Americana, Eurasiática e Núbica (ou Africana) (Fig. 2.3) (Searle, 1980; Carmo, 2013; Carmo *et al.*, 2015). Em função deste enquadramento tectónico, destacam-se como principais sistemas de fraturas a Crista Média Atlântica (CMA), o *Rift* da Terceira (RT), a Falha Gloria (FG) e a Zona de Fratura Este dos Açores (ZFEA) (Fig. 2.3) (Carmo, 2013; Carmo *et al.*, 2015).

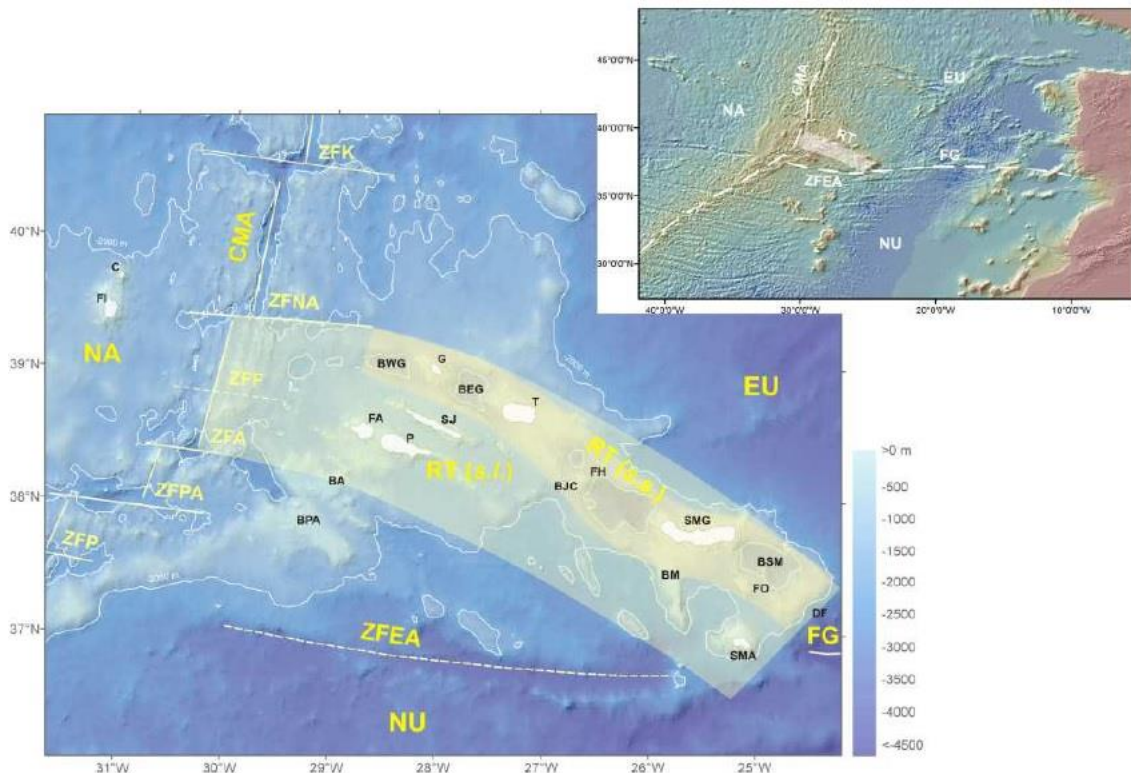


Figura 2.3 - Plataforma dos Açores limitada pela linha batimétrica dos 2000 m e principais estruturas tectônicas da região dos Açores. Legenda: NA – placa Norte-Americana; EU – placa Eurasiática; NU – placa Núbica; CMA – Crista Média Atlântica; ZFK – Zona de Fratura Kurchatov; ZFNA – Zona de Fratura Norte dos Açores; ZFF – Zona de Fratura do Faial; ZFA – Zona de Fratura Açor; ZFPA – Zona de Fratura Princesa Alice; ZFP – Zona de Fratura do Pico; ZFEA – Zona de Fratura Este dos Açores; RT – Rift da Terceira; FG – Falha Gloria; FI – Flores; C – Corvo; G – Graciosa; T – Terceira; SJ – S. Jorge; FA – Faial; P – Pico; SMG – S. Miguel; SMA – Sta. Maria; FO – Ilhéus das Formigas; BPA – Banco Princesa Alice, BA – Banco Açor; BJC – Banco D. João de Castro; BM – Banco do Mónaco; BWG – Bacia Oeste da Graciosa; BEG – Bacia Este da Graciosa; FH – Fossa Hirondelle; BSM – Bacia de S. Miguel; DF – Desfiladeiro das Formigas (Carmo, 2013 e referências nele citadas) .

A Crista Média Atlântica corresponde à fronteira entre as placas NA e EU/NU, separando a placa Norte-Americana e ilhas do grupo ocidental, a oeste, das placas Eurasiática e Núbica, e restantes ilhas, a este (Carmo, 2013). Trata-se de uma estrutura muito ativa do ponto de vista sísmico e vulcânico, caracterizada por um comportamento distensivo puro, responsável pela formação de nova crosta oceânica (Carmo, 2013).

A Zona de Fratura Açores-Gibraltar (ZFAG) por sua vez, corresponde à fronteira geológica definida pelas placas Eurasiática e Núbica que se estende desde o arquipélago dos Açores até a região de Gibraltar, podendo ser subdividida em três setores principais, cada um com características geológicas bastante distintas (Carmo, 2013).

O *Rift* da Terceira estende-se desde a CMA até à FG numa direção geral WNW-ESE e pode ser observado pelo alinhamento das ilhas dos grupos Central e Oriental (Pacheco *et al.*, 2013 e referências nele citadas) e uma série de fossas e elevações submarinas (Machado, 1959; Carmo, 2013). É uma estrutura muito ativa também do ponto de vista sísmico e vulcânico, caracterizada por um comportamento distensivo e de desligamento direito (Lourenço *et al.*, 1998; Madeira, 1998; Carmo, 2013).

A Falha Gloria estende-se para leste desde a ilha de Santa Maria segundo a direção E-W e apresenta movimentação em desligamento direito quase puro, que embora não produza sismicidade frequente, em alguns casos origina sismos com magnitude média a elevada (Udías *et al.*, 1976; Udías, 1980; Buforn *et al.*, 1988; Carmo, 2013).

A Zona de Fratura Este dos Açores (ZFEA), estabelece o limite sul da Plataforma dos Açores e estende-se desde a CMA até à FG, segundo uma direção E-W, apresentando sismicidade reduzida, indicativo de uma estrutura geológica pouco ativa (Madeira, 1998; Carmo, 2013).

A ilha de São Miguel situa-se no extremo leste do *Rift* da Terceira e exhibe uma forma alongada de este para oeste, fruto do seu enquadramento tectónico e resultante da coalescência de vários vulcões, alguns dos quais já extintos, (Carmo, 2013; Pacheco *et al.*, 2013; Carmo *et al.*, 2015).

A ilha é composta por cinco sistemas vulcânicos ativos (Fig. 2.4), dos quais fazem parte três vulcões centrais, o Vulcão das Sete Cidades, o Vulcão do Fogo e o Vulcão das Furnas, e por duas zonas de vulcanismo fissural, o Sistema Vulcânico Fissural dos Picos e o Sistema Vulcânico Fissural do Congro (Carmo *et al.*, 2015; Gaspar *et al.*, 2015a). No extremo este da ilha, encontram-se os sistemas vulcânicos mais antigos e considerados já extintos, o Vulcão da Povoação e o Sistema Vulcânico do Nordeste (Fig. 2.4) (Duncan *et al.* 2015).

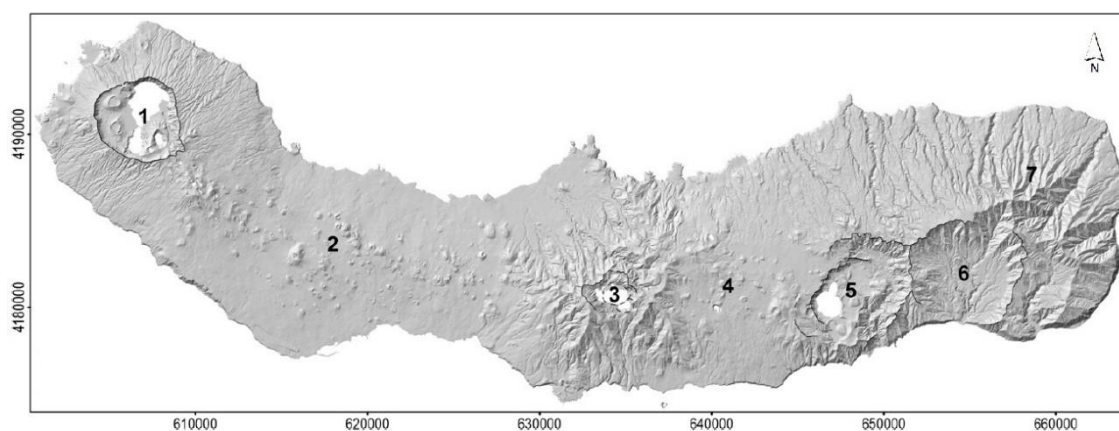


Figura 2.4 - Sistemas vulcânicos da ilha de São Miguel. Legenda: 1 - Vulcão das Sete Cidades; 2 - Sistema Vulcânico Fissural dos Picos; 3 - Vulcão do Fogo (também denominado de Água de Pau); 4 - Sistema Vulcânico Fissural do Congro; 5 - Vulcão das Furnas; 6 - Vulcão da Povoação; 7 - Sistema Vulcânico do Nordeste. Projeção UTM, Zona 26S, Datum WGS84 (adaptada de Carmo *et al.*, 2015).

A tectónica da ilha (Fig. 2.5) é caracterizada por estruturas dominantes de tendência regional, que exibem uma direção predominante NW-SE, WNW–ESE e demonstram um claro controlo na localização dos seus centros eruptivos monogenéticos e nas numerosas falhas ativas, muitas destas representativas de proeminentes escarpas de falha constituintes de importantes estruturas distensivas, tais como o *Graben* dos Mosteiros e o *Graben* da Ribeira Grande (Carmo, 2013; Carmo *et al.*, 2015). Algumas zonas de interseção de falhas têm sido também reconhecidas como locais que permitem determinar a localização dos vulcões centrais, e são caracterizadas por estruturas tectónicas de carácter local, com direções NNW-SSE, N-S, NE-SW e E-W, intersetadas com o sistema dominante (Ferreira, 2000; Carmo *et al.*, 2015; Madeira *et al.*, 2015).

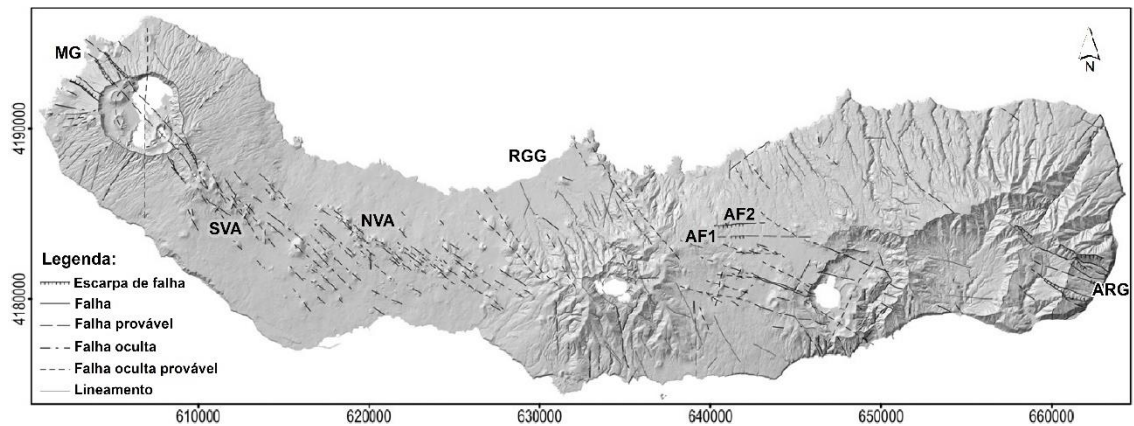


Figura 2.5 - Principais estruturas tectónicas da ilha de S. Miguel. Legenda: MG – Graben dos Mosteiros; SVA - Alinhamento Vulcânico Sul; NVA - Alinhamento Vulcânico Norte; RGG - Graben da Ribeira Grande; AF1 - Falha Altiprado 1; AF2 - Falha Altiprado 2; ARG - Graben de Água Retorta. Projeção UTM, Zona 26S, Datum WGS84 (adaptada de Carmo et al., 2015).

Consequência deste complexo enquadramento geodinâmico, a região dos Açores, incluindo a ilha de São Miguel, tem sido palco de importante atividade sísmica e vulcânica, em particular ao longo da Crista Média Atlântica e do *Rift* da Terceira (*s.l.*) (Gaspar et al., 2015b; Madeira et al., 2015).

### 2.3.1. Sismicidade

O arquipélago dos Açores tem várias zonas sismogénicas ativas, algumas das quais originaram nos últimos 600 anos sismos destruidores (*e.g.*, Carmo, 2013; Silva et al., 2020). Desde o início do povoamento do arquipélago, em meados do século XV, vários terremotos de origem tectónica ou crises sismovulcânicas marcaram fortemente esta região, provocaram a morte a milhares de pessoas e causaram a destruição generalizada em algumas ilhas (Carmo, 2013; Gaspar et al., 2015b; Silva et al., 2020).

Desde o povoamento do arquipélago dos Açores, ocorreram mais de duas dezenas de eventos (Fig. 2.6) com elevada magnitude e com epicentros localizados tanto no mar como em terra (Carmo, 2013; Silva et al., 2020). O primeiro grande sismo a afetar os Açores após o

povoamento ocorreu a 22 de outubro de 1522 e afetou severamente a ilha de São Miguel. Este sismo destruiu por completo Vila Franca do Campo, a até então capital desta ilha, e dizimou cerca de 5000 pessoas em conjunto com o movimento de vertente que o procedeu (Carmo, 2013 e referências nele citadas; Marques, 2013). Outro sismo com carácter destruidor e que terá correspondido ao sismo de maior magnitude que ocorreu nos Açores desde o povoamento do arquipélago é o sismo de 9 de julho de 1757. O epicentro deste sismo localizou-se a norte da ilha de São Jorge, tendo uma magnitude estimada de 7,4 por Machado (1949). Mais recentemente, a 1 de janeiro de 1980 no grupo Central, ocorreu um evento com uma magnitude de 7,2 segundo Hirn *et al.* (1980), causando danos nas ilhas Terceira e São Jorge e um total de 59 mortos (Silva *et al.*, 2020).

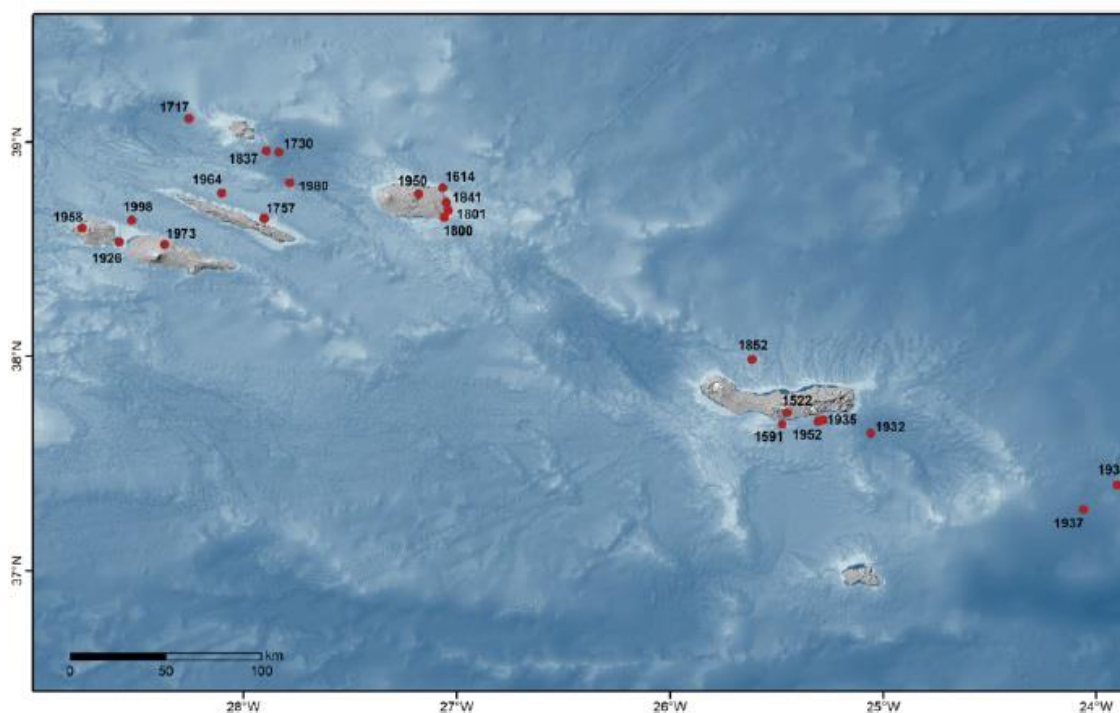


Figura 2.6 - Localização dos principais sismos históricos que marcaram destrutivamente o arquipélago dos Açores desde meados do século XV (Silva *et al.*, 2020 e referências nele citadas).

Contudo, a atividade sísmica predominante no arquipélago é caracterizada pela ocorrência de eventos geralmente com magnitude intermédia a fraca ( $1,0 \leq M_D \leq 4,0$ ) na Escala de Richter (Carmo, 2013; Silva *et al.*, 2020).

A carta epicentral dos Açores dos últimos 43 anos (Fig. 2.7) demonstra que a atividade sísmica tem ocorrido ao longo das principais estruturas tectónicas do arquipélago, como o *Rift* da Terceira, a Crista Média Atlântica, o alinhamento Faial-Pico e a Falha Gloria (Carmo, 2013; Silva *et al.*, 2020). A região dos Açores tem sido também palco nos últimos dois anos de várias crises sísmicas, nomeadamente na zona W do Faial, e nas ilhas de São Jorge e Terceira.

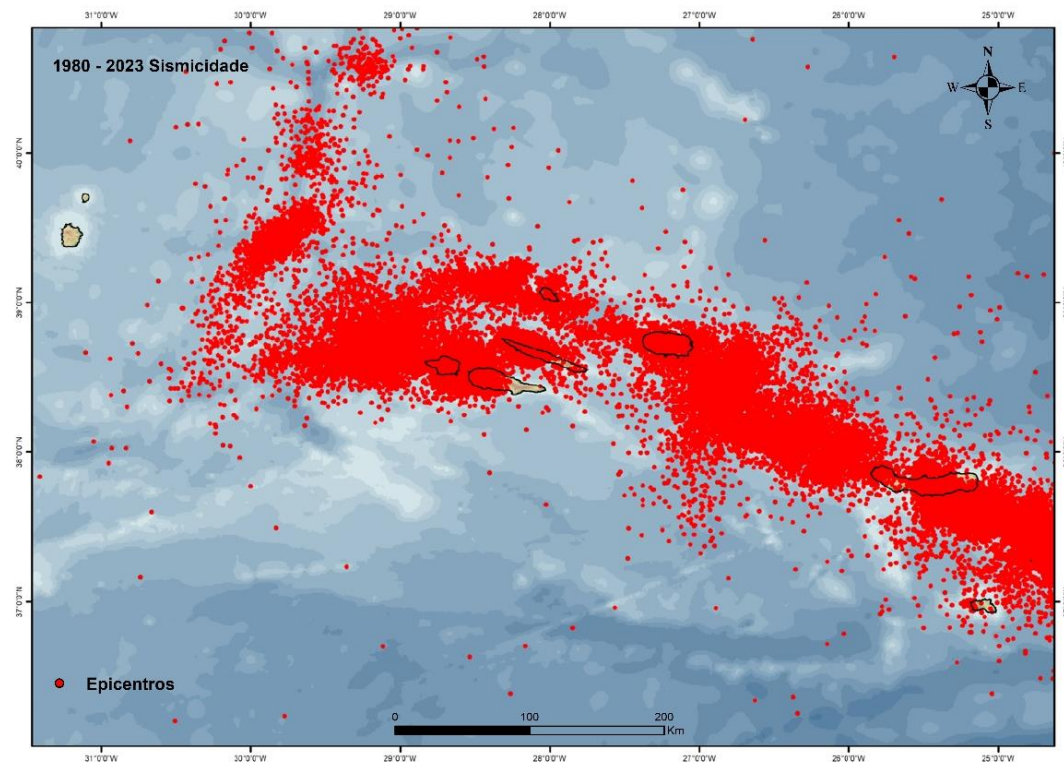


Figura 2.7 - Carta epicentral dos Açores no período compreendido entre 1980 e 2023. (CIVISA, 2023).

Na ilha de São Miguel foram reconhecidas várias áreas sismogénicas associadas quer aos vulcões centrais ativos (Sete Cidades, Furnas, Fogo), quer às zonas fissurais (essencialmente Complexo Vulcânico Fissural do Congro) e às zonas submarinas envolventes da ilha: a região dos ilhéus das Formigas, a Fossa da Povoação, o sector sul dos concelhos da Povoação e Vila Franca do Campo, a Fossa Hironnelle e o Banco D. João de Castro (Carmo, 2013).

A região Fogo-Congro tem sido palco de frequentes crises sísmicas influenciadas pelos sistemas vulcânicos/hidrotermais existentes na área, como ilustram os exames sísmicos de

baixa magnitude decorridos no período entre 2002 e 2008 (Silva, 2011; Silva *et al.*, 2012) e mais recentemente em 2018 (Silva *et al.*, 2020).

### 2.3.2. Vulcanismo

Ao longo dos últimos seis séculos de história do arquipélago, este, também foi palco de pelo menos 28 erupções vulcânicas (Fig. 2.8), desde eventos submarinos a subaéreos, com um leque variado de estilos eruptivos, ao longo de um eixo de orientação geral WNW-ESE, e essencialmente ao longo do *Rift* da Terceira (Pacheco *et al.*, 2013; Gaspar *et al.*, 2015b). As erupções subaéreas ocorreram nas ilhas do Pico, Faial, São Jorge, Terceira e São Miguel, para além da ocorrência de erupções submarinas (Pacheco *et al.*, 2013; Gaspar *et al.*, 2015b). O evento mais recente foi submarino e ocorreu entre 1998 e 2001, a cerca de 10 km a NW da ilha Terceira (Pacheco *et al.*, 2013; Gaspar *et al.*, 2015b).

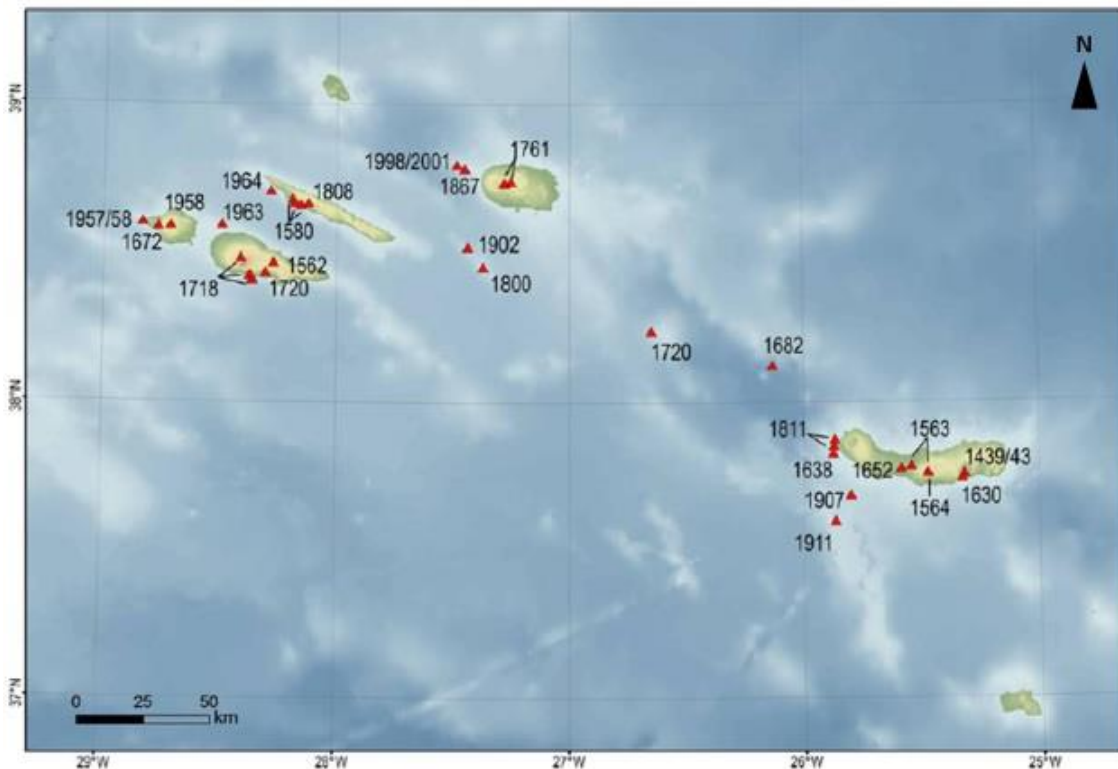


Figura 2.8 - Localização das erupções vulcânicas históricas no arquipélago dos Açores (Gaspar *et al.*, 2015b).

O registo histórico das erupções nas ilhas é marcado por estilos eruptivos efusivos ou moderadamente explosivos, associados a sistemas vulcânicos fissurais, com fases havaianas e estrombolianas, de natureza basáltica (*s.l.*) (Pacheco *et al.*, 2013; Gaspar *et al.*, 2015b). As erupções explosivas, subplinianas e hidromagmáticas, estão associadas a magmas mais evoluídos, de composição traquítica (*s.l.*) e característicos dos vulcões centrais (Pacheco *et al.*, 2013; Gaspar *et al.*, 2015ba).

Relativamente à ilha de São Miguel, contabilizam-se 11 erupções históricas, ocorridas tanto em terra, como nas regiões submarinas circundantes. Das cinco erupções que ocorreram em terra, duas ocorreram no Vulcão das Furnas, entre os anos de 1439 e 1443 (Queiroz *et al.*, 1995) e em 1630 (Cole *et al.*, 1995). No Vulcão do Fogo ocorreram dois eventos em 1563 e um em 1564 (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015) e, o último evento subaéreo ocorreu

no século XVII, no Sistema Vulcânico Fissural dos Picos, em 1652 (Ferreira, 2000; Ferreira *et al.*, 2015).

## **2.4. CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DO VULCÃO DO FOGO**

### **2.4.1. Geomorfologia e tectónica**

O Vulcão do Fogo, também designado na literatura como Maciço de Água do Pau, situa-se na zona central da ilha de São Miguel e é o maior dos três vulcões centrais ativos da ilha (Pacheco *et al.*, 2013). Com uma área de cerca de 133 km<sup>2</sup> e um volume de aproximadamente 44 km<sup>3</sup> (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015), encontra-se limitado a N e a S pelo Oceano Atlântico, a W pelo Sistema Vulcânico Fissural dos Picos e a E pelo Sistema Vulcânico Fissural do Congro. O Pico da Barrosa é o seu ponto mais elevado, com uma altitude máxima de 947 m (Fig. 2.9) (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015).

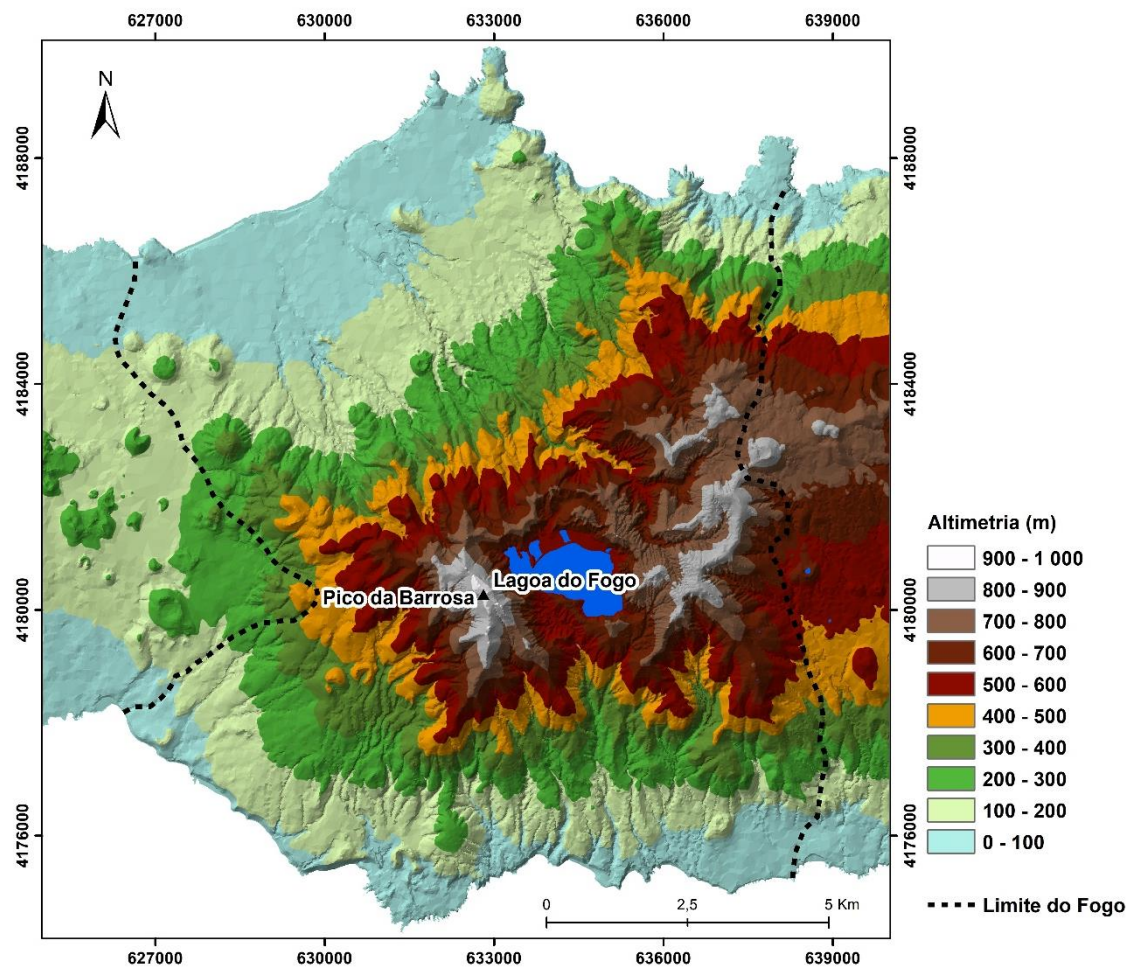


Figura 2.9 - Carta hipsométrica do maciço vulcânico do Fogo. Limites do vulcão do Fogo (traçado a preto) segundo Wallenstein (1999). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

A sua morfologia corresponde à de um vulcão central poligenético com caldeira, a qual é ocupada maioritariamente pela Lagoa do Fogo. O sistema vulcânico é formado pela acumulação gradual de depósitos vulcanoclásticos e escoadas lávicas, resultantes dos diferentes processos eruptivos ao longo da sua história (Wallenstein, 1999). O bordo marginal da caldeira, exhibe uma cumeeira bastante irregular, marcada pelos seus flancos abruptos a N e NW, com vertentes de mais de 370 m, em relação à base da depressão, contrastando com os flancos do seu setor sul de apenas cerca de 10 m de altura (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015).

De vertentes bastante erodidas, com declives a variar entre os 13° a 24° junto ao topo, onde se destacam escoadas lávicas traquíticas e linhas de água bastante sulcadas na espessa cobertura de depósitos piroclásticos, e os 3° na base, limitadas por arribas vivas e fósseis, com alturas a variar entre mais de 100 m e zonas de escassos metros de altura dominadas por escoadas lávicas (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015).

As principais estruturas tectónicas (Fig. 2.10) refletem um nítido controlo geoestrutural regional definido por vários alinhamentos de cones de escórias e pedra-pomes, domos lávicos e disposição de algumas linhas de água, com direção dominante NW-SE a NNW-SSE, principalmente no flanco norte (Wallenstein, 1999; Carmo *et al.*, 2015). Seguindo esta orientação encontra-se o designado *Graben* da Ribeira Grande, estrutura distensiva e expressiva do *Rift* da Terceira (Wallenstein, 1999; Carmo, 2003), que se prolonga desde o litoral norte até próximo do bordo da caldeira do Vulcão do Fogo (Wallenstein, 1999; Carmo, 2003). Mencionar ainda, a existência de alguns lineamentos com outras direções (NE-SW, N-S e WNW-ESE a E-W) (Carmo, 2013). No flanco S, as direções NE-SW e N-S são mais notáveis, enquanto a orientação WNW-ESE a E-W é mais comum nas proximidades da caldeira (Carmo, 2003).

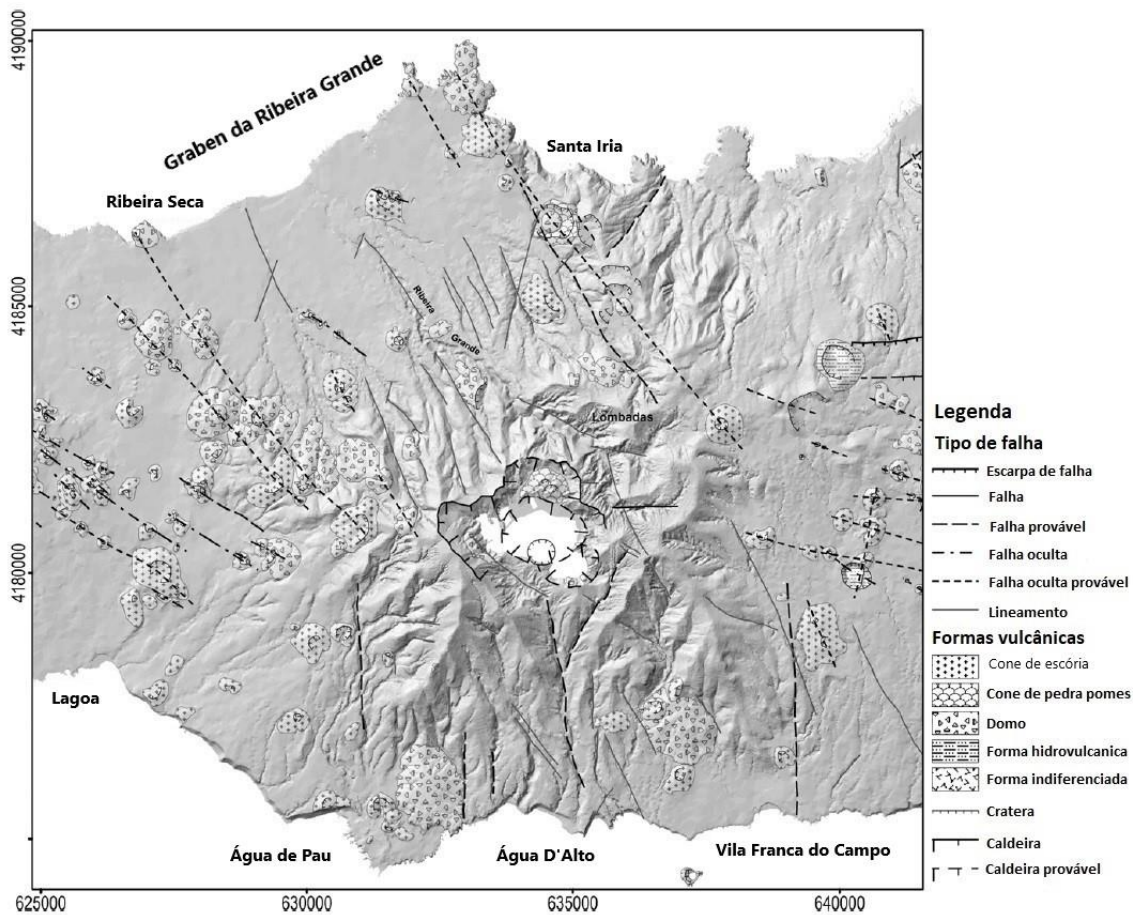


Figura 2.10 - Principais estruturas tectónicas do Vulcão do Fogo (adaptada de Carmo et al., 2015). Projeção UTM, Zona 26S, Datum WGS84.

#### 2.4.2. Sismicidade

A zona central da ilha de São Miguel (Fogo-Congro), compreendida pelo Vulcão do Fogo e pelo Sistema Vulcânico Fissural do Congro, é considerada como uma das zonas sísmicas mais ativas do arquipélago com recorrentes crises sísmicas (Silva *et al.*, 2012, 2015, 2020).

Esta região central, foi palco do primeiro grande evento sísmico que afetou os Açores após o povoamento, ocorrido a 22 de outubro de 1522 com epicentro em terra a cerca de 2 km a norte de Vila Franca do Campo (Silva *et al.*, 2015), como referido anteriormente. Com uma intensidade máxima estimada em X (EMS-98), arrasou a até então capital dos Açores

juntamente com os numerosos movimentos de vertente que desencadeou (Silva *et al.*, 2015 e referencia nele citadas).

Em 2002, a área Fogo-Congro, apresentou um aumento significativo na sua atividade sísmica influenciada pelos sistemas vulcânicos/hidrotermais existentes na zona sob a forma de enxame sísmico, um fenómeno já reconhecido nesta região desde pelo menos 1891 (Nunes e Oliveira, 1998; Silva *et al.*, 2020). Em 2005, ocorreu uma das maiores crises sísmicas registada instrumentalmente nesta zona, a qual decorreu ao longo de vários meses, com vários sismos sentidos pela população, tendo os dois maiores sido registados com magnitude 4 (Silva *et al.*, 2020). Mais recentemente, em 2018, um novo enxame sísmico de curta duração foi registado (Silva *et al.*, 2020).

Alguns destes últimos episódios, podem ter estado relacionados com reativações dos sistemas vulcânicos, como é o caso da crise sísmica de 2005 (Silva *et al.*, 2012). Segundo Trota (2008) e D'Araujo *et al.* (2022), o incremento de atividade sísmica de 2005 acompanhada de deformação crustal, foi resultado de uma nova intrusão magmática em profundidade.

A sismicidade registada nesta região central de São Miguel apresenta assim, algumas particularidades, com a presença de eventos sísmicos de origem vulcânica que não podem ser explicados pela tectónica regional, sugerindo a presença de um campo de tensão local controlado pelo sistema vulcânico/hidrotermal desta região (Silva *et al.*, 2015).

### **2.4.3. História eruptiva**

A história eruptiva do Vulcão do Fogo é uma história bastante complexa com mais de 200000 anos que pode em parte ser compreendida através da sua vulcanoestratigrafia (Muecke *et al.*, 1974; Wallenstein, 1999). Wallenstein (1999) dividiu a estratigrafia deste vulcão em duas unidades geológicas principais: o Grupo Inferior, que inclui todos os produtos vulcânicos mais

antigos com idades superiores a 40000 anos B.P., e o Grupo Superior, que engloba todos os produtos emitidos nos últimos 40000 anos.

O Grupo Inferior representa grande parte do volume do vulcão e compõe a sua base, incluindo fundamentalmente produtos vulcânicos submarinos de natureza basáltica (*s.l.*) emitidos a partir de centros eruptivos monogenéticos (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015). Durante uma sondagem realizada no flanco N do vulcão, Muecke *et al.* (1974) tiveram acesso à rocha com datação mais antiga conhecida deste sistema vulcânico. Esta rocha foi recolhida a 878 m de profundidade e corresponde a uma lava submarina datada com uma idade de  $280000 \pm 140000$  anos B.P. (Mucke *et al.*, 1974). A partir de certa altura, ter-se-ão criado condições para que se estabelecesse uma câmara magmática em profundidade e o início da construção do vulcão central do Fogo a partir do sistema de fraturas predominantes (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015).

O domínio subaéreo inicial deste vulcão é marcado pela predominância de escoadas lávicas de natureza basáltica (*s.l.*), ainda que, intercaladas com materiais de natureza traquítica (*s.l.*) como domos, evidenciando claros processos de diferenciação magmática em profundidade (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015). A rocha aflorante mais antiga a que se teve acesso, corresponde a um traquito pertencente ao domo da Eira Velha no flanco S, com uma idade de  $181000 \pm 15000$  anos B.P datada por Moore e Rubin (1991). Posteriormente, depósitos piroclásticos de queda e fluxo intercalados com outras escoadas lávicas de natureza traquítica (*s.l.*), fizeram parte do processo de consolidação do aparelho vulcânico (Wallenstein, 1999).

Após esta fase de eventos explosivos e efusivos de natureza traquítica (*s.l.*), que perdurou até aproximadamente 40000 anos atrás, seguiu-se um período em que ocorreu novamente atividade vulcânica de natureza basáltica (*s.l.*), com predominância de rochas basálticas principalmente nos flancos, com múltiplos centros eruptivos, marcando a transição do que podemos chamar de Grupo Inferior para o Grupo Superior, conforme descrito por Wallenstein

em 1999. Segundo este autor, estava assim formada a típica morfologia cônica dos vulcões centrais explosivos com proto-caldeira.

O Grupo Superior, abrange todos os produtos vulcânicos emitidos nos últimos 40000 anos, fruto das erupções de natureza basáltica (*s.l.*) ocorridas nas vertentes, bem como das erupções explosivas de natureza traquítica (*s.l.*) localizadas principalmente no interior da caldeira, de estilo pliniano e subpliniano (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015). Wallenstein (1999), dividiu este grupo em unidades ante-Fogo A, onde se inserem as formações das Sequências Eruptivas dos Flancos N e S, para as quais não estabeleceu correlações estratigráficas, mas admitiu terem os mesmos processos vulcânicos envolvidos na sua formação e as unidades pós-Fogo A, que correspondem à Sequência Eruptiva da Lagoa do Fogo.

A morfologia da depressão sumital do vulcão, foi aos poucos moldada por vários eventos eruptivos explosivos de natureza traquítica (*s.l.*) ocorridos no interior da até então caldeira existente, admitindo Wallenstein (1999) uma primeira fase de enchimento, observada através das formações da Roída da Praia e do Porto Formoso (ante-Fogo A), com uma idade entre mais de 34000 anos e os 12000-8000 anos. Ao mesmo tempo verificava-se atividade eruptiva explosiva e efusiva de natureza traquítica (*s.l.*) nos flancos, culminando na formação de cones de pedra-pomes e domos traquíticos (Wallenstein, 1999).

As erupções que estiveram na origem da caldeira atual são vistas como um processo complexo, envolvendo a formação de várias crateras de explosão/colapso (Wallenstein, 1999). Contudo, houve uma erupção muito violenta e de curta duração, do tipo pliniano, que contribuiu de forma significativa para a atual depressão da caldeira. Desta erupção resultou um importante depósito de queda e ignimbritos soldados ao longo dos seus paleovales cobertos em alguns casos por *lahars* da formação da Ribeira Chã (ante-Fogo A), formados no período entre 8000 e 12000 anos (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015).

Seguiu-se um período de dormência da atividade intracaldeira, que recomeça há cerca de 4760±60 anos B.P através de uma erupção explosiva, de natureza traquítica (*s.l.*) do tipo

subpliniana ou pliniana, responsável pela deposição da formação do Pisão (ante-Fogo A) (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015).

Aproximadamente 200 anos depois, deu-se uma das maiores erupções registadas na ilha de São Miguel, a erupção do Fogo A, um evento do tipo pliniano ocorrido no interior da caldeira há cerca de 5000 anos ( $4520 \pm 90$  anos B.P) e cujos depósitos constituem um marco estratigráfico para a ilha, dada a elevada dispersão que apresentam (Wallenstein, 1999; Pensa *et al.*, 2015). Este evento contribuiu também para a atual forma da caldeira e produziu um depósito muito bem preservado que domina a quase totalidade dos afloramentos da ilha, resultado da quase ausência de vento durante a erupção, associada à magnitude do evento (Walker e Croasdale, 1971; Pensa *et al.*, 2015).

O início desta erupção foi marcado por um breve episódio hidromagmático, resultando na emissão de cinzas finas, após o qual, a atividade vulcânica alternou entre fases predominantemente magmáticas, caracterizadas pela presença de depósitos de queda de pedra-pomes e momentos de atividade hidromagmática (Wallenstein, 1999). Numa fase mais avançada, ocorreram colapsos parciais da coluna eruptiva, comprovados pela presença de depósitos de fluxo de baixa concentração de partículas (*surges*) (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015). O colapso total da coluna eruptiva marcou o termo da erupção, ficando referenciada pelo depósito ignimbrítico de grande expressão nos paleovales do vulcão, com especial evidência no interior do *Graben* da Ribeira Grande cuja espessura atinge, em alguns locais, os 20 m (Wallenstein, 1999; Pacheco *et al.*, 2013; Pensa *et al.*, 2015; Wallenstein *et al.*, 2015).

No período pós-Fogo A, e antes do povoamento, ocorreram três erupções explosivas de natureza traquítica (*s.l.*) menos energéticas, do tipo subplinianas. Estas erupções foram designadas por Booth *et al.* (1978) como Fogo B, C e D. A primeira teve o seu foco eruptivo no flanco N (Booth *et al.*, 1978; Wallenstein, 1999) e as duas últimas no interior da caldeira (Booth *et al.*, 1978). Estas erupções foram representativas dos últimos 3000 anos de atividade do vulcão, não contabilizando as erupções históricas, e foram marcadas por uma atividade

mista hidromagmática e magmática, que culminou com a formação das Lombadas (Wallenstein, 1999).

A atividade vulcânica mais recente deste vulcão e historicamente presenciada, teve lugar em 1563 e 1564, com duas erupções a ocorrer no primeiro ano e uma no segundo, respetivamente (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015), eventos que serão abordados com maior rigor no tópico seguinte.

Recentemente, Bettencourt (2022) estudou o sistema de alimentação do Vulcão do Fogo e através de dados de microtermometria das inclusões fluidas aferiu as profundidades a que o magma máfico dos sistemas vulcânicos fissurais vizinhos (Sistema Vulcânico Fissural dos Picos e Sistema Vulcânico Fissural do Congro) parou em áreas de acumulação temporárias na sua ascensão até a superfície. Este estudo comprovou também, a existência de uma maior espessura na crosta associada ao Vulcão do Fogo comparativamente com os sistemas fissurais referidos anteriormente e a presença de sienitos que sugerem a existência de uma câmara magmática traquítica principal (Zanon, 2015, Bettencourt 2022).

#### **2.4.4. Vulcanismo histórico**

Em 1563 acontece a primeira erupção histórica do Vulcão do Fogo (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015). No dia 28 de junho desse ano, ocorre ao fim do dia uma erupção de natureza explosiva traquítica (*s.l.*) no interior da caldeira, materializada como a erupção de maior magnitude após a erupção do Fogo A (Walker e Croasdale, 1971; Wallenstein, 1999). De estilo eruptivo do tipo subpliniano, apresentou uma alternância entre fases de carácter hidromagmáticas e magmáticas (Wallenstein, 1999; Wallenstein *et al.*, 2015), com o desenvolvimento de uma coluna eruptiva de 19 km de altura máxima, responsável pela dispersão de material preferencialmente para ENE da ilha (Aguiar, 2018). Gaspar *et al.* (2015b e referências nele citadas) reportam, ainda, duas vítimas mortais relacionadas com a inalação de gases vulcânicos já após o final desta erupção.

Quatro dias depois do início desta primeira erupção, no dia 2 de julho, e segundo os relatos históricos, ocorreu uma segunda erupção de natureza efusiva basáltica, localizada no flanco N, no então designado Pico do Sapateiro, um domo traquítico que ficou conhecido como Pico Queimado depois deste evento (Wallenstein, 1999). De estilo eruptivo havaiano, resultou na abertura de duas bocas eruptivas ao longo de uma fratura de direção NW-SE, responsáveis pela projeção de produtos vulcânicos incluindo, a produção de duas escoadas lávicas, uma que correu para N atingindo a Freguesia da Ribeira Seca e o mar e outra que progrediu 2 km para NW (Wallenstein, 1999). Outros autores (Ferreira, 2000; Ferreira *et al.*, 2015) têm atribuído este evento ao Complexo Vulcânico Fissural dos Picos.

A 10 de fevereiro de 1564, ocorreram uma série de explosões freáticas que põem termo aos eventos eruptivos deste vulcão até aos dias de hoje (Wallenstein, 1999). Apesar de não existir grande informação sobre esta erupção, Wallenstein (1999), localiza-as no mesmo local da primeira erupção de 1563, sendo responsável pelo alargamento da cratera associada à erupção anterior e pelo desenvolvimento de pequenos *lahars* que correram sobre o flanco sul do vulcão.

### 2.4.5. Manifestações Secundárias de Vulcanismo

Presentemente, o vulcanismo secundário (Fig. 2.11) deste aparelho vulcânico traquítico, concentra-se sobretudo no seu flanco norte e está associado ao sistema de falhas NW-SE que definem o *Graben* da Ribeira Grande (Ferreira *et al.*, 2005; Cruz *et al.*, 2010; Carmo *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2022; Viveiros *et al.*, 2023a). Centrado nesta área, encontram-se os três principais campos fumarólicos: Caldeira Velha, Caldeiras da Ribeira Grande e Pico Vermelho (Ferreira *et al.*, 2005; Caliro *et al.*, 2015; Viveiros *et al.*, 2023a). No presente estudo consideram-se que as emissões fumarólicas que surgiram na zona envolvente ao poço geotérmico RG4 após 2010 (Uchôa *et al.*, 2023) se incluem no campo fumarólico das Caldeiras da Ribeira Grande. As fumarolas destas áreas de desgaseificação são de baixa temperatura e

com composição química típica de fluidos hidrotermais, onde predomina a emissão de vapor de água e de CO<sub>2</sub>, e a presença em menores quantidades de H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, He e CO (Caliro *et al.*, 2015; Viveiros *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2022). A composição isotópica do carbono (<sup>13</sup>C) do CO<sub>2</sub> emitido nas fumarolas das Caldeiras da Ribeira Grande e área envolvente ao furo geotérmico RG4 varia entre -4,14 ‰ e -3,97 ‰, confirmando a origem mantélica dos fluidos hidrotermais (Caliro *et al.*, 2015).

A utilização de geotermómetros em estudos baseados na composição geoquímica destas emissões fumarólicas e a amostragem de gás em poços geotérmicos existentes neste flanco, permitiu inferir temperaturas médias de equilíbrio nos reservatórios de 256 °C para as Caldeiras da Ribeira Grande e 229 °C para a Caldeira Velha, estando estes valores em concordância com as temperaturas medidas nos poços geotérmicos, que variam entre um mínimo de 229 °C e um máximo de 252 °C (Pereira *et al.*, 2022).

Encontram-se igualmente presentes, emissões frias de CO<sub>2</sub> associadas à nascente de água gasocarbónica das Lombadas, bem como, nascentes termais associadas aos campos fumarólicos da Caldeira Velha e das Caldeiras da Ribeira Grande e ainda à nascente termal da Ladeira da Velha, localizada junto ao mar, próxima do Porto Formoso (Cruz, 2003; Cruz *et al.*, 2010). Branco *et al.* (2021) verificaram também, a presença de <sup>222</sup>Rn nas águas subterrâneas de São Miguel, com os valores anormalmente mais elevados localizados em ambos os flancos do Vulcão do Fogo quer durante o período de inverno, quer no verão. Os valores mais elevados foram registados no flanco norte, com 551,64 Bq L<sup>-1</sup> durante o inverno e 559,67 Bq L<sup>-1</sup> durante o verão. No flanco sul do vulcão os valores mais elevados foram de 155,9 Bq L<sup>-1</sup> durante o período de inverno e 154,31 Bq L<sup>-1</sup> durante o período de verão.

Para além de manifestações visíveis, são também conhecidas áreas de desgaseificação difusa de CO<sub>2</sub> através dos solos na zona envolvente ao Pico Vermelho (Marcos *et al.*, 2003; Marcos, 2006; Viveiros *et al.*, 2015), na freguesia da Ribeira Seca da Ribeira Grande (Marcos, 2006; Viveiros *et al.*, 2015) e na zona envolvente às Caldeiras da Ribeira Grande (Viveiros *et al.*, 2023a).

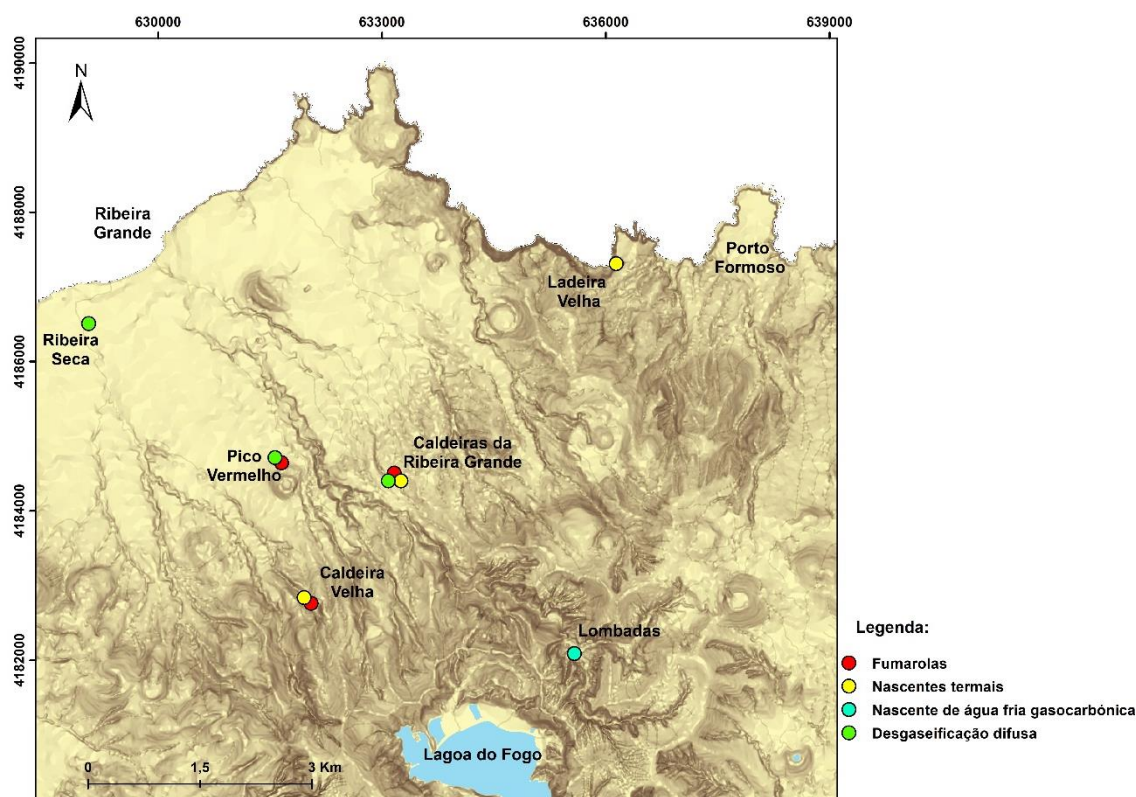


Figura 2.11 - Localização das manifestações de vulcanismo secundário do flanco norte do Vulcão do Fogo. Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Na zona do Pico Vermelho foram detetadas concentrações de  $\text{CO}_2$  no solo a variar entre valores nulos (0 % vol.) e um máximo de 96,6 % vol. no designado Pico que Arde, bem como, temperaturas do solo a oscilar entre os 13,6 °C e os 98,6 °C (Marcos *et al.*, 2003; Marcos, 2006).

Marcos (2006) cartografou ainda, toda a região Fogo-Congro, identificando um máximo de concentração de  $\text{CO}_2$  no solo de 81,5 % vol. (excluindo a área do Pico Vermelho, anteriormente referida) junto à nascente gasocarbónica das Lombadas e observou uma anomalia a sul e a este do Monte Escuro tendo encontrado um valor máximo de 19,7 % vol. na zona do Pasto do Terreiro. Este estudo contabilizou um total de 1123 pontos amostrados, que abrangeram inclusive a área sul do Vulcão do Fogo, não tendo sido detetada qualquer anomalia química e/ou térmica nesta área. No flanco sul do Vulcão do Fogo os valores máximos de concentração

de CO<sub>2</sub> no solo detetados foram inferiores a 6 % vol. e a temperatura máxima do solo registada foi de 25 °C durante o verão (Marcos, 2006).

Recentemente Viveiros *et al.* (2023a), realizaram um trabalho na zona envolvente ao campo fumarólico das Caldeiras da Ribeira Grande que se centrou no estudo dos fluxos de CO<sub>2</sub> no solo e mediram valores de fluxo entre 6,6 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e 5427 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, sendo que, os valores mais elevados foram encontrados em zonas do solo com presença de anomalias térmicas. Foi estimada uma emissão de cerca de 40 t d<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> para uma área de aproximadamente 0,27 km<sup>2</sup>, excluindo a contribuição das fumarolas (Viveiros *et al.*, 2023a).

Tal como referido, a desgaseificação do solo, assim como o aparecimento de novas áreas fumarólicas e zonas de anomalia térmica, que ocorreram nesta última área a partir de 2010, foram devidas a um incidente ocorrido na área envolvente às Caldeiras da Ribeira Grande, durante a perfuração de um poço geotérmico (Uchôa *et al.*, 2023; Viveiros *et al.*, 2023a).

No flanco norte do Vulcão do Fogo encontra-se o campo geotérmico da Ribeira Grande, classificado como de alta entalpia e de fase líquida dominante, que permite atualmente o funcionamento de duas centrais geotérmicas, a central do Pico Vermelho e a central de Cachaço-Lombadas, exploradas pela EDA Renováveis S.A.. Estas centrais geotérmicas são responsáveis pela produção de cerca de 44 % da energia elétrica em São Miguel (Pereira *et al.*, 2022 e referências nele citadas).

No interior da caldeira do Vulcão do Fogo não existe conhecimento de qualquer tipo de manifestação secundária quer nos bordos da cratera, quer a partir da lagoa (Andrade *et al.*, 2020).

Atualmente são realizadas amostragens regulares nas fumarolas e nascentes deste sistema vulcânico, paralelamente ao programa de monitorização geoquímica contínuo existente com recurso a duas estações permanentes de medição de fluxo de CO<sub>2</sub> (referências GFOG3.1 e GFOG4), ambas instaladas no flanco norte do Vulcão do Fogo (Viveiros *et al.*, 2008b, 2015; Oliveira *et al.*, 2018).

Para além das emissões subaéreas reconhecidas, existem emissões submarinas previamente identificadas (Moreno *et al.*, 2016; Viveiros *et al.*, 2016) na zona da Ladeira da Velha no flanco norte do Vulcão do Fogo. Os dados mostraram que o CO<sub>2</sub> é o gás mais abundante (99 molar %), sendo também detetada a presença de outros gases como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar e CH<sub>4</sub> (Moreno *et al.*, 2016). Por outro lado, foi verificada a ausência de H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (Moreno *et al.*, 2016).

Andrade *et al.* (2023) publicaram recentemente o mapa de desgaseificação de CO<sub>2</sub> da zona cratérica do ilhéu de Vila Franca do Campo, localizado a sul do Vulcão do Fogo, não tendo sido detetadas anomalias geoquímicas ou térmicas nessa área. O estudo contabilizou 143 amostragens de fluxo de CO<sub>2</sub>, entre outros parâmetros (pH, condutividade elétrica e profundidade) numa área total com cerca de 0,02 km<sup>2</sup> (Andrade *et al.*, 2023). O fluxo variou entre um mínimo e um máximo de 0,58 e 10,99 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> respetivamente, estimando-se uma emissão total de CO<sub>2</sub> de 0,05 t d<sup>-1</sup> (Andrade *et al.*, 2023). Contou também, com uma amostragem isotópica em profundidade num dos locais com maior fluxo detetado, que revelou uma origem biogénica para o CO<sub>2</sub> emitido (Andrade *et al.*, 2023).

### 2.5. OCUPAÇÃO DOS SOLOS NA ÁREA DE ESTUDO

No que diz respeito à ocupação dos solos da área de estudo (Fig. 2.12), esta é maioritariamente composta por áreas agrícolas, nomeadamente pastagens, terras aráveis e áreas agrícolas heterogéneas. Podem-se observar também florestas de folhosas, zonas apauladas e de vegetação herbácea natural. Os territórios artificializados são, maioritariamente, formados pelo tecido urbano contínuo e descontínuo e pelas redes viárias e espaços associados. Junto à linha de costa destacam-se, alguns matos, alguma vegetação esparsa, praias e rocha nua.

## 2. ENQUADRAMENTO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO

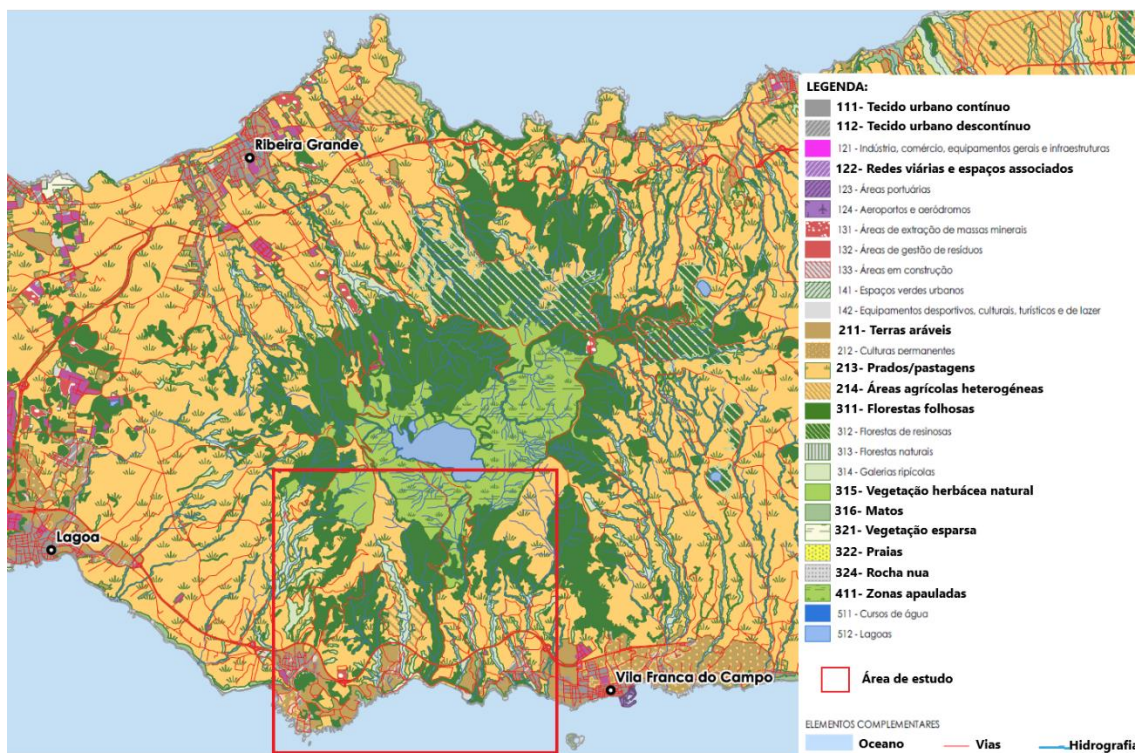


Figura 2.12 - Carta de ocupação do solo (2018), para a zona central da ilha de São Miguel com destaque para a área de estudo (quadrado vermelho) (adaptada do Portal do Governo dos Açores, 2023).

### 3. EQUIPAMENTOS E METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM

#### 3.1. NOTA PRÉVIA

A monitorização geoquímica de um sistema vulcânico permite definir a linha de base representativa do comportamento do sistema durante períodos de repouso, podendo contribuir no futuro, para o reconhecimento de eventuais reativações e possíveis cenários indicativos de erupção vulcânica (*e.g.*, Fischer e Chiodini, 2015; Pallister e Mcnutt, 2015).

A geoquímica de gases é uma das técnicas de monitorização aplicada em áreas vulcânicas e o seu recurso pode contribuir, por exemplo, para (1) distinguir a origem dos gases, (2) identificar a presença de intrusões magmáticas, (3) avaliar a quantidade de voláteis dissolvidos no magma, e conseqüentemente o seu potencial explosivo, (4) para além de contribuir para a avaliação do risco associado às libertações gasosas durante uma erupção vulcânica, ou um estado de quiescência vulcânica (*e.g.*, Chiodini *et al.*, 1998, 2008; Delmelle e Stix, 2000; Mcnutt *et al.*, 2000; Stix e Gaonac`H, 2000; Wallace e Anderson, 2000; Williams-Jones e Rymer, 2000, 2015; Cardellini *et al.*, 2003; Viveiros, 2003, 2010; Chiodini, 2009; Viveiros *et al.*, 2010, 2015; Silva, 2013; Burgisser e Degruyter, 2015; Fischer e Chiodini, 2015; Pallister e Mcnutt, 2015; Wallace *et al.*, 2015; Bini *et al.*, 2019).

A seleção das técnicas de monitorização a utilizar num determinado sistema depende do tipo de emissão gasosa existente. No caso particular do flanco sul do Vulcão do Fogo não foram identificadas, em trabalhos anteriores, manifestações subaéreas de gás, como fumarolas ou nascentes termais e de água gasocarbónica. Assim, as técnicas geoquímicas para identificação de potenciais emissões gasosas no flanco sul do Vulcão do Fogo são as aplicadas em áreas de desgaseificação difusa através dos solos.

No presente trabalho foram efetuadas medições ao fluxo de CO<sub>2</sub> emitido a partir do solo pelo método da câmara de acumulação (Chiodini *et al.*, 1998). Alguns dos pontos amostrados

foram selecionados para determinação da composição isotópica do carbono presente no CO<sub>2</sub> medido ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ), segundo a metodologia definida por Chiodini *et al.* (2008). Determinou-se também, e à semelhança de outros trabalhos (*e.g.*, Silva, 2013; Liu *et al.*, 2022), a concentração de <sup>222</sup>Rn presente no solo, recorrendo-se para isso a um detetor de partículas  $\alpha$ . Este trabalho focou-se ainda, na identificação e localização de possíveis emissões gasosas submarinas e respetiva caracterização, tendo a sua amostragem seguido a denominada metodologia de Giggenbach (Giggenbach e Goguel, 1989) adaptada à amostragem subaquática.

## 3.2. DESGASEIFICAÇÃO DIFUSA DE CO<sub>2</sub>

### 3.2.1. Medições de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo

Para a determinação dos fluxos de CO<sub>2</sub> emitidos através do solo (Fotografia 3.1), aplicou-se o método da câmara de acumulação (Chiodini *et al.*, 1998). Recorreu-se para tal, a uma estação portátil com referência WS1018, fabricada pela empresa West Systems® S.r.l. e equipada com uma câmara de acumulação cilíndrica de metal de 200 mm de diâmetro. Este equipamento é composto por um sensor de infravermelhos LICOR LI-800 (L-IR) com escala máxima de 20000 ppm, que permite efetuar medições de fluxo de CO<sub>2</sub> no intervalo entre 0 e 30000 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (West Systems, 2014).



Fotografia 3.1 - Medição do fluxo de  $\text{CO}_2$  através da A) estação portátil WS1018 equipada com B) câmara de acumulação numa das áreas de estudo.

O método da câmara de acumulação permite ao utilizador efetuar uma medição direta do  $\text{CO}_2$  transferido do solo para a atmosfera independentemente do tipo de transporte presente (difusão ou convecção) e das propriedades físicas do solo (Chiodini *et al.*, 1998).

A câmara de acumulação é colocada no solo e o  $\text{CO}_2$  é aspirado para o sensor de infravermelhos (L-IR), onde passa pelo espectrofotômetro de infravermelhos, sendo injetado novamente na câmara de acumulação de forma a manter a pressurização e homogeneização dentro da mesma (Chiodini *et al.*, 1998). O incremento da concentração de  $\text{CO}_2$  por unidade de tempo permitiu obter um fluxo em  $\text{ppm s}^{-1}$  em cada local amostrado no terreno, recorrendo-se para isso ao software “FluxManager” (West Systems® S.r.l.) (Chiodini *et al.*, 1998; 2008).

A estação portátil, encontra-se equipada também, com um barómetro que permite determinar os valores da pressão atmosférica ao longo das medições efetuadas no terreno. A medição da temperatura do solo a cerca de 15 cm de profundidade em cada local amostrado, foi efetuada com recurso a um termómetro digital portátil *Rotronic* T51 (Fotografia 3.2 (A)) com uma gama de deteção entre os -70 e os 500 °C. Em cada dia de amostragem, foram ainda efetuadas medições da temperatura do ar, a aproximadamente 1 m de altura, de modo a monitorizar a variabilidade das condições meteorológicas ao longo das campanhas realizadas. Estes dados foram fundamentais na conversão dos valores iniciais do fluxo de CO<sub>2</sub> (ppm s<sup>-1</sup>) em g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, considerando-se a área da câmara de acumulação (0,03 m<sup>2</sup>) e os valores de pressão atmosférica e temperatura no solo em cada medição.

As localizações dos pontos de amostragem foram determinadas com auxílio de um GPS (Global Positioning System) *GARMIN*, modelo GPSMAP® 86s (Fotografia 3.2 (B)) e introduzidas posteriormente num Sistema de Informação Geográfica (SIG) (*software ArcGIS*® 10.8.1 da ESRI).



Fotografia 3.2 - A) Termómetro Rotronic T51 e B) GPSMAP® 86s utilizados na medição da temperatura do ar e do solo e georreferenciação dos pontos de amostragem, respetivamente.

#### **3.2.1.1. Campanha de amostragem**

Considerando a relação normalmente estabelecida entre as estruturas tectónicas e áreas de desgaseificação difusa (e.g., Chiodini *et al.*, 2001; Tamburello *et al.*, 2018), as áreas cartografadas neste trabalho foram previamente seleccionadas e basearam-se na tectónica do Vulcão do Fogo segundo Carmo *et al.* (2015) e no estudo de geofísica de Hogg *et al.* (2021) para a mesma área. Estes trabalhos permitiram identificar e restringir potenciais áreas de interesse e que poderiam sugerir a presença de zonas de emissão de gases vulcânicos.

Como já foi referido, a desgaseificação difusa através do solo ocorre normalmente associada a estruturas tectónicas por onde a componente gasosa profunda preferencialmente migra

até à superfície. De facto, as várias áreas de desgaseificação identificadas no flanco norte do Vulcão do Fogo, têm sido associadas às estruturas tectónicas que caracterizam o denominado *graben* da Ribeira Grande (e.g., Pereira *et al.*, 2022; Viveiros *et al.*, 2023a). Por outro lado, o trabalho recente de Hogg *et al.* (2021) sugere a existência de zonas de alteração hidrotermal localizadas a norte das freguesias da Ribeira Chã e Água de Pau, no concelho de Lagoa e na freguesia de Água de Alto no concelho de Vila Franca do Campo.

As campanhas de amostragem do fluxo de CO<sub>2</sub> decorreram entre os meses de novembro de 2022 e maio de 2023 e consideraram 10 áreas no flanco sul do Vulcão do Fogo, contabilizando no seu total 953 medições de fluxo de CO<sub>2</sub> e temperatura no solo e uma área total com cerca de 0,70 km<sup>2</sup> (Fig. 3.1). A estratégia de amostragem teve por base a definição de uma grelha irregular e estabeleceu-se uma distância aproximada de 20 metros entre cada local amostrado, sendo que, sempre que os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> medidos o justificavam, a distância era ajustada. Durante a cartografia das áreas selecionadas, quando possível, foram efetuados perfis transversais às estruturas tectónicas previamente identificadas (Fig. 3.1 (C1 a C4)), ou na proximidade das mesmas (Fig. 3.1 (B1 e B2)). Foram realizadas, também, amostragens nos terrenos envolventes ao Domo localizado na proximidade da freguesia de Água de Pau e Ribeira Chã (Fig. 3.1 (A1 a A4)), locais sinalizados pelo estudo de Hogg *et al.* (2021) como zonas com eventual alteração hidrotermal.

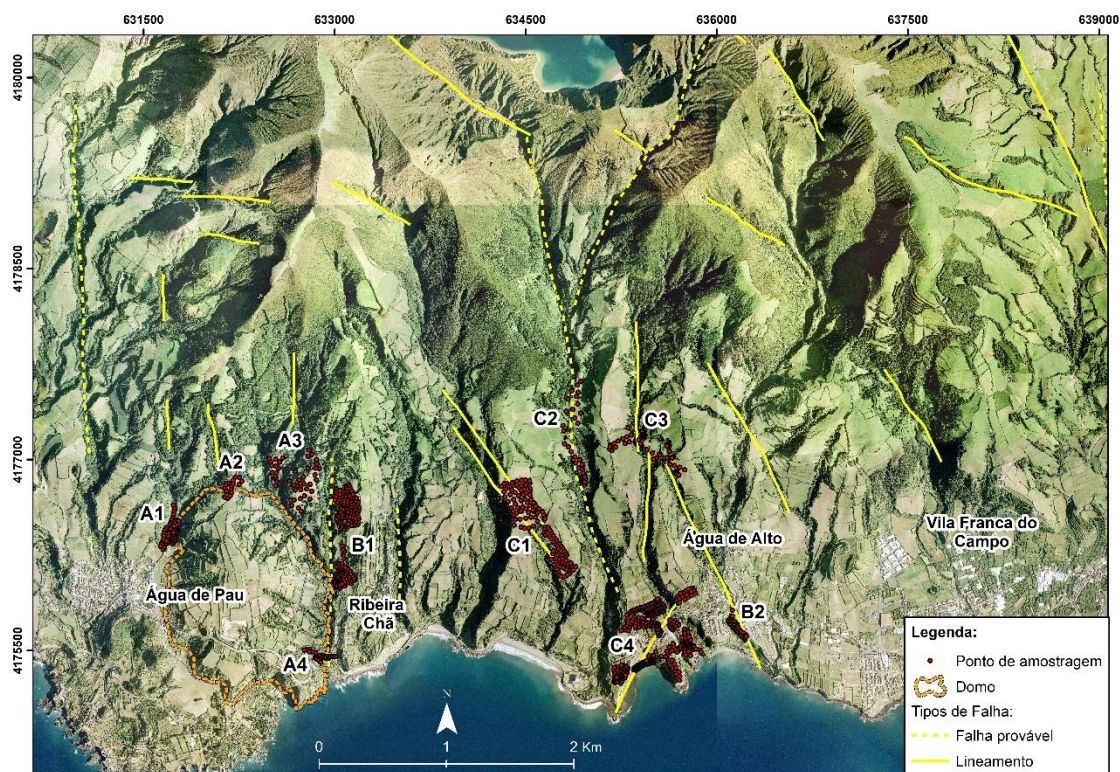


Figura 3.1 - Localização dos pontos de amostragem do fluxo de  $\text{CO}_2$  e temperatura no solo no flanco sul do Vulcão do Fogo. Cada área considerada encontra-se identificada pela respetiva letra e numeração. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Os trabalhos de campo foram executados em dias com condições meteorológicas semelhantes, nomeadamente, dias de tempo estável, com pouco vento, sem pluviosidade e pressão barométrica alta, uma vez que, alguns fatores meteorológicos como, a temperatura do ar e do solo, a humidade relativa do ar, a direção e velocidade do vento, a precipitação e a pressão barométrica podem afetar significativamente os fluxos superficiais (Viveiros, 2003; 2010; Viveiros *et al.*, 2015; Oliveira *et al.*, 2018). Nos dias imediatamente a seguir a períodos de elevada pluviosidade, mesmo perante as condições referidas anteriormente, não foram realizadas amostragens, uma vez que o solo poderia ainda se encontrar saturado em água, podendo afetar as medições.

Adicionalmente, e de forma a avaliar a variabilidade dos valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  ao longo das amostragens, definiram-se ainda, dois pontos de controlo localizados na freguesia de Ribeira

Seca no concelho de Vila Franca do Campo (Fig. 3.2), os quais eram amostrados antes ou depois do dia de campo, de forma a comparar e/ou identificar possíveis alterações nos fluxos de gás fruto de potenciais efeitos das condições meteorológicas.

A estratégia aplicada em campo foi ajustada a cada área de estudo de forma a obter a melhor cobertura possível, uma vez que a distribuição espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> pode ser bastante heterogénea (Viveiros, 2010) e desta forma alcançar com maior precisão a variabilidade espacial. Contudo, e como seria de esperar, nem sempre foi possível realizar algumas amostragens nos locais desejados dadas as características naturais do terreno como, linhas de água de grandes dimensões bastante sulcadas (Fig. 3.2 (X)) e existência de declives acentuados com presença de vegetação vigorosa e acessos inexistentes (Fig. 3.2 (Y)). As características antropogénicas também foram, por vezes, um contratempo como, presença de infraestruturas (habitações e redes viárias, autorização para entrada em terrenos privados, bem como a existência de terrenos em cultivo (Fig. 3.2 (Z))).

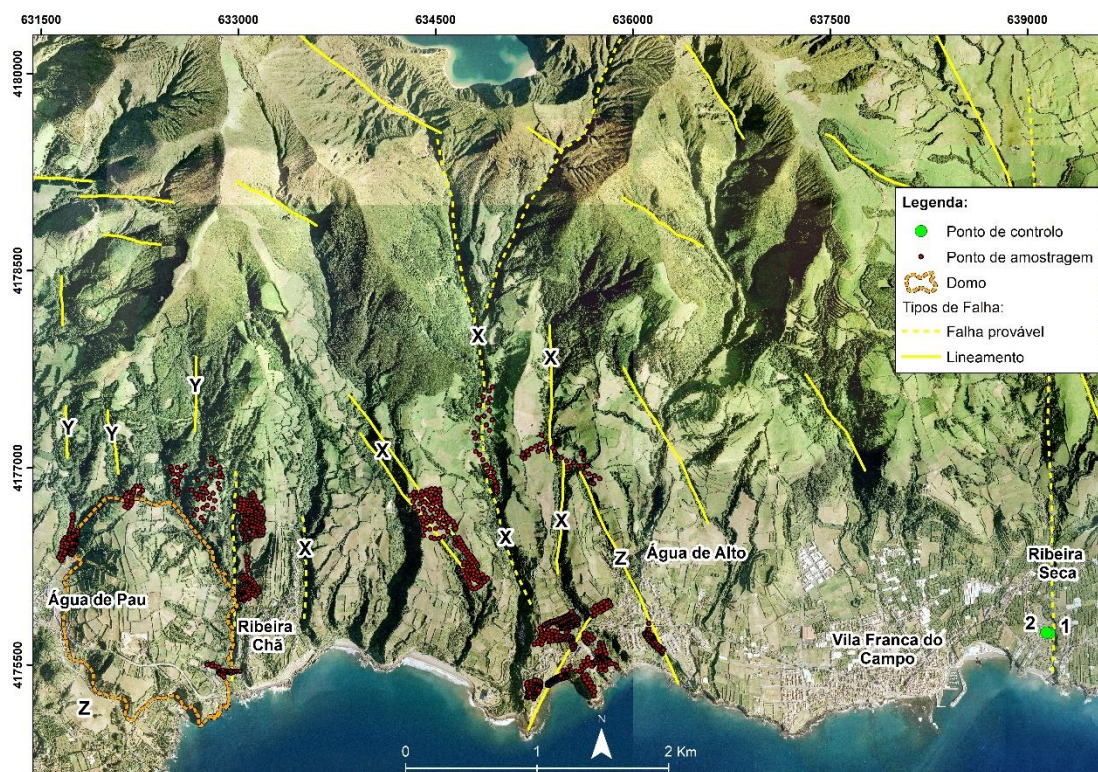


Figura 3.2 - Localização dos pontos de controle na freguesia de Ribeira Seca e sinalização dos locais de acesso condicionado para a medição dos fluxos de  $\text{CO}_2$ . Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

### 3.2.2. Amostragem e determinação isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ )

O  $\text{CO}_2$  emitido a partir do solo pode ter diferentes origens (biogénica, vulcânica/hidrotermal). Segundo Chiodini *et al.* (2008), os fluxos de  $\text{CO}_2$  com origens diferentes podem-se sobrepor, com valores na mesma ordem de grandeza, podendo ser difícil a sua distinção. Assim, aqueles autores desenvolveram uma metodologia baseada no estudo combinado do fluxo de  $\text{CO}_2$  e dos isótopos de carbono do  $\text{CO}_2$  amostrado ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ), a qual foi aplicada no presente estudo. Após a identificação de três áreas com valores mais elevados de fluxo de  $\text{CO}_2$  na campanha referida anteriormente, foram selecionados alguns pontos de amostragem onde se procedeu

à recolha de amostras de gás de forma a reconhecer a origem destes fluxos (Fotografia 3.3), seguindo-se a metodologia de Chiodini *et al.* (2008).

Esta metodologia implica a recolha de gás para análise isotópica durante as medições de fluxo de CO<sub>2</sub>, diferenciando-se este circuito de amostragem apenas pela colocação de uma válvula na tubagem de transporte do gás a seguir ao sensor de infravermelhos, que permitiu a abertura quando desejada de uma nova via onde se inseriu uma seringa para a recolha da amostra de gás, designado também por *efluxo*.



Fotografia 3.3 - Medição simultânea do fluxo de CO<sub>2</sub> no solo e amostragem de gás para análise isotópica posterior pela metodologia desenvolvida por Chiodini *et al.* (2008). Utilização da estação portátil equipada com câmara de acumulação, onde é possível observar a A) válvula de abertura e fecho e a B) seringa para a recolha de gás ao longo da tubagem de transporte de gás de retorno do sensor de infravermelhos para a câmara de acumulação.

Em cada local escolhido foram recolhidas duas amostras de gás com diferentes concentrações. A concentração “A” (CA) deveria apresentar no mínimo cerca de 600 ppm e a

concentração “B” (CB) ser sempre superior à CA, e de preferência com algumas dezenas de ppm de diferença. Após a abertura da válvula para a recolha do gás na seringa, é importante ter atenção que a concentração tende a baixar novamente, principalmente em locais onde os fluxos são baixos, devendo-se aguardar até ser novamente atingida a concentração pretendida.

O gás foi recolhido com uma seringa de plástico de 20 ml e inserido em frascos de vidro de 12 ml selados, que foram pré-evacuados. As amostras foram posteriormente enviadas, no menor período de tempo possível, para análise de forma a evitar o fracionamento isotópico durante o intervalo de tempo entre a recolha e a análise. As análises foram efetuadas no Instituto Nacional de Geofísica e Vulcanologia (INGV), Observatório Vesuviano, em Itália (Fotografia 3.4). A concentração de CO<sub>2</sub> e a composição isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ), foram determinadas num cromatógrafo (*Agilent Technologies 6890N*, GC) equipado com um espectrómetro de massa de fluxo contínuo (*Thermo-Finnigan Delta<sup>plus</sup> XP*, MS), com erro associado, respetivamente, de  $\pm 0.1 \text{ ‰}$  para a composição isotópica e  $\pm 3 \%$  na concentração de CO<sub>2</sub>. O cromatógrafo encontra-se equipado com uma coluna capilar (HP-plotQ capillary, 30m x 0.53mm x 25 $\mu\text{m}$ ; utilizando o He como gás de arraste), um detetor TCD e um dispositivo capaz de trocar ou dividir o fluxo de gás da coluna para o detetor TCD e para o espectrómetro de massa. Durante a análise, os componentes do gás são transferidos na íntegra para o detetor TCD de forma a evitar a formação de espécies indesejáveis na fonte do espectrómetro de massa (NO<sub>x</sub>).



*Fotografia 3.4 - Determinação isotópica de carbono no Observatório Vesuviano, do Instituto Nacional de Geofísica e Vulcanologia através do espectrômetro de massa de fluxo contínuo associado a um cromatógrafo (Agilent Technologies 6890N).*

Foram realizadas 24 recolhas no seu total, 22 delas nas três áreas identificadas com diferentes fluxos de CO<sub>2</sub> e sem anomalias térmicas anteriormente detetadas, e duas nos dois pontos de controlo estabelecidos durante a cartografia do fluxo de CO<sub>2</sub> (Fig. 3.3). Duas das áreas amostradas (B1 e C3) contavam com a presença de vegetação, nomeadamente, milho e erva de pasto, ambas sem presença de árvores de grande porte e a terceira área (C4) tratando-se de uma praia de areia não apresentava qualquer tipo de vegetação.

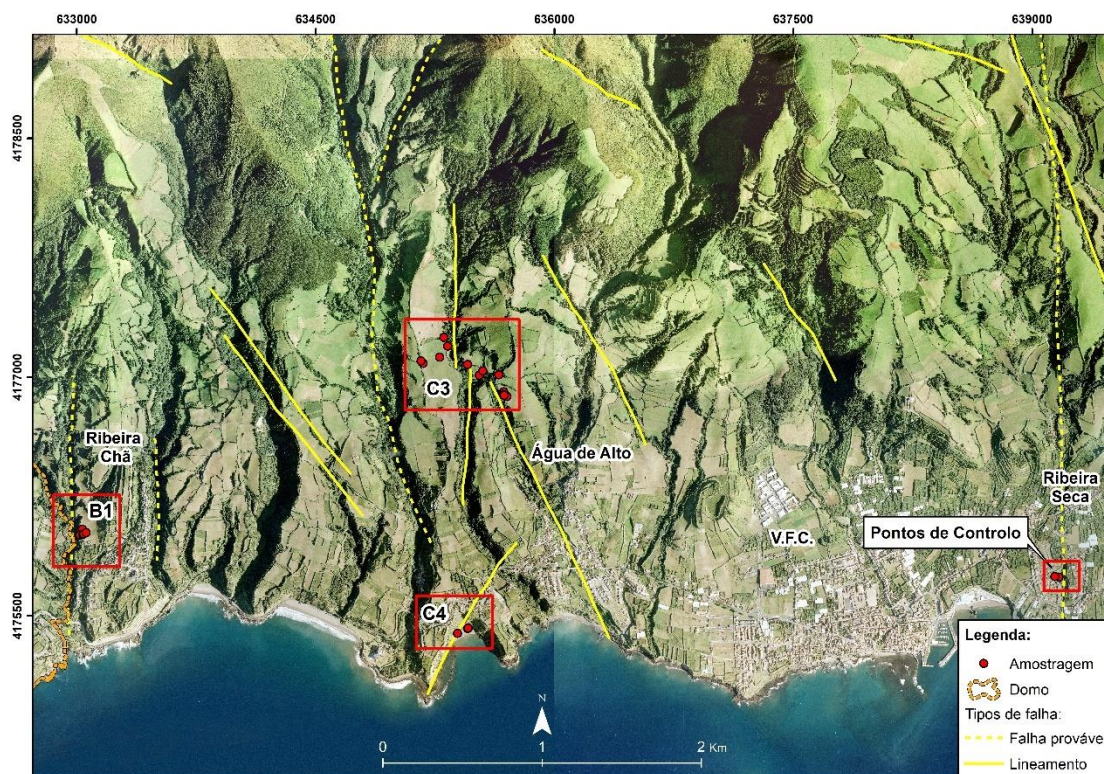


Figura 3.3 - Locais da recolha das amostras de gás para análise isotópica de carbono em três áreas distintas. Legenda: B1) Ribeira Chã; C3) Norte de Água de Alto; C4) Praia da Pedreira. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

### 3.3. DESGASEIFICAÇÃO DIFUSA DE $^{222}\text{Rn}$

#### 3.3.1. Medições da concentração de $^{222}\text{Rn}$ no solo

As medições da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  presentes no solo da vertente sul do Vulcão do Fogo, foram efetuadas recorrendo a um detetor de partículas  $\alpha$ , designado por RAD7. Este equipamento, fabricado pela empresa *DurrIDGE Company, Inc.* (EUA), possui uma capacidade de deteção entre os 4 e os 400 000 Bq m<sup>-3</sup> e uma precisão de  $\pm 5\%$  (DurrIDGE Company, 2021).

A detecção das partículas  $\alpha$  por este equipamento é feita através de um detetor sólido de silício que converte a radiação  $\alpha$  num sinal elétrico. Por outro lado, a aplicação da espectrometria de partículas  $\alpha$  permite ainda, o reconhecimento do isótopo responsável pela emissão desta partícula através da respetiva energia libertada (DurrIDGE Company, 2021).

O espectro de energia de partículas  $\alpha$  do RAD7 varia numa escala de 0 a 10 MeV e é apresentado em 8 janelas com diferentes intervalos de energia, sendo a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  contabilizada através do decaimento do polónio 218 ( $^{218}\text{Po}$ ) e polónio 214 ( $^{214}\text{Po}$ ) amostrado nas janelas A e C (DurrIDGE Company, 2021).

Para a determinação mais rápida da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo da área de estudo, utilizou-se o modo *Sniff*, que apenas contabiliza as partículas  $\alpha$  resultantes do decaimento do  $^{218}\text{Po}$ , dado o seu curto tempo de semivida de apenas 3 minutos, o que permite que ao fim de cerca de 15 minutos a contagem atinja o equilíbrio com a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  (Silva, 2013).

A metodologia aplicada em cada local amostrado (Fotografia 3.5) passou pela aspiração do gás para o detetor, através de uma sonda de ferro inserida no solo a uma profundidade de aproximadamente 60 centímetros. Numa primeira fase, o gás passa por uma unidade de secagem para absorção da humidade e por um filtro de partículas ultrafinas de 0,2 microns imediatamente antes de entrar no detetor RAD7. Cada amostragem decorreu durante 20 minutos, divididos em quatro ciclos de 5 minutos cada um (C1, C2, C3 e C4), sendo apenas a média dos dois últimos contabilizada (C3 e C4). No fim de cada medição, a humidade no interior do detetor foi verificada e apenas os valores obtidos com humidade igual ou inferior a 10 % foram validados, uma vez que valores superiores provocam uma subavaliação dos dados de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  obtidos. Nos casos em que este critério não foi garantido, a medição foi repetida após uma absorção da humidade através do funcionamento do detetor em circuito fechado. Entre cada local amostrado o circuito foi purgado (modo *Purge*) com ar atmosférico durante 10 minutos, de modo a limpar qualquer partícula  $\alpha$  da medição anterior.



Fotografia 3.5 - Procedimento aplicado na medição da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  do solo na área de estudo. Legenda: A) equipamento RAD7; B) sonda de ferro; C) unidade de secagem.

As coordenadas dos locais de cada medição e do levantamento da temperatura do ar e do solo a aproximadamente 15 cm de profundidade, foram obtidas com o mesmo equipamento GPS e termómetro digital portátil utilizados no estudo do fluxo de  $\text{CO}_2$  (Fotografia 3.2).

#### **3.3.1.1. Campanha de amostragem**

A campanha de amostragem da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  foi executada nos meses de junho e julho de 2023 e contabilizou no seu total 27 medições (Fig. 3.4). A seleção das áreas de amostragem (Fig. 3.4 (A4', B1', C1', C3' e C4')), teve por base os mesmos critérios descritos para a seleção das áreas da campanha de medição dos fluxos de  $\text{CO}_2$ . Adicionalmente, teve-

se ainda em consideração a localização de alguns valores anómalos de fluxo de  $\text{CO}_2$  medidos (Fig. 3.4 (B1', C3' e C4')), uma vez que o  $\text{CO}_2$  pode funcionar como gás de arraste para o  $^{222}\text{Rn}$ . A estratégia aplicada passou pela realização de perfis transversais às estruturas tectônicas da área de estudo, de modo a avaliar a variabilidade espacial da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  nas zonas de maior permeabilidade. Contudo, em algumas zonas, não foi possível traçar perfis transversais (Fig. 3.4 (X' e Z')) devido há existência de descontinuidades produzidas quer pelas características antropogénicas do terreno, quer pela existência de linhas de água de grande dimensão e taludes muito acentuados.

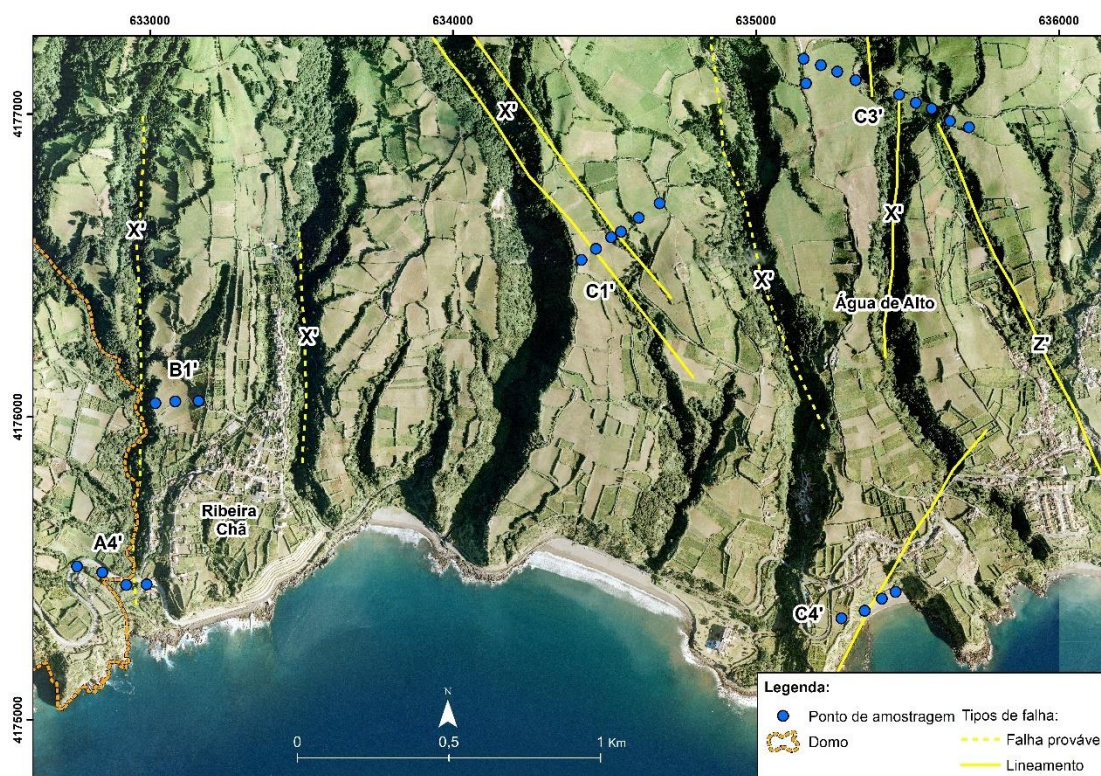


Figura 3.4 - Localização dos pontos de amostragem da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e temperatura no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Os trabalhos de campo foram executados com condições meteorológicas semelhantes, principalmente, em períodos de alta pressão e sem pluviosidade de modo a minimizar qualquer influência nos valores medidos, à semelhança do estabelecido para o fluxo de  $\text{CO}_2$ .

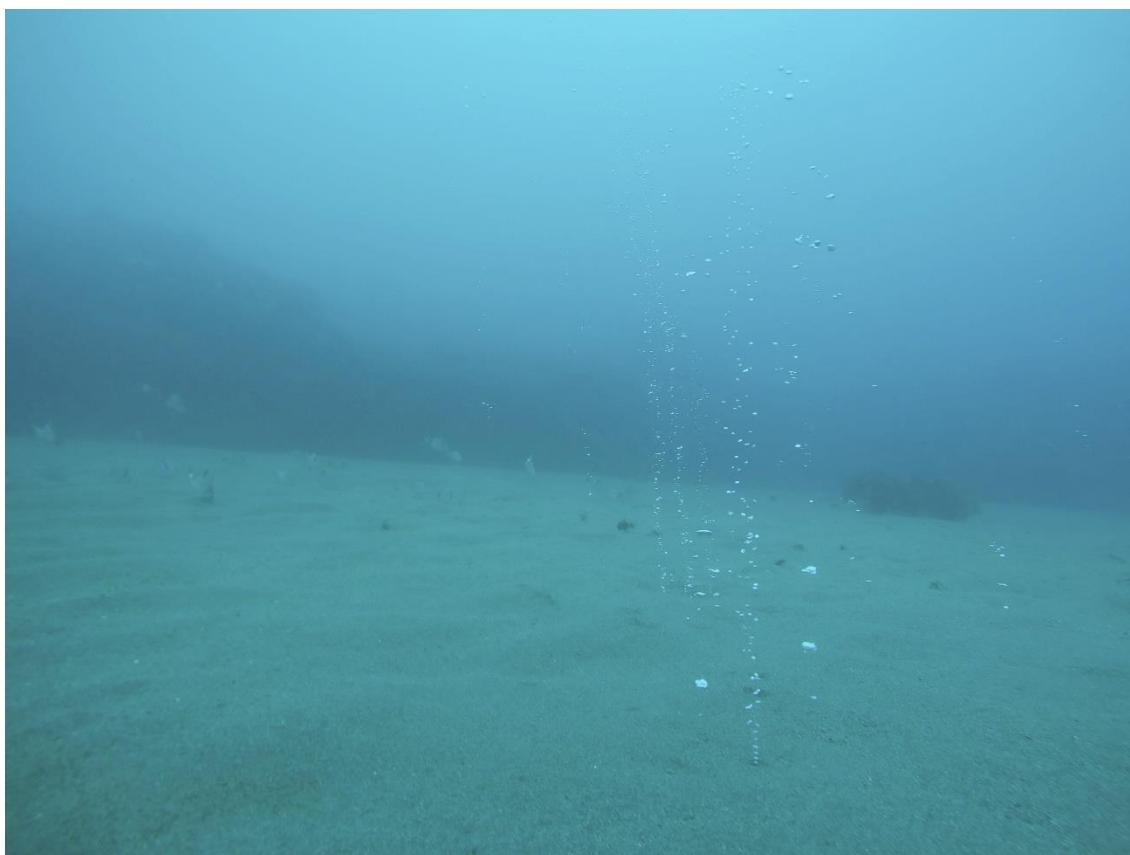
### 3.4. DESGASEIFICAÇÃO SUBMARINA

Além da cartografia subaérea efetuada, foi realizado um estudo preliminar na zona costeira de Água de Alto, tendo por base alguns relatos sobre emissões gasosas submarinas nesta área. Com o intuito de identificar e caracterizar pela primeira vez estas emissões e relacioná-las com a desgaseificação subaérea do Vulcão do Fogo, os gases foram recolhidos com base no método de Giggenbach (Giggenbach e Goguel, 1989) ajustado à vertente subaquática. Esta metodologia foi anteriormente aplicada em outros trabalhos já realizados no arquipélago dos Açores (*e.g.*, Moreno *et al.*, 2016; Viveiros *et al.*, 2016).

#### 3.4.1. Campanha de amostragem

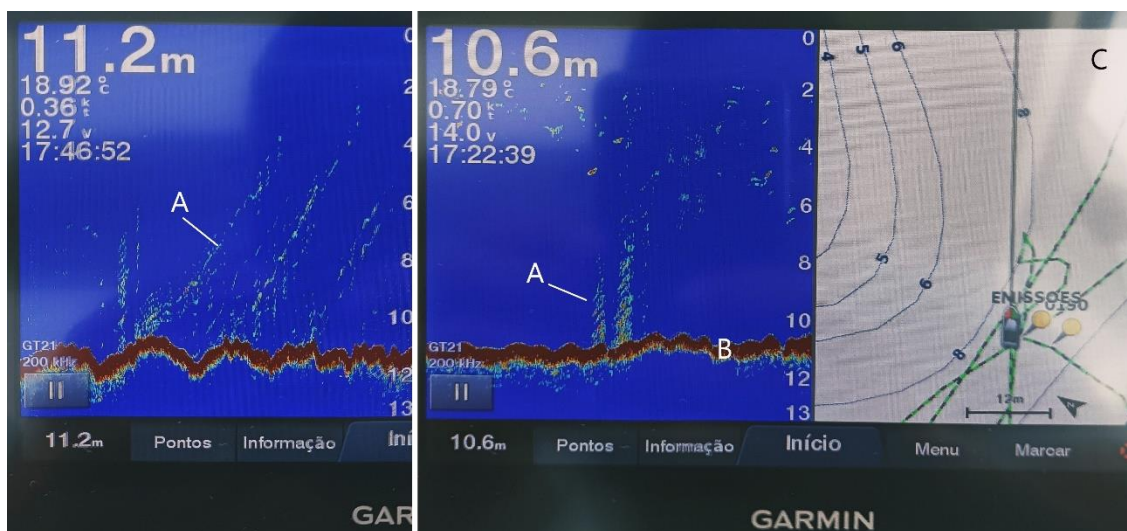
Esta etapa iniciou-se em maio de 2023, através de um mergulho prévio de reconhecimento na área alvo de estudo com o propósito de localizar possíveis áreas com emissões gasosas. Esta avaliação preliminar contou com relatos da população local, assim como com a identificação de uma área de desgaseificação difusa de CO<sub>2</sub> relevante na Praia da Pedreira, também conhecida por Roída da Praia (Água de Alto). Este mergulho foi executado apenas com recurso à técnica de apneia, uma vez que a área explorada foi junto à costa e a profundidade máxima não ultrapassou os 20 metros. Esta atividade decorreu na presença de uma embarcação de apoio munida de uma sonda/GPS GARMIN (GPSMAP® 722xs Plus) para georreferenciação das zonas com presença de emissões gasosas.

As boas condições marítimas em conjunto com uma boa visibilidade subaquática, foram fundamentais no sucesso desta fase que terminou com a localização bem-sucedida de várias zonas com emissões submarinas, algumas com carácter contínuo (Fotografia 3.6), outras com carácter intermitente na zona do chamado Mar Morto junto à Ponta do Rossio Branco (Água de Alto).



*Fotografia 3.6 - Desgaseificação submarina em fundo arenoso localizada a uma profundidade de aproximadamente 11 metros na área envolvente à Praia da Pedreira (Mar Morto).*

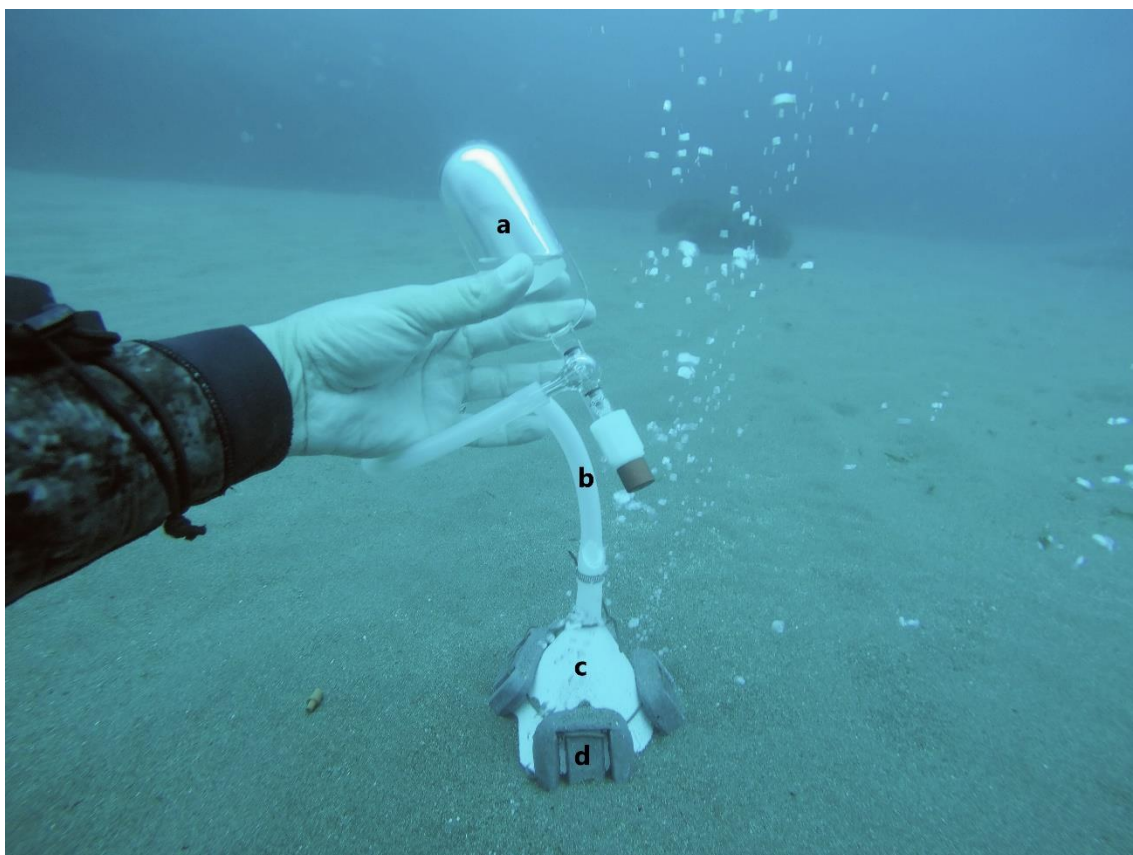
Seguiu-se no dia dois de junho uma primeira tentativa de amostragem com recurso ao mergulho com escafandro, a qual não foi possível dada a turbidez da água e pouca visibilidade subaquática, efeito da precipitação forte ocorrida nos dias anteriores. Contudo, o esforço resultou na observação das emissões submarinas através sonda/GPS da embarcação e comprovativo que as mesmas se mantiveram na zona previamente identificada (Fotografia 3.7).



Fotografia 3.7 - Equipamento GPSMAP® 722xs Plus após duas passagens sobre uma área com presença de desgaseificação submarina no Mar Morto, onde é possível observar as bolhas de gás a subir à superfície (A). A mancha a vermelho (B) representa o fundo marinho e a imagem com fundo branco (C) mais à direita a posição da embarcação relativamente à localização das emissões previamente georreferenciadas.

Após um período de elevada pluviosidade que impossibilitou as boas condições de visibilidade subaquática, a 24 de julho, foi possível proceder à recolha de gás (Fotografia 3.8) pelo método adaptado de Giggenbach e Goguel (1989).

Através da utilização de ampolas de amostragem, previamente pré-evacuadas e preenchidas com uma solução básica de NaOH 4N foram recolhidas duas amostras em profundidade. As ampolas foram ligadas a um funil através de tubos maleáveis de silicone (Fotografia 3.8). Para o sucesso desta etapa, adicionou-se ao funil pesos de chumbo de forma a que não flutuasse após a acumulação de gás no seu interior durante o período de amostragem. Colocado no fundo marinho sobre a fonte emissora, o gás foi conduzido pelo tudo de silicone até ao interior da ampola. A zona de ligação da ampola com a tubagem foi previamente cheia com água destilada à superfície e vedada até ao momento imediatamente antes da conexão entre ambas, sendo simultaneamente assegurado que a tubagem se encontrava completamente preenchida por gás e sem presença de água salgada.



*Fotografia 3.8 - Recolha de gás nas emissões submarinas localizadas a sul de Água de Alto (Mar Morto). Legenda: a) ampola de amostragem; b) tubagem maleável; c) funil; d) pesos de chumbo.*

A temperatura do fundo marinho (areia), a cerca de 10 centímetros de profundidade no local da amostragem, foi medida através de um termómetro de mercúrio (Fotografia 3.9).



Fotografia 3.9 - Termómetro de mercúrio utilizado na medição da temperatura do solo marinho a cerca de 10 cm de profundidade.

As análises foram efetuadas no laboratório de geoquímica de gases do IVAR – Instituto de Vulcanologia e Avaliação de Riscos da Universidade dos Açores, segundo a metodologia previamente descrita por Moreno *et al.* (2016). As ampolas usadas foram pesadas antes e depois da amostragem para determinar a quantidade de gás amostrado. Procedeu-se à análise dos gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar, He e  $\text{H}_2$ ) contidos na fase gasosa (*headspace*) da ampola, através da utilização de um cromatógrafo de gases (marca *Perkin Elmer*, modelo *Clarus 580*, GC). Este instrumento é composto por dois canais, cada um equipado com um detetor de condutividade térmica (TCD), sendo que um deles tem uma coluna capilar MS 5A e o He como gás de arraste, e o outro tem uma coluna de empacotamento MS e o Ar como gás de arraste. Esta configuração permite a separação dos gases Ar e  $\text{O}_2$ , assim como a quantificação do He presente na amostra. A quantificação dos gases dissolvidos na solução alcalina ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) foi

realizada por titulação, sendo o CO<sub>2</sub> determinado por titulação potenciométrica com titulador automático (modelo *Video Titrator VIT90*, da marca *Radiometer Analytical*) e o H<sub>2</sub>S quantificado por titulação colorimétrica com acetato de mercúrio.

### 3.5. TRATAMENTO DE DADOS

#### 3.5.1. Estatística descritiva e identificação de limiares

Todos os dados obtidos em campo ao longo das campanhas anteriores (subaéreas e submarinas), foram transferidos para ficheiros de formato *Microsoft Excel*.

Seguiu-se a avaliação da estatística descritiva dos dados amostrados, assim como a aplicação da abordagem estatística através de representação gráfica (GSA - *Graphical Statistical Approach*) para avaliar a existência de eventuais populações distintas nas séries de dados geoquímicos (CO<sub>2</sub> e <sup>222</sup>Rn).

A abordagem estatística gráfica (GSA), realizada segundo o procedimento descrito por Sinclair (1974), permite identificar valores de ruído de fundo e estabelecer o limiar de valores anómalos de dados geoquímicos, baseados na representação de gráficos de probabilidade acumulada. Este método possibilita ainda, a identificação através destes gráficos de diferentes populações nos dados adquiridos e pode ser aplicada a qualquer distribuição normal ou log-normal desde que, existam valores adequados e com densidade apropriada (Sinclair, 1974; Chiodini *et al.*, 1998).

De forma a aplicar esta metodologia, foi efetuada uma transformação logarítmica prévia dos dados. Posteriormente Através da aplicação *chiodSC.exe* gentilmente cedida por G. Chiodini (INVG - Bolonha), foi possível construir os gráficos de probabilidade acumulada utilizados na

distinção das diferentes populações e calcular a média, o desvio padrão e a proporção de cada uma delas.

Por vezes, os fluxos de CO<sub>2</sub> de fontes diferentes (biogénica, e/ou vulcânica/hidrotermal) sobrepõem-se, com valores perto da mesma ordem de grandeza, tornando-se bastante difícil a sua distinção (Chiodini *et al.*, 1998; 2008). De modo a reconhecer a sua origem nestes casos de forma mais precisa, foi aplicada ainda, a metodologia desenvolvida por Chiodini *et al.* (2008) baseada no estudo combinado dos fluxos de CO<sub>2</sub> e dos isótopos dos efluxos do CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ), à semelhança de outros trabalhos desenvolvidos em São Miguel (*e.g.*, Viveiros, 2010; Viveiros *et al.*, 2010).

## 3.6. ANÁLISE ESPACIAL

### 3.6.1. Projeção dos pontos

Os dados previamente colocados em formato *Microsoft Excel* referentes à amostragem do fluxo de CO<sub>2</sub> e concentração de <sup>222</sup>Rn no solo, foram inseridos numa base de dados criada no *software* da ESRI (*ArcGIS*® 10.8.1) de forma a serem georreferenciados através das suas respetivas coordenadas M e P sobre os ortofotomapas da área de estudo.

### 3.6.2. Elaboração de perfis

Através do *software* (*ArcGIS*® 10.8.1) da ESRI foram também obtidos perfis topográficos de algumas áreas cartografadas neste trabalho, aos quais se adicionou a localização das estruturas tectónicas e a informação dos valores geoquímicos do fluxo de CO<sub>2</sub> e <sup>222</sup>Rn no solo.

### 3.6.3. Métodos de interpolação

Para análise espacial de dados geoquímicos são usados os métodos de interpolação, uma vez que, os valores desconhecidos em locais não amostrados devem ser estimados a partir dos valores observados em campo (Viveiros, 2010 e referências nele citadas).

#### 3.6.3.1. Simulação Sequencial Gaussiana (sGs)

A simulação sequencial Gaussiana (sGs) tem sido bastante utilizada na modelação da variabilidade espacial da desgaseificação difusa do solo, essencialmente ao nível do fluxo de CO<sub>2</sub> (e.g., Cardellini *et al.*, 2003; Chiodini *et al.*, 2004, 2007, 2008; Caliro *et al.*, 2005; Granieri *et al.*, 2006, 2010; Werner *et al.*, 2008; Evans *et al.*, 2009; Viveiros, 2010; Viveiros *et al.*, 2010, 2023a; Bini *et al.*, 2019; Colligon *et al.*, 2021). Este tipo de simulação através da aplicação do algoritmo descrito por Deutsch e Journel (1998), tem exibido resultados muito realistas quanto à distribuição dos fluxos, respeitando os histogramas e os variogramas dos dados originais e a relação empírica entre a incerteza estimada e a densidade de amostragem (Cardellini *et al.*, 2003). A sequência de etapas necessárias para a aplicação da simulação sequencial Gaussiana encontra-se exposta na figura seguinte (Fig. 3.5).

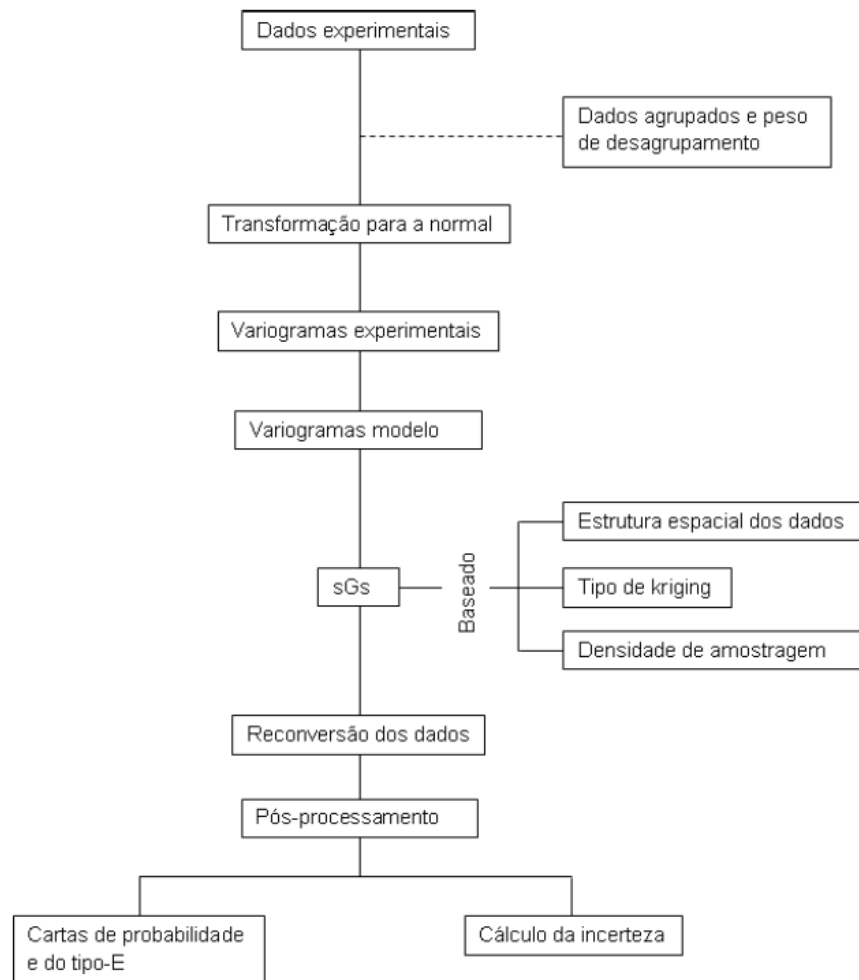


Figura 3.5 - Procedimentos a seguir na aplicação da simulação sequencial Gaussiana (adaptado de Viveiros, 2010 e referências nele citadas).

Contudo, não foi possível aplicar esta metodologia ao levantamento de dados de fluxo de CO<sub>2</sub> efetuada, uma vez que os variogramas testados a partir do *software winGslib* (versão 1.04) não apresentavam estrutura dos dados, em resultado das diferentes distâncias entre áreas amostradas. Tentou-se, inclusivamente, proceder ao isolamento de cada área cartografada de forma a manter uma distância coerente entre pontos amostrados, mas os variogramas continuaram a não ser aplicáveis.

De facto, apenas foi possível aplicar a sGs aos dados de fluxo de CO<sub>2</sub> da Praia da Pedreira. Neste caso, foram efetuadas 100 simulações através do programa *sgsim* baseado no algoritmo proposto por Deutsch e Journel (1998) que se encontra inserido no *software winGslib* e com base na estrutura dos dados proveniente do variograma construído. O método de interpolação utilizado foi o Kriging simples e neste caso, foram considerados 2 pontos vizinhos e um tamanho de célula de 2 m. Finalmente, após a reconversão dos dados, foi elaborada a carta de distribuição espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> da praia através do *software (ArcGIS® 10.8.1)* da ESRI.

#### **3.6.3.2. IDW – Inverse Distance Weight**

Na sequência do anterior, dada a impossibilidade de aplicar a sGs aos restantes dados geoquímicos do fluxo de CO<sub>2</sub>, optou-se pelo recurso ao método de interpolação determinístico IDW – *Inverse Distance Weight* (Inverso da Distância Ponderada), tendo-se recorrido ao *software (ArcGIS® 10.8.1)* da ESRI. Esta ferramenta é capaz de interpolar uma superfície *raster* a partir de um conjunto de pontos conhecidos (locais amostrados em campo) usando uma técnica de ponderação de distância inversa que atribui valores às células em locais não amostrados (Watson e Philip, 1985). O valor final de cada célula é limitado ao intervalo de valores utilizado na interpolação, não podendo ser superior ou inferior aos extremos conhecidos (Watson e Philip, 1985). A interpolação dos valores de fluxo de CO<sub>2</sub> foi efetuada para cada uma das áreas agrupadas.

Foi ainda realizada, a interpolação da temperatura do solo a cerca de 15 cm de profundidade obtida durante a campanha de medição do fluxo de CO<sub>2</sub> no solo.

#### **3.6.4. Emissões submarinas**

Os dados referentes à localização das emissões submarinas foram igualmente inseridos e projetados num sistema de informação geográfica, no caso presente recorreu-se ao mesmo *software* da ESRI (*ArcGIS*® 10.8.1).

## 4. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

### 4.1. FLUXO DE CO<sub>2</sub> NO SOLO

#### 4.1.1. Estatística descritiva

No período compreendido entre novembro de 2022 e dezembro de 2023 foram amostrados 953 pontos no flanco sul do Vulcão do Fogo. Os valores de fluxo de dióxido de carbono oscilaram entre 0,9 e 1060,5 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, apresentando um valor médio de 26,1 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Na tabela 4.1 encontra-se a estatística descritiva das variáveis medidas no decorrer da campanha de medição de fluxo de CO<sub>2</sub>, nomeadamente, a temperatura do ar, a temperatura do solo a cerca de 15 cm de profundidade e a pressão atmosférica. A temperatura do solo variou entre os 10 e os 31,4 °C, tendo a temperatura do ar variado entre os 12,8 e os 26,3 °C. A pressão atmosférica oscilou entre um mínimo de 978 e um máximo de 1027,2 hPa.

Tabela 4.1 - Estatística descritiva do fluxo de CO<sub>2</sub> (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e restantes variáveis determinadas ao longo da campanha de amostragem.

Variável	N.º de pontos amostrados	Período de amostragem	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Fluxo de CO <sub>2</sub> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	953	11/11/2022 a 16/12/2023	0,9	1060,5	26,1	69,1
Temperatura do ar (°C)			12,8	26,3	18,7	2,4
Temperatura do solo (°C)			10,0	31,4	18,6	4,2
Pressão atmosférica (hPa)			978,0	1027,2	1008,8	8,5

Todos os dados recolhidos nesta campanha de amostragem encontram-se listados na tabela do ANEXO I.

#### 4.1.2. Cartografia da distribuição do fluxo de CO<sub>2</sub>

Os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> medidos no solo foram projetados nos ortofotomapas da área de estudo de acordo com as coordenadas registadas. Na projeção dos valores de fluxo de CO<sub>2</sub> teve-se em consideração diferentes classes de cor (Fig. 4.1), cujos intervalos de valor foram definidos tendo por base os intervalos previamente selecionados por Viveiros *et al.* (2010; 2012) para o Vulcão das Furnas.

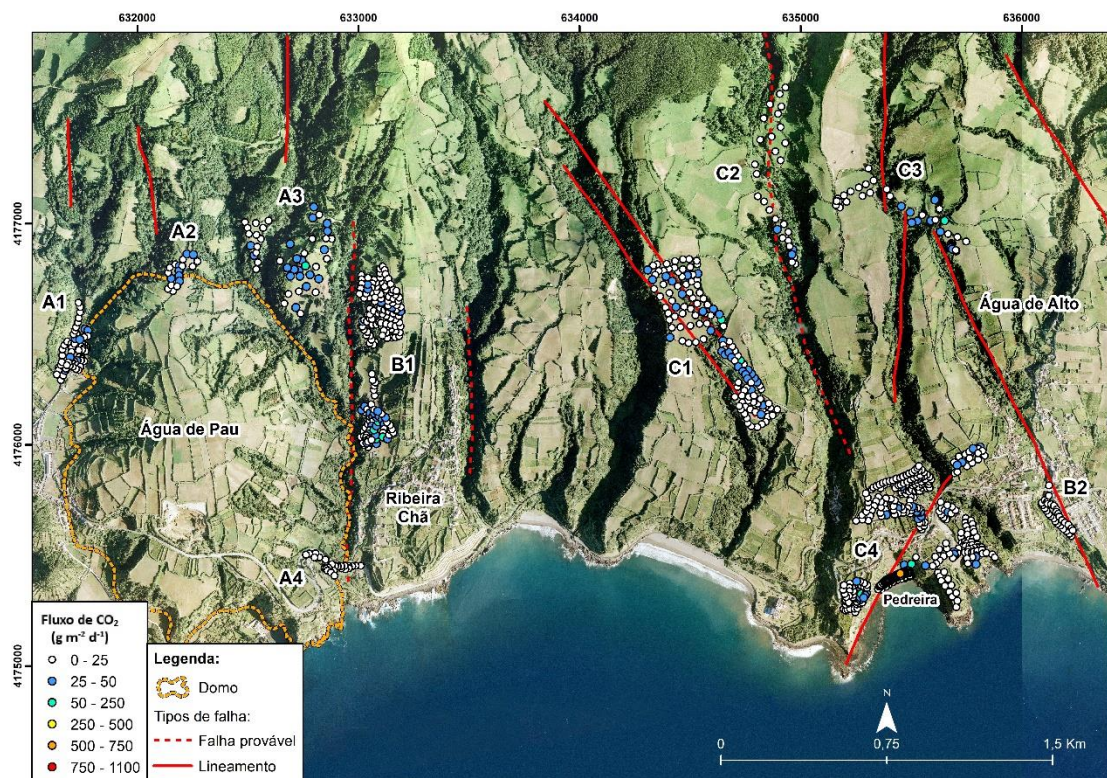


Figura 4.1 - Distribuição dos valores de fluxo CO<sub>2</sub> no solo (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Os valores mais elevados de fluxo de CO<sub>2</sub> (aproximadamente 1060 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) foram registados na área identificada como C4, nomeadamente na Praia da Pedreira (Fig. 4.2).

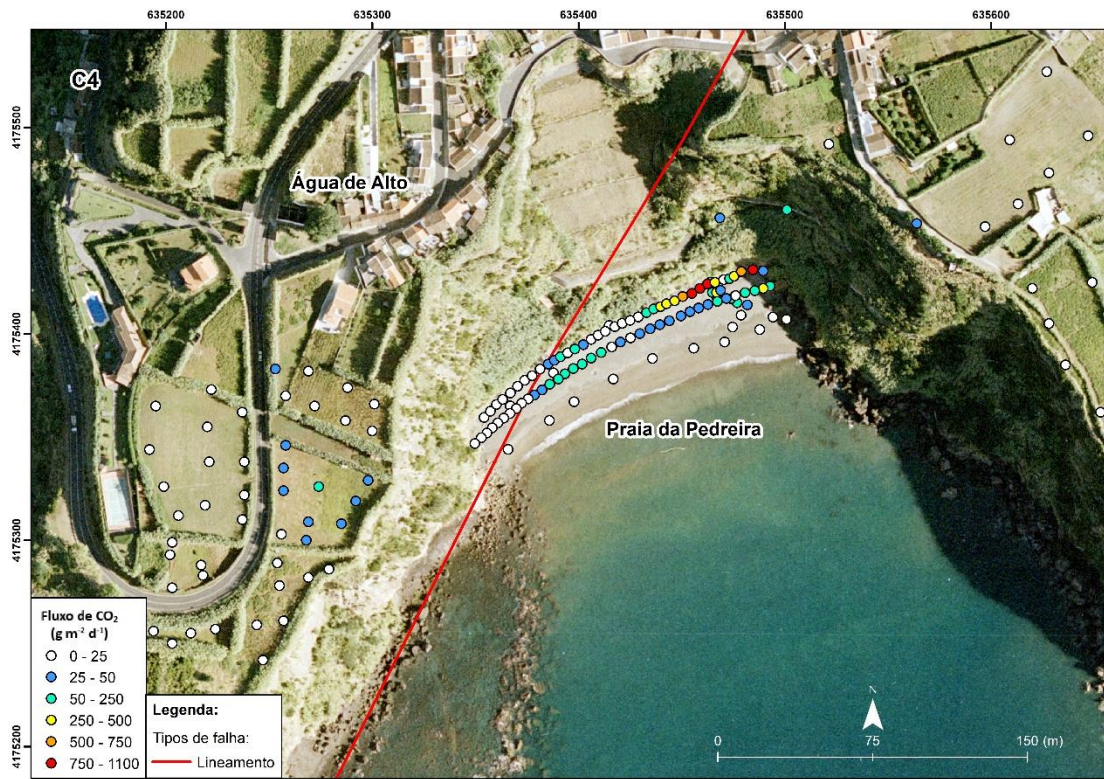


Figura 4.2 - Distribuição dos valores de fluxo CO<sub>2</sub> (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) na Praia da Pedreira e zonas envolventes. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

#### 4.1.2.1. Pontos de controle

No sentido de avaliar as variações de fluxo de CO<sub>2</sub> ao longo dos diferentes períodos de amostragem foram definidos dois pontos de controle (Fig. 3.2). As variações observadas encontram-se na figura 4.3.

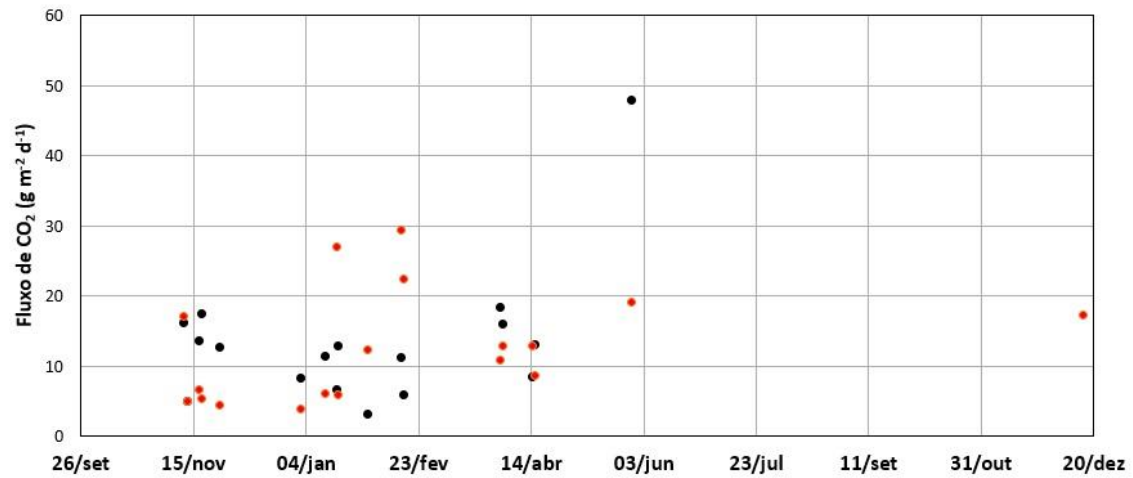


Figura 4.3 - Variação do fluxo de CO<sub>2</sub> nos pontos de controle identificados com as referências "1" (círculos pretos) e "2" (círculos vermelhos).

#### 4.1.3. Origem do CO<sub>2</sub>

##### 4.1.3.1. Isótopos de carbono dos efluxos de CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}C_{CO_2}$ )

De forma a melhor compreender a origem do CO<sub>2</sub> libertado no flanco sul do Vulcão do Fogo foram amostrados 24 locais para análise da composição isotópica do carbono associado ao fluxo de CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}C_{CO_2}$ ) (Fig. 4.4).

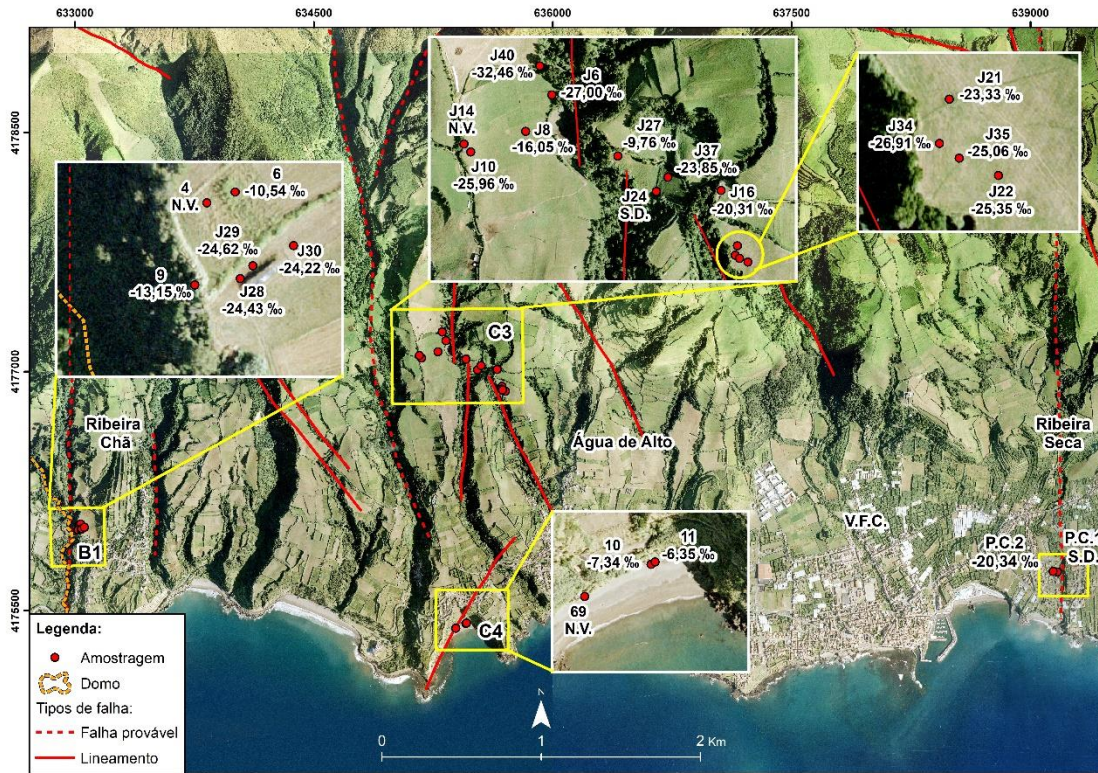


Figura 4.4 - Localização das 24 amostragens e respectivos valores isotópicos do carbono dos efluxos de CO<sub>2</sub> (%). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

As campanhas de amostragem foram realizadas em maio e dezembro de 2023, e os valores dos  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  variaram de -32,46 ‰ a -6,35 ‰ vs. *PDB* (*Pee Dee Belemnite*) nas amostras recolhidas nas diferentes áreas (Tabela 4.2). As áreas amostradas compreenderam uma ampla gama de variação de fluxos de CO<sub>2</sub>, oscilando entre um mínimo de 9,5 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e um máximo de 1060,5 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. As áreas amostradas incluíram zonas sem vegetação, assim como a presença de plantas de diferentes tipologias (e.g., milho, pastagem) que representam plantas do tipo C3 e C4 (Viveiros, 2010 e referências nele citadas). A informação sobre a vegetação existente em cada ponto amostrado foi inserida na Tabela 4.2.

O coeficiente de correlação de *Pearson* entre os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> e os valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  demonstraram valores positivos ( $r = 0,60$ ), com os valores mais pesados de  $\delta^{13}\text{C}$  associados às

#### 4. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

zonas com valores de degaseificação difusa de CO<sub>2</sub> mais elevados. Contudo, alguns fluxos elevados de CO<sub>2</sub> apresentam composições isotópicas mais leves (Ref. J10, J16, J21 e J22).

Tabela 4.2 - Fluxo de CO<sub>2</sub> no solo e valores dos  $\delta^{13}\text{C}$  associados ao CO<sub>2</sub>. Os valores em destaque nas caixas a negrito assinalam os fluxos de CO<sub>2</sub> considerados elevados com composições isotópicas mais leves. Legenda: P.C. - Ponto de controlo; S.D. - Sem dados (a análise isotópica não foi possível devido à perda de gás); N.V. – Não válido (valor isotópico calculado considerado “outlier”); S.V. – Sem vegetação. Ref. – Referência; Conc. – Concentração; Temp. - Temperatura.

Ref.	Área amostrada	Data	Tipo de vegetação	Conc. A (ppm)	Conc. B (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (A)	$\delta^{13}\text{C}$ (B)	Fluxo CO <sub>2</sub> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ do efluxo (‰)	Temp. do solo (°C)	
<b>4</b>	<b>B1</b>	23/05/2023	C4	686	729	-12,29	-15,17	11,25	N.V.	29,9	
<b>6</b>				660	553	-12,13	-12,43	18,58	-10,54	27,4	
<b>9</b>				691	625	-12,40	-12,32	16,90	-13,15	29,8	
<b>J28</b>		16/12/2023	C3	471	750	-10,02	-15,39	30,14	-24,43	17,9	
<b>J29</b>				575	681	-13,00	-14,80	19,42	-24,62	18,6	
<b>J30</b>				539	629	-12,50	-14,18	24,48	-24,22	19,2	
<b>J6</b>	<b>C3</b>	29/05/2023	C3	568	649	-12,81	-14,57	13,03	-27,00	21,8	
<b>J8</b>				841	590	-11,77	-9,95	16,53	-16,05	24,6	
<b>J10</b>				512	810	-10,56	-16,23	<b>59,98</b>	<b>-25,96</b>	24,2	
<b>J14</b>				637	591	-11,97	-14,57	23,09	N.V.	22,8	
<b>J16</b>				710	811	-12,75	-13,70	<b>52,10</b>	<b>-20,31</b>	21	
<b>J21</b>				1261	1200	-18,30	-18,04	<b>123,15</b>	<b>-23,33</b>	24,2	
<b>J22</b>				942	1417	-17,31	-20,19	<b>88,67</b>	<b>-25,35</b>	24,3	
<b>J24</b>				S.D.	519	S.D.	-10,81	31,12	S.D.	21,3	
<b>J27</b>				474	573	-9,38	-9,45	29,38	-9,76	24,4	
<b>J34</b>				16/12/2023	626	667	-13,26	-14,10	28,11	-26,91	18,7
<b>J35</b>					558	683	-11,85	-14,27	39,64	-25,06	18,3
<b>J37</b>					565	543	-12,06	-11,59	13,72	-23,85	18,5
<b>J40</b>					551	578	-12,75	-13,66	9,53	-32,46	17,7
<b>10</b>					<b>C4</b>	23/05/2023	S.V.	752	2584	-11,05	-8,42
<b>11</b>	3578	6054	-7,71	-7,15				751,42	-6,35	28,9	
<b>69</b>	865	1013	-11,62	-8,33				61,69	N.V.	27,5	
<b>P.C.</b>	<b>1</b>	29/05/2023	S.V.	894	S.D.	-14,09	S.D.	47,8	S.D.	21,7	
<b>P.C.</b>	<b>2</b>	16/12/2023	S.V.	531	662	-11,39	-13,16	17	-20,34	19	

Alguns dos valores reportados na tabela 4.2 como S.D. (J24, P.C.1) resultaram de problemas na fase de transporte das amostras desde Ponta Delgada para o INGV - Observatório Vesuviano em Itália. Nestes casos, as tampas dos frascos de armazenamento das amostras de

gás recolhidas em campo desenroscaram-se durante o transporte aéreo, tendo o seu conteúdo sido perdido e, conseqüentemente, não foi possível proceder à sua análise isotópica. Os valores N.V. correspondem a resultados isotópicos fora da gama de medição definida para a contribuição biogénica e/ou vulcânica ( $> 11$  e  $< -60$  ‰) (Albarède, 2003), e são por isso designados de *outliers*.

#### 4.1.4. Cartografia da distribuição da temperatura no solo

À semelhança do que foi elaborado para o fluxo de CO<sub>2</sub>, os valores de temperatura no solo (°C) foram projetados nos ortofotomapas da área de estudo de acordo com as suas respetivas coordenadas. Esta projeção teve em consideração diferentes classes de cor (Fig. 4.5). Para a definição dos intervalos de temperatura do solo teve-se em consideração a temperatura máxima do ar obtida durante as medições efetuadas. Este valor, foi considerado como limite do primeiro intervalo, uma vez que se considera ser a influência máxima que a temperatura do ar poderá exercer sobre a temperatura do solo. A esse primeiro intervalo foram acrescentados 4 °C para o intervalo seguinte. Para a definição deste critério teve-se em consideração a classificação de Schoeller (1962 *in* Custódio e Llamas, 1983) aplicada a águas. A temperatura do solo foi medida em todos os pontos de amostragem do fluxo de CO<sub>2</sub> e os valores mais elevados (máximo de 31,4 °C) foram medidos durante a tarde do dia 23 de maio de 2023, na área B1, a noroeste da freguesia da Ribeira Chã. A temperatura do ar mínima medida nesta tarde foi de 25,6 °C e a máxima de 25,9 °C. O fluxo de CO<sub>2</sub> nesta área variou entre um mínimo e um máximo de 1,7 e 114,8 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respetivamente.

O coeficiente de correlação de *Pearson* entre os valores de temperatura do solo e a temperatura do ar é de 0,64, enquanto que a correlação entre a temperatura do solo e o fluxo de CO<sub>2</sub> é inferior (0,33).

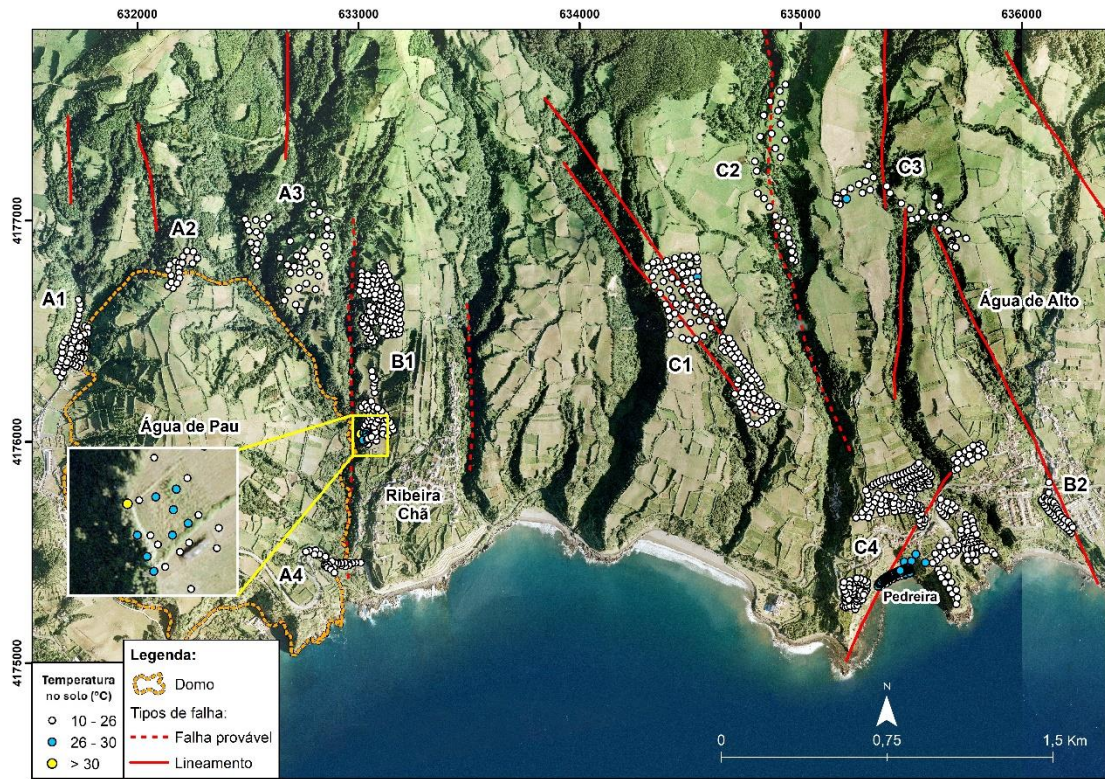


Figura 4.5 - Distribuição dos valores de temperatura no solo ( $^{\circ}\text{C}$ ) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

## 4.2. CONCENTRAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ NO SOLO

### 4.2.1. Estatística descritiva

As campanhas de medição da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo foram realizadas durante o verão, nos meses de junho e julho de 2023. No total foram amostrados 27 locais e os valores de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo do flanco sul do Vulcão do Fogo variam entre 1775 e 51350 Bq  $\text{m}^{-3}$  e apresentam um valor médio de 19246 Bq  $\text{m}^{-3}$ . Os dados referentes às restantes variáveis amostradas como, a temperatura do ar e do solo a cerca de 15 cm de profundidade,

encontram-se descritos na tabela 4.3. A temperatura do ar oscilou entre um mínimo de 23 °C e um máximo de 33 °C, enquanto que, a temperatura do solo apresentou um mínimo e um máximo de 20,3 e 37,5 °C, respetivamente.

Tabela 4.3 - Estatística descritiva da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) e restantes variáveis determinadas ao longo da campanha de amostragem.

Variável	N.º de pontos amostrados	Período de amostragem	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Concentração de $^{222}\text{Rn}$ ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	27	27/06/2023 a 10/07/2023	1775	51350	19246	13028
Temperatura do ar (°C)			23,0	33,0	27,5	2,6
Temperatura do solo (°C)			20,3	37,5	25,7	3,9

O ANEXO I contém todos os dados referentes à campanha de medição da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo.

#### 4.2.2. Cartografia da distribuição da concentração de $^{222}\text{Rn}$

Os valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo foram também projetados nos ortofotomapas da área de estudo de acordo com as coordenadas registadas em campo e segundo diferentes classes de cor (Fig. 4.6), cujos intervalos de valor estipulados foram semelhantes aos definidos por Silva (2013) para o Vulcão das Furnas. As concentrações mais elevadas de  $^{222}\text{Rn}$  no solo no flanco sul do Vulcão do Fogo foram registadas na área C3', com um máximo de 51350  $\text{Bq m}^{-3}$  e um mínimo de 2720  $\text{Bq m}^{-3}$ .

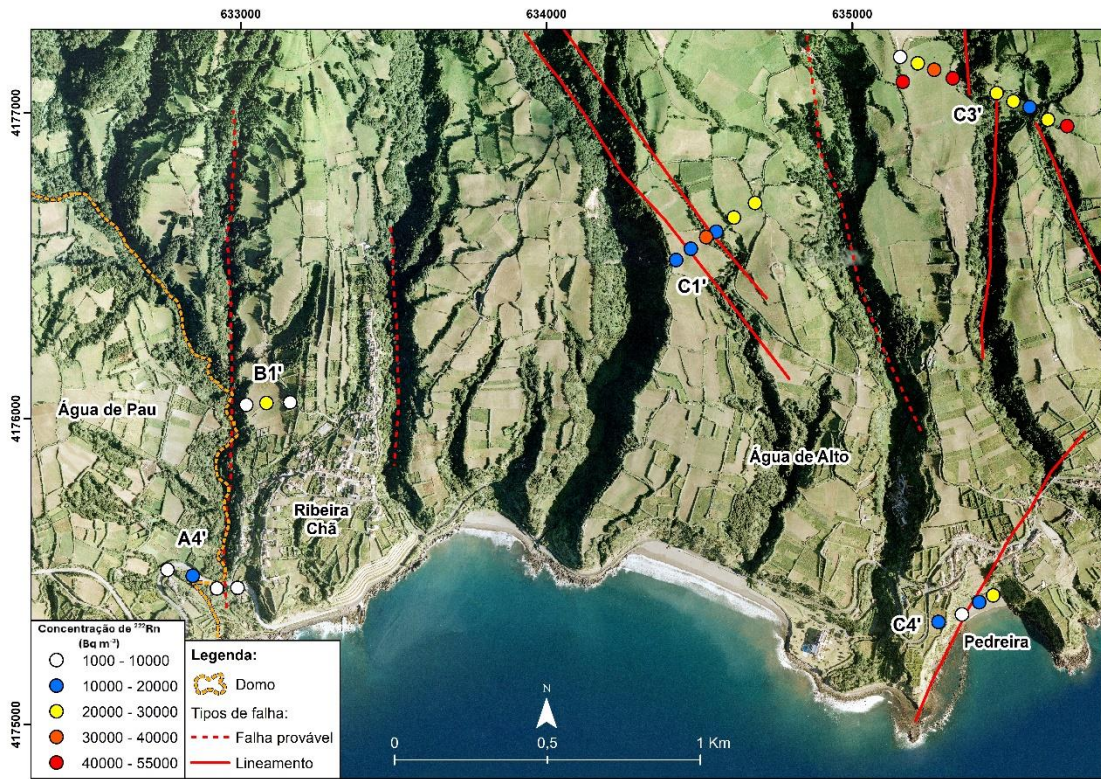


Figura 4.6 - Distribuição dos valores de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo ( $\text{Bq m}^{-3}$ ) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

#### 4.2.3. Cartografia da distribuição da temperatura no solo

Foram igualmente projetados nos ortofotomapas da área de estudo os valores de temperatura no solo ( $^{\circ}\text{C}$ ) (Fig. 4.7) medidos em todos os pontos de amostragem da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e seguindo o mesmo critério do ponto 4.1.4. Os valores mais elevados (máximo de  $37,5^{\circ}\text{C}$ ) foram medidos durante a tarde do dia 10 de julho de 2023, na área C4', na Praia da Pedreira. A temperatura do ar mínima nesta tarde foi de  $23,8^{\circ}\text{C}$  e a máxima de  $33^{\circ}\text{C}$ . A concentração máxima de  $^{222}\text{Rn}$  no solo medida nesta área foi de  $25600 \text{ Bq m}^{-3}$  e a mínima de  $1775 \text{ Bq m}^{-3}$ .

O coeficiente de correlação de *Pearson* entre os valores de temperatura do solo e a temperatura do ar é de 0,10, enquanto que, entre a temperatura do solo e a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  é de -0,13.

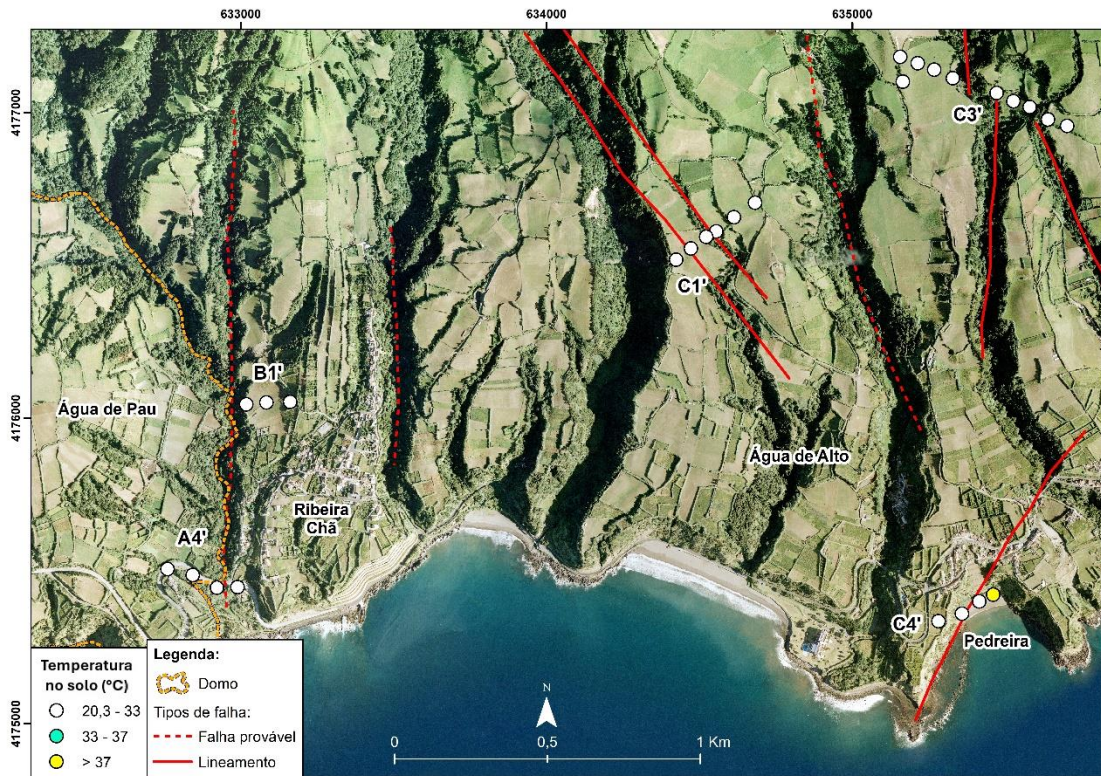


Figura 4.7 - Distribuição dos valores de temperatura no solo (°C) no flanco sul do Vulcão do Fogo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

### 4.3. EMISSÕES SUBMARINAS

#### 4.3.1. Composição química

As emissões submarinas localizadas nas imediações da “Ponta do Rossio Branco” foram amostradas no dia 24 de julho de 2023. Foram recolhidas duas amostras a cerca de 11 metros de profundidade. A tabela 4.4 apresenta a composição química dos elementos (Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>) analisados no laboratório de geoquímica de gases do IVAR (Universidade dos Açores). A tabela 4.5 apresenta as razões obtidas entre os vários componentes.

Os dados mostram que o CO<sub>2</sub> é o gás dominante (> 98,5 %) em ambas as análises realizadas. Todos os restantes gases somam menos de 1,5 %, não se tendo detetado H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, os quais se presentes, estão abaixo do limite de deteção instrumental e/ou da técnica usada. Os resultados apresentam ainda uma consistência em termos de percentagem entre os componentes detetados nos duplicados, bem como nos rácios calculados (Tabela 4.5).

Tabela 4.4 - Composição química (%) das duas amostras de gás associadas à emissão submarina do “Mar Morto”, nas imediações da Ponta do Rossio Branco. Legenda: A.L.D. – Abaixo do Limite de Deteção. Ref. – Referência, Temp. – Temperatura.

Ref.	Data	Temp. da água do mar (°C)	Temp. da areia (°C)	Ar (%)	O <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	He (%)	H <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> S (%)
VFC_Subm1	24/07/2023	23	22	0,024	0,110	0,844	0,028	0,002	A.L.D.	98,99	A.L.D.
VFC_Subm2				0,034	0,192	1,142	0,035	0,002	A.L.D.	98,59	A.L.D.
Localização geográfica da emissão submarina amostrada (26S 635740 4175100 UTM)											

Tabela 4.5 - Razões geoquímicas associadas à emissão submarina do "Mar Morto" e ao ar atmosférico.

Ref.	N <sub>2</sub> /Ar	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	He/CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /He	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
VFC_Subm1	34,63	3522,53	0,07	117,28	50964,86	7,64
VFC_Subm2	33,78	2806,51	0,07	86,34	41763,05	5,93
Ar atmosférico	83,97 <sup>(1)</sup>					3,73 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Dias *et al.* (2007)

## 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1. FLUXO DE CO<sub>2</sub> NO SOLO

#### 5.1.1. Origem do CO<sub>2</sub>

##### *5.1.1.1. Abordagem estatística gráfica (GSA - Graphical Statistical Approach)*

Os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> no flanco sul do Vulcão do Fogo oscilaram entre 0,9 e 1060,5 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, o que parece indicar diferentes origens para o CO<sub>2</sub> libertado. Para identificação do ruído de fundo e do limite a partir do qual os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> são considerados anómalos, foi aplicada a abordagem estatística gráfica aos dados com distribuição log-normal. A análise gráfica dos dados projetados, aplicando a metodologia desenvolvida por Sinclair (1974), permitiu a identificação de duas populações (Fig. 5.1), o que pode significar diferentes origens para o CO<sub>2</sub> emitido.

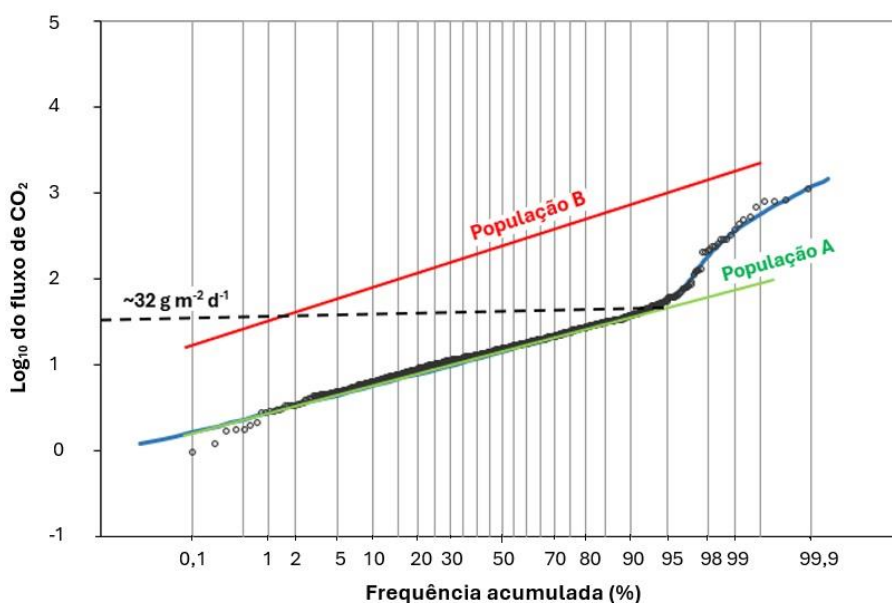


Figura 5.1 - Gráfico de probabilidade acumulada do fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. O valor de  $\sim 32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  refere-se ao percentil 95 da população "A".

A proporção de cada população, a média estimada e o intervalo de confiança de 90 % da média encontram-se expostos na tabela 5.1. A população "A" apresenta uma média de  $17,1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e representa 96,7 % do total dos dados. A população "B" apresenta um valor médio de  $326,6 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e representa 3,3 % do total dos dados. À semelhança dos trabalhos desenvolvidos por Viveiros *et al.* (2010; 2023a) para o Vulcão das Furnas e do Fogo, respetivamente, e seguindo a metodologia descrita por Sinclair (1974), o ruído de fundo foi igualmente definido pelo percentil 95 da população "A", ou seja, da população que apresenta os valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  mais baixos. A população "A" é por isso considerada a população maioritariamente representativa dos valores de  $\text{CO}_2$  com origem biogénica. O valor considerado para o ruído de fundo é de aproximadamente  $32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  segundo este método (Fig. 5.1). A população "B", pode ser considerada como de origem endógena *s.l.*, ou seja, resultante da presença de um sistema vulcânico/hidrotermal.

Tabela 5.1 - Estatística das populações identificadas nos dados de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo tendo em consideração o método GSA e o intervalo de confiança de 90 % da média.

População	Proporção (%)	Média do fluxo de CO <sub>2</sub> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Intervalo de confiança de 90 % da média (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
A	96,7	17,1	16,3 – 17,9
B	3,3	326,6	246,7 – 500,8

Os valores máximos de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo amostrados na vertente sul do Vulcão do Fogo foram inferiores aos medidos por Viveiros *et al.* (2023a) na vertente norte deste vulcão, nomeadamente no campo fumarólico das Caldeiras da Ribeira Grande, onde o valor máximo de fluxo de CO<sub>2</sub> foi de 5427 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. No caso da campanha efetuada nas Caldeiras da Ribeira Grande também se definiram duas populações com base na abordagem estatística gráfica. O ruído de fundo inicialmente referenciado por Viveiros *et al.* (2023a) através do percentil 95 da população “A” (~ 112 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) foi considerado muito elevado por aqueles autores, tendo o valor final sugerido sido de 40 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> tendo em conta quer outros estudos realizados no Arquipélago do Açores, quer alguns dados isotópicos.

Adicionalmente, Viveiros *et al.* (2023a) ainda referem que medições de fluxo de CO<sub>2</sub> efetuadas fora da área anómala das Caldeiras da Ribeira Grande não ultrapassam os 34 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Sendo assim, considerando o valor de 40 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e a semelhança geral existente entre tipos de solo e vegetação das duas vertentes do Vulcão do Fogo, considera-se que o limite de 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> inferido da análise gráfica neste estudo é adequado para a definição do ruído de fundo na área amostrada.

No caso dos estudos efetuados por Viveiros (2010) e Viveiros *et al.* (2010) para o Vulcão das Furnas, o ruído de fundo foi definido essencialmente recorrendo à composição isotópica dos efluxos de CO<sub>2</sub> recorrendo à metodologia definida por Chiodini *et al.* (2008). Para o Vulcão das Furnas o valor de ruído de fundo definido foi de 25 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

### 5.1.1.2. Composição isotópica dos efluxos de CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ )

A análise da composição isotópica do <sup>13</sup>C do CO<sub>2</sub> confirmam que, o CO<sub>2</sub> emitido neste flanco apresenta fontes distintas, resultantes da triangulação de diferentes reservatórios de carbono, nomeadamente o ar atmosférico, atividade biológica do solo e contribuição do sistema vulcânico/hidrotermal profundo (Fig. 5.2).

O valor isotópico do <sup>13</sup>C para o CO<sub>2</sub> no ar atmosférico foi considerado -8,5 ‰ (Albarède, 2003; Hoefs, 2004), e a concentração atual de CO<sub>2</sub> na atmosfera ronda os 422 ppm (<https://www.co2.earth>). No caso dos valores associados a uma origem vulcânica/hidrotermal, considerou-se o valor de -3,99 ‰, correspondente à média dos valores de <sup>13</sup>C para o CO<sub>2</sub> emitido nas fumarolas do flanco norte do vulcão do Fogo, nomeadamente, Caldeiras da Ribeira Grande e emissões associadas à área envolvente ao furo geotérmico RG4, segundo Caliro *et al.* (2015). Para a origem biogénica, a composição depende da fixação de CO<sub>2</sub> pelo tipo de plantas, sendo caracterizada por uma ampla faixa de valores, variando entre uma composição isotópica média de -28 ‰ para plantas do tipo C3 a -13 ‰ para o tipo de plantas C4 (Farquhar *et al.*, 1989; Cheng, 1996; Albarède, 2003). A figura 5.2 suporta a existência destes dois tipos de plantas, C3 e C4, na área de estudo.

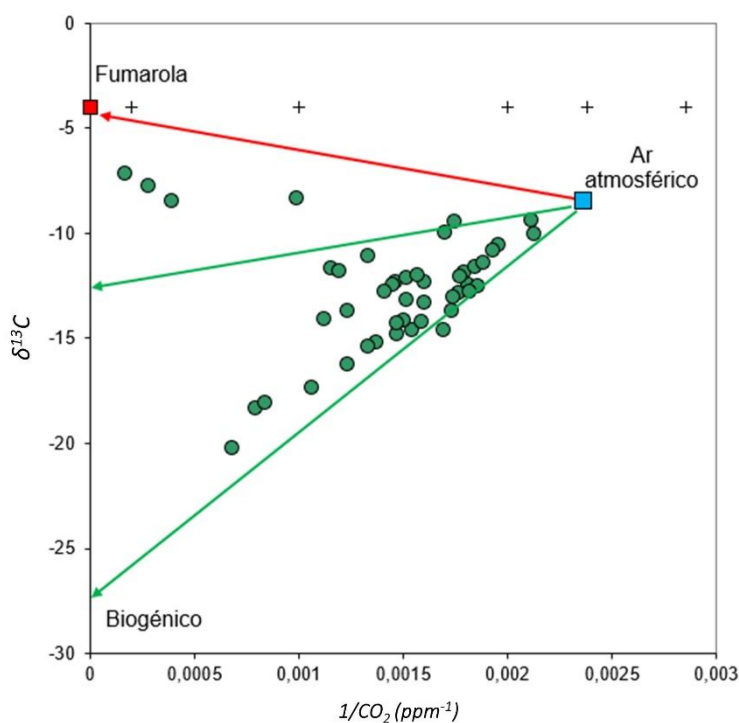


Figura 5.2 - Diagrama com as composições isotópicas do carbono ( $^{13}\text{C}$ ) associadas a diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ . Os valores isotópicos de  $^{13}\text{C}$  tiveram por base para as fumarolas - (Caliro *et al.*, 2015); Ar atmosférico - (Albarède, 2003; Hoefs, 2004); Biogénico - (Farquhar *et al.*, 1989; Albarède, 2003). Legenda: As linhas assinaladas a verde apontam a tendência entre os valores atmosféricos e os valores isotópicos considerados para as plantas C4 e C3; a linha vermelha representa a tendência entre o ar atmosférico e o valor isotópico médio das fumarolas do Vulcão do Fogo.

Chiodini *et al.* (2008) definiram uma metodologia com base nos isótopos de carbono do efluxo de  $\text{CO}_2$  que permite definir os valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  associados a uma origem biogénica. Seguindo o trabalho de Chiodini *et al.* (2008), consideraram-se os valores teóricos expectáveis para as misturas entre fontes com origem biogénica e vulcânica/hidrotermal. No presente trabalho, e como referido, assumiu-se o valor médio de  $^{13}\text{C}$  para as fumarolas do Vulcão do Fogo como aquele representativo de uma origem vulcânica/hidrotermal. Assim, consideraram-se duas possibilidades: (1) mistura entre  $\text{CO}_2$  de origem hidrotermal ( $\delta^{13}\text{C} = -3,99 \text{ ‰}$ ) e biogénico leve ( $\delta^{13}\text{C} = -28 \text{ ‰}$ ) com uma taxa de efluxo elevada ( $105 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), e (2) mistura entre  $\text{CO}_2$  hidrotermal ( $\delta^{13}\text{C} = -3,99 \text{ ‰}$ ) e biogénico C4 ( $\delta^{13}\text{C} = -13 \text{ ‰}$ ) com baixa taxa de efluxo de  $\text{CO}_2$  baixa ( $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) (Fig. 5.3).

De acordo com o diagrama definido por Chiodini *et al.* (2008) (Fig. 5.3), o ruído de fundo considerando todos os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> seria próximo de 105 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, o que é muito elevado considerando os valores normalmente atribuídos na literatura a uma origem biogénica (Norman *et al.*, 1992; Bajracharya *et al.*, 2000; Nakadai *et al.*, 2002; Chiodini *et al.*, 2008 e referências nele citadas). Este limiar continua a ser bastante elevado mesmo quando comparado com outros estudos realizados no arquipélago dos Açores, onde os fluxos de CO<sub>2</sub> associados à produção biogénica variam entre 25 e 45 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (*e.g.*, Viveiros, 2010; Viveiros *et al.*, 2020).

De forma a avaliar o ruído de fundo inferido da GSA, modelaram-se os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> associados à composição isotópica como uma terceira possibilidade: mistura entre CO<sub>2</sub> hidrotermal ( $\delta^{13}\text{C} = -3,99 \text{ ‰}$ ) e biogénico C3 ( $\delta^{13}\text{C} = -28 \text{ ‰}$ ), com taxa de efluxo de CO<sub>2</sub> (32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Tal como é possível observar na figura 5.3 e na tabela 4.2, a maioria dos resultados apresenta uma assinatura isotópica de <sup>13</sup>C de origem biogénica para fluxos de CO<sub>2</sub> baixos (Refs. 6, 9, J6, J8, J28, J29, J30, J34, J35, J37 e J40, Tabela 4.2), porém alguns locais apresentam fluxos bem acima do ruído fundo estipulado na abordagem estatística gráfica (Refs. J10, J16, J21 e J22).

Os efluxos mais elevados das amostras com valores isotópicos mais pesados ( $\delta^{13}\text{C} -7,34 \text{ ‰}$  e  $-6,35 \text{ ‰}$ , respetivamente) foram assumidos neste estudo como representativos da fonte vulcânica/hidrotermal. Tal como referido, é possível observar na figura 5.3, três valores de fluxo de CO<sub>2</sub> (~ 60 a 123 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) considerados acima do ruído de fundo segundo a GSA com origem biogénica. Nesta sequência, a análise isotópica foi fundamental na discriminação da origem do CO<sub>2</sub>, ao demonstrar a existência de fluxos elevados (> 50 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) com origem biogénica. Estas observações destacam, assim, a relevância de complementar as medições de fluxo de CO<sub>2</sub> com dados da composição isotópica, principalmente quando dizem respeito a valores de uma gama intermédia, como os reportados.

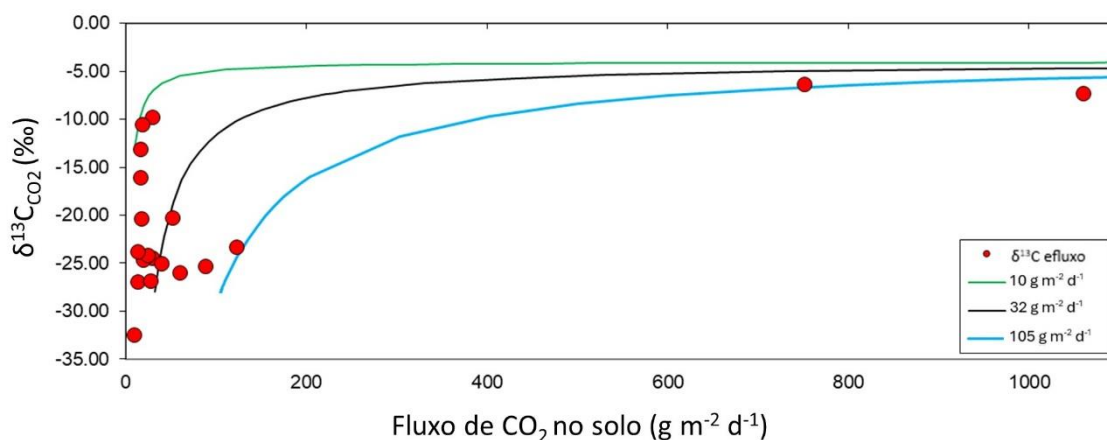


Figura 5.3 - Diagrama representativo dos efluxos do CO<sub>2</sub> (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e da composição isotópica do carbono presente nos respectivos efluxos de CO<sub>2</sub> (‰). As linhas representam os valores teóricos modelados considerando fontes leves e pesadas para o CO<sub>2</sub> com diferentes efluxos.

Os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> mais elevados associados a uma origem biogénica poderão ser justificados, em alguns casos, com a eventual presença de matéria orgânica em decomposição no solo, como poderá refletir o ponto J10 da área C3 (Tabela 4.2, ~ 60 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), que se encontra localizado nas imediações de uma antiga ruína que servia de apoio a atividades de lavoura. Os pontos J16, J21 e J22 também na área C3 (52 a 123 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), foram amostrados em maio de 2023 num terreno que tinha sido lavrado recentemente, o que poderá ter contribuído para um incremento na emissão de gás por potenciar a libertação de CO<sub>2</sub> orgânico. As amostragens levadas a cabo em dezembro de 2023 nesta mesma área, resultaram em valores de CO<sub>2</sub> significativamente inferiores, com um único valor máximo próximo de 40 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Nesta amostragem o terreno encontrava-se coberto por pastagem.

No caso do ponto de amostragem J27 (área C3) observa-se situação oposta, em que valores de fluxo baixos (Tabela 4.2, ~ 29 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) apresentam uma composição isotópica mais pesada e distante dos valores biogénicos. Pensa-se que este valor pode resultar da pouca diferença entre as concentrações de CO<sub>2</sub> obtidas nas amostras “A” e “B” (cerca de 100 ppm), o que pode aumentar a incerteza do resultado, como referido por Chiodini *et al.* (2008). Adicionalmente, e no caso das avaliações isotópicas, tem de se referir que os resultados finais acumulam as incertezas associadas quer às amostragens (essencialmente quando os fluxos de CO<sub>2</sub> são

baixos), quer aos métodos de análise. Neste caso, o transporte aéreo desde Ponta Delgada até ao Observatório Vesuviano (Nápoles) não pode excluir alguma perda de gás e/ou fracionamento do mesmo.

Perante o discutido, e a integração dos métodos de abordagem estatística gráfica e composição isotópica, decidiu-se considerar o valor de  $32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  como o que melhor representa o limite para a contribuição biogénica do  $\text{CO}_2$  do solo.

### **5.1.2. Cartografia do fluxo de $\text{CO}_2$**

#### **5.1.2.1. Pontos de controle**

Considerando o período de tempo em análise e, uma vez que se efetuaram campanhas em diferentes meses do ano, selecionaram-se dois pontos de controle para avaliar a variabilidade dos valores de fluxo de  $\text{CO}_2$ . A figura 4.3 (resultados) mostra que os locais selecionados apresentam valores médios inferiores ao valor definido para o ruído de fundo, nomeadamente,  $13,2$  e  $12,4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respetivamente para os pontos de controle “1” e “2”. No caso do ponto de controle “1”, em maio de 2023, registou-se um valor máximo de  $47,8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Este é o valor considerado com maior variabilidade ao longo das várias amostragens e não se pode excluir que resulte de uma maior atividade biológica do solo associada à sazonalidade. Esta variação destaca uma vez mais a necessidade de se efetuar medições durante condições meteorológicas semelhantes como referido em vários trabalhos anteriores (Viveiros *et al.*, 2008b; 2023a). O potencial impacto das diferentes estações do ano no fluxo de gás quer devido à meteorologia, quer à vegetação existente, também deve ser acautelado.

### 5.1.2.2. Distribuição espacial e estimativa do fluxo de CO<sub>2</sub> na Praia da Pedreira

Para a execução da cartografia do fluxo de CO<sub>2</sub> na zona da Praia da Pedreira recorreu-se à simulação sequencial Gaussiana (sGs). Uma vez que os dados não seguem a distribuição normal (Fig. 5.4), os mesmos foram convertidos em *normal score*, tal como sugerido em trabalhos anteriores (Cardellini *et al.*, 2003). Posteriormente, foi construído o variograma omnidirecional dos dados de forma a avaliar a estrutura espacial dos dados desta área para a seleção dos critérios de interpolação. O variograma modelo (Fig. 5.5) apresenta uma estrutura esférica.

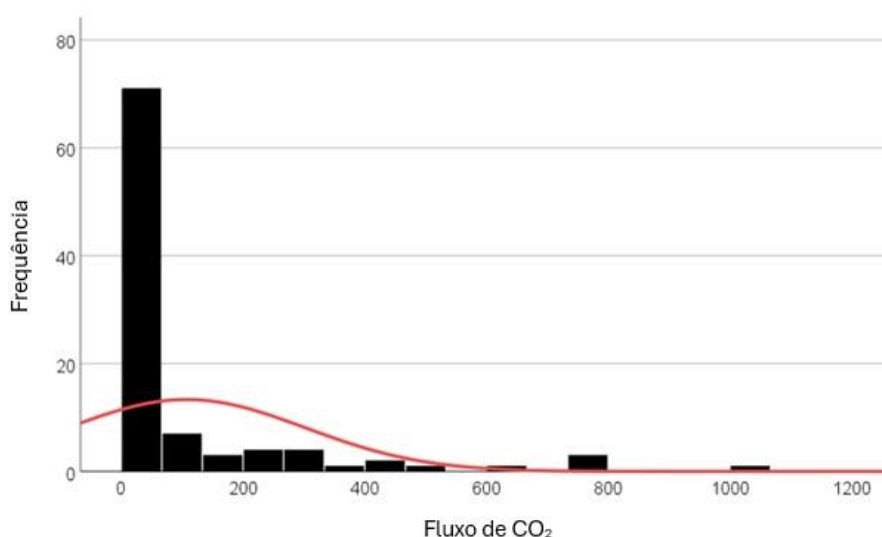


Figura 5.4 - Histograma dos valores de fluxo de CO<sub>2</sub> registados na Praia da Pedreira. A linha vermelha representa a distribuição normal teórica dos dados.

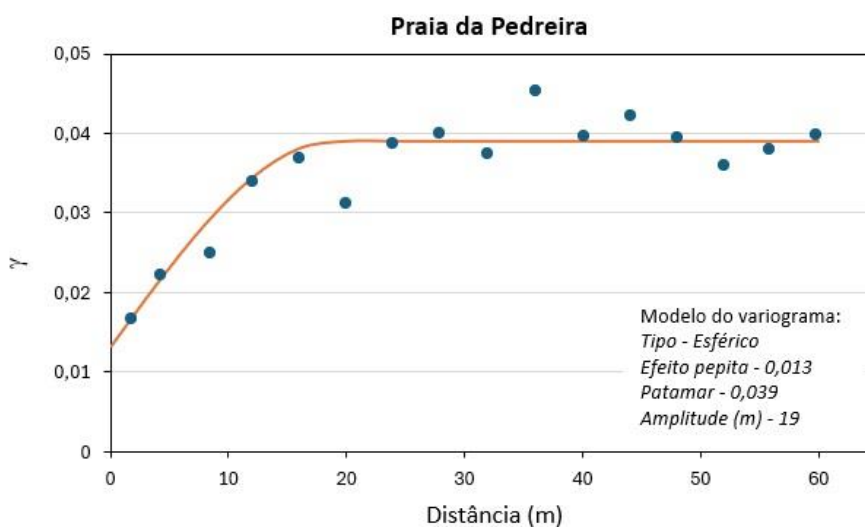


Figura 5.5 - Variograma obtido (pontos azuis) e modelado (linha laranja) do fluxo de CO<sub>2</sub> (normal score) para a Praia da Pedreira.

Os dados foram interpolados seguindo os parâmetros obtidos pela elaboração do variograma. Foram realizadas 100 simulações e a distância considerada entre os pontos foi de 2 metros. O mapa de médias final (mapa tipo-E) pode ser observado na figura 5.6. Nesta zona destacam-se duas áreas com fluxos de CO<sub>2</sub> elevados, uma localizada na zona central da praia mais a poente e uma a nascente junto ao talude onde se observam os valores mais elevados de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo neste estudo. O fluxo total de CO<sub>2</sub> emitido nesta área com cerca de 4350 m<sup>2</sup> é de 0,23 t d<sup>-1</sup>, ou seja, aproximadamente 53 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Considerando o valor de limite biogénico de 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, a emissão hidrotermal na Praia da Pedreira é de 0,079 t d<sup>-1</sup>, e corresponde a uma área de cerca de 1437 m<sup>2</sup> (aproximadamente 55 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>)



Figura 5.6 - Distribuição espacial do fluxo de  $\text{CO}_2$  na Praia da Pedreira (C4) recorrendo à simulação sequencial Gaussiana (cartografia do tipo-E). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

### 5.1.2.3. Distribuição espacial e estimativa do fluxo de $\text{CO}_2$ no flanco sul do Vulcão do Fogo

Dada a impossibilidade de aplicação da metodologia anterior aos restantes dados geoquímicos, por questões que foram abordadas no capítulo da metodologia, foi utilizado o método de interpolação determinístico IDW – *Inverse Distance Weight*, na interpolação da superfície *raster* do fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo nas restantes áreas da vertente sul do Vulcão do Fogo (Fig. 5.7). Os valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  observados nas restantes áreas cartografadas, são consideravelmente inferiores aos apresentados na Praia da Pedreira.

O fluxo total de  $\text{CO}_2$  emitido no flanco sul do Vulcão do Fogo, excluindo a Praia da Pedreira, e considerando a interpolação realizada através de *IDW* é de cerca de  $11,5 \text{ t d}^{-1}$ , numa área aproximada de  $700000 \text{ m}^2$ . Se compararmos este valor com a emissão biogénica resultante

da aplicação da GSA (Tabela 5.1), o valor de emissão de CO<sub>2</sub> para a população “A” é de 11,6 t d<sup>-1</sup>, considerando que a população com uma média de 17,1 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, representa 96,7 % da área de 700000 m<sup>2</sup>. A estimativa é por isso semelhante ao cálculo estimado através de IDW (*surface volume*). O fluxo total estimado no presente estudo para o flanco sul do Vulcão do Fogo (Praia da Pedreira (0,23 t d<sup>-1</sup>) e restantes áreas (11,5 t d<sup>-1</sup>) é de aproximadamente 11,7 t d<sup>-1</sup> (~ 18 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

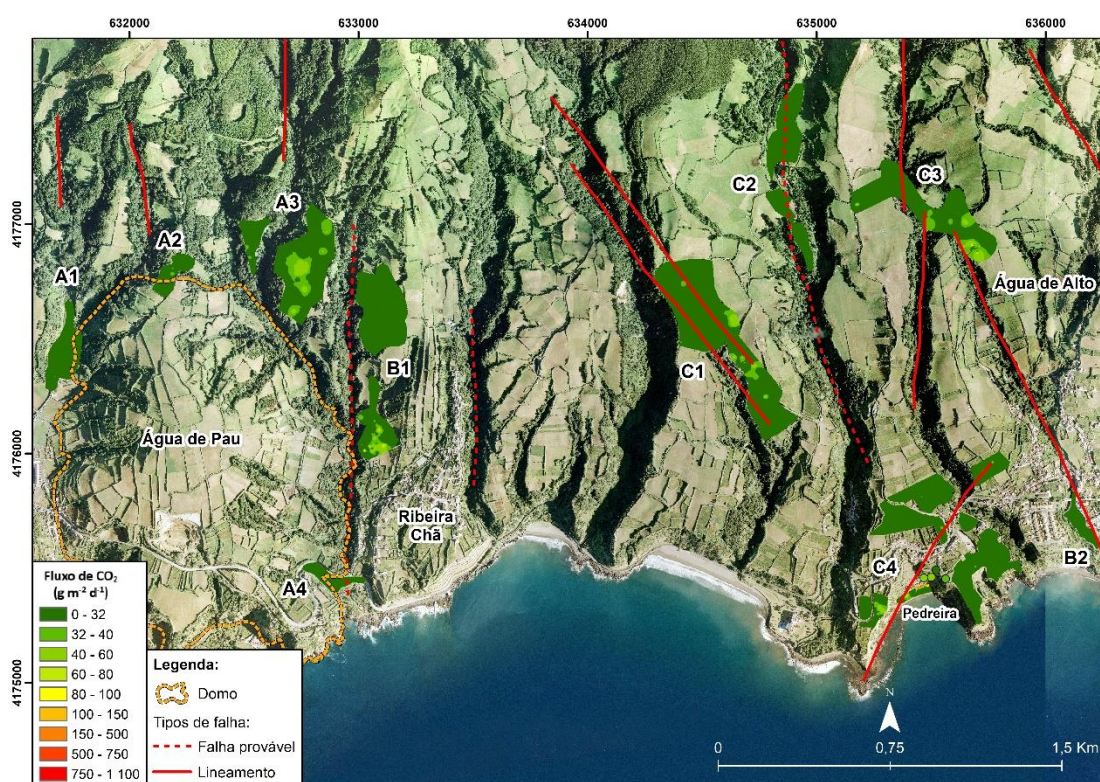


Figura 5.7 - Distribuição espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> no solo nas restantes áreas da vertente sul do Vulcão do Fogo (método de interpolação IDW, tamanho de célula = 1 m, n.<sup>o</sup> de pontos vizinhos = 6) e na Praia da Pedreira (cartografia do tipo-E, sGs). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

### 5.1.3. Zonas com valores superiores ao ruído de fundo

Grande parte da área cartografada neste trabalho apresenta um fluxo de CO<sub>2</sub> no solo inferior ou igual ao ruído de fundo definido na GSA ( $\sim 32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), todavia, foi possível detetar cinco zonas de desgaseificação difusa acima do valor definido como biogénico para este gás (Fig. 5.8).



Figura 5.8 - Distribuição espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> no solo na vertente sul do Vulcão do Fogo (tamanho de célula = 1 m) e localização das principais zonas consideradas acima do ruído de fundo para a emissão de CO<sub>2</sub> assinaladas pelos retângulos amarelos. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

A noroeste da freguesia da Ribeira Chã (área B1, Fig. 5.8) e no topo nordeste do domo da Água de Pau (área A3 Fig. 5.8) é possível observar duas destas áreas. A área A3 apresentou um valor máximo de fluxo de CO<sub>2</sub> de  $\sim 59 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e poderá, eventualmente, estar associada ao lineamento definido a norte, no entanto, estes dados têm de ser confirmados através de uma

análise isotópica aos fluxos de CO<sub>2</sub>. A zona detetada junto à Ribeira Chã apresentou valores mais elevados de fluxo de CO<sub>2</sub>, com um máximo a rondar os 115 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Tal como referido, segundo a GSA estas áreas apresentam em alguns locais fluxos de gás superiores ao ruído de fundo, sugerindo uma origem endógena *s.l.*, contudo, os resultados isotópicos da amostragem realizada na área B1 (Tabela 4.2) não confirmam esta origem profunda, mas sim parecem apontar para uma origem biogénica para estes fluxos.

A amostragem isotópica em B1 compreendeu duas fases (Fig. 5.9), sendo que, na primeira (maio de 2023) o local encontrava-se ocupado por uma cultura de milho forrageiro *s.l.* (*Zea mays*, plantas C4) e na segunda fase (passados quase 7 meses) encontrava-se ocupado por erva de pastagem *s.l.* (*Lolium temulentum L.*, *Lolium sp.* e *Trifolium repens L.*, plantas C3). As composições isotópicas demonstram valores significativamente diferentes nestas duas fases de amostragem. As amostras referenciadas com os números 4, 6 e 9 foram obtidas durante a primeira fase na presença de plantas C4 e segundo o mecanismo de fixação do CO<sub>2</sub> utilizado por essas gramíneas os valores isotópicos apresentados estão dentro da ordem de grandeza expectável para essa tipologia de gramíneas. As amostras J28, J29 e J30 foram recolhidas durante a segunda fase e na presença de plantas C3. Os valores isotópicos foram igualmente ao encontro dos valores esperados para esta tipologia de plantas.

Os valores mais elevados de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo (máximo de ~ 115 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) na zona B1 foram medidos em novembro de 2022 na presença de erva de pastagem, e não foram medidos em simultâneo com a amostragem dos gases para avaliação da composição isotópica que apresentou um valor máximo de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo de aproximadamente 30 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> na segunda campanha. Estas observações destacam, novamente, a relevância de efetuar análises isotópicas ao carbono associado ao gás emitido, assim como a necessidade de avaliar a vegetação presente nos locais de amostragem, tendo em conta inclusive o estado de desenvolvimento vegetativo nas diferentes épocas do ano.

Trabalhos anteriores de geofísica efetuados no flanco sul do Vulcão do Fogo sugerem a existência de uma potencial zona de alteração hidrotermal a norte da Ribeira Chã (Hogg *et al.*,

2021) e que seria semelhante à alteração observada na área geotérmica da Ribeira Grande. O presente estudo não permitiu confirmar esta observação, contudo, os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> medidos em novembro de 2022 destacam a necessidade de se efetuar novas campanhas de amostragem, em diferentes épocas do ano, e complementadas com a avaliação da composição isotópica.

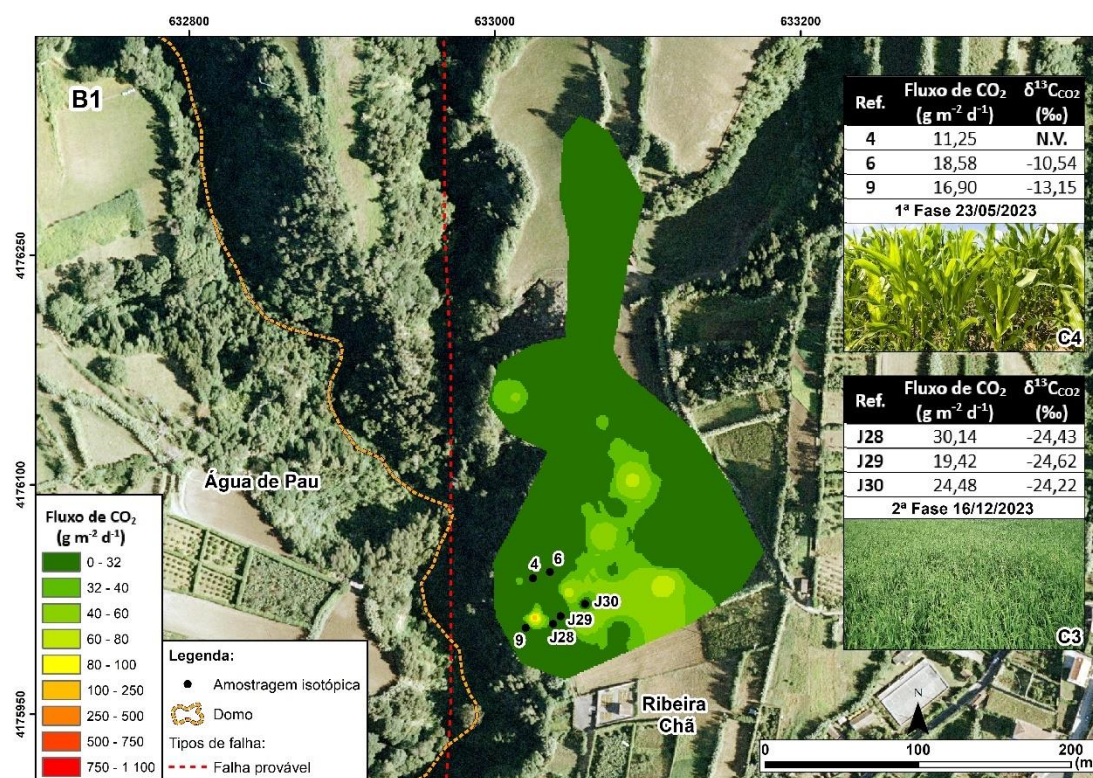


Figura 5.9 - Locais de amostragem da composição isotópica de carbono na área B1 sobre o fluxo de CO<sub>2</sub> cartografado junto à freguesia de Ribeira Chã (método de interpolação IDW, tamanho de célula = 1 m). Legenda: N.V. (Não Válido “outlier”). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

A zona central da área de estudo (área C1, Fig. 5.8) não apresenta anomalia significativa, verificando-se apenas alguns focos isolados mais elevados de fluxos de CO<sub>2</sub>, com um fluxo máximo detetado a rondar os 51 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Segundo o método GSA, estes valores deveriam ser considerados anómalos e, eventualmente, poderiam estar associados aos lineamentos definidos por Carmo *et al.* (2015). Marcos (2006) efetuou a cartografia de concentração de CO<sub>2</sub> no solo no Complexo Vulcânico Fissural do Congro e em algumas zonas do Vulcão do Fogo,

nomeadamente no flanco SE. A cartografia definida por Marcos (2006) demonstra uma ligeira anomalia de concentração de CO<sub>2</sub> (> 5 %vol.) coincidente espacialmente com a área C1 definida no presente trabalho, o que destaca a necessidade de se efetuar uma avaliação da composição isotópica do carbono também nesta área de forma a avaliar a origem do CO<sub>2</sub> emitido.

Na zona a norte de Água de Alto (área C3, Fig. 5.8), na convergência de três lineamentos (Carmo *et al.*, 2015), foi detetada uma outra zona com valores superiores ao ruído de fundo com um máximo de fluxo de CO<sub>2</sub> de ~ 123 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Estes valores foram detetados durante a primeira fase de amostragem (maio de 2023) dos gases para avaliação da composição isotópica, como referido anteriormente. Após uma segunda amostragem (dezembro de 2023) nesta área, não foram detetados novamente valores desta ordem de grandeza (Fig. 5.10), tal como já referido (ponto 5.1.1.2.). As amostras, com exceção do ponto J40, foram amostradas na presença de pastagens temporárias compostas por plantas C3 (*Lolium temulentum* L., *Lolium sp.* e *Trifolium repens* L.). Os valores isotópicos apresentaram de uma forma geral uma clara assinatura biogénica *s.l.*, próxima dos valores esperados para o mecanismo de fotossíntese utilizado por estas plantas. No caso do ponto de amostragem J8, e como referido anteriormente para o ponto J27, os valores isotópicos mais pesados podem eventualmente justificar-se pela reduzida diferença na concentração de CO<sub>2</sub> entre ambas as ampolas de amostragem e pelo baixo fluxo presente que limitam a aplicação do método (Chiodini *et al.*, 2008). A amostragem no ponto J40 foi efetuada sobre vegetação de características distintas comparativamente à anterior, tratando-se de *Tradescantia fluminensis* velloso e apresentou um valor isotópico diverso.

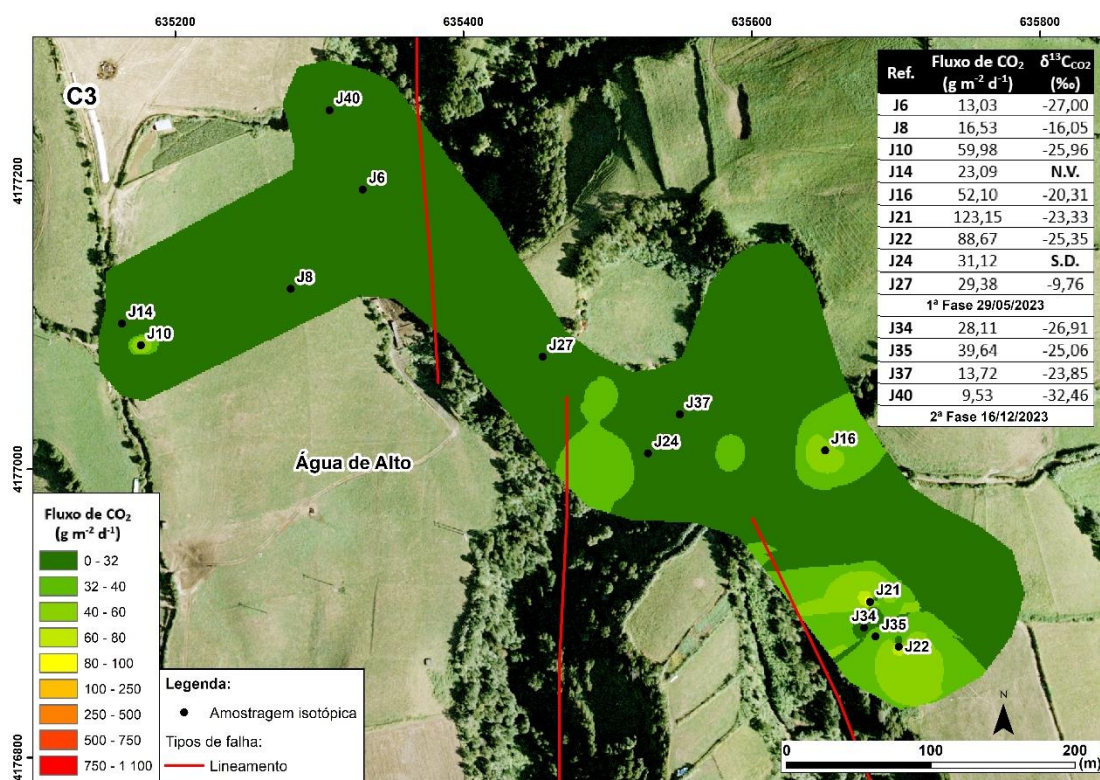


Figura 5.10 - Locais de amostragem da composição isotópica de carbono na área C3 sobre o fluxo de CO<sub>2</sub> cartografado a norte da freguesia de Água de Alto (método de interpolação IDW, tamanho de célula = 1 m). Legenda: S.D. (Sem Dados), N.V. (Não Valido "outlier"). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

A anomalia observada na freguesia de Água de Alto, nomeadamente na Praia da Pedreira (área C4, Fig. 5.8), é a mais significativa e onde a origem profunda do CO<sub>2</sub> é inequívoca. A desgaseificação difusa nesta área apresenta valores de fluxo de CO<sub>2</sub> claramente representativos de emissões com origem endógena *s.l.*, bem acima do ruído de fundo estipulado ( $\sim 32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Vários fluxos superiores a  $200 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  foram identificados nesta zona, bem como, um máximo de  $\sim 1060 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Fig. 5.11). Esta anomalia, como foi referido anteriormente, encontra-se sobre a Praia da Pedreira onde não existe presença de qualquer tipo de vegetação, verificando-se apenas alguns aglomerados de algas (invasora *Rugulopteryx okamurae*) na superfície da areia ao longo da praia. Os resultados isotópicos apresentam composição associada a uma origem vulcânica/hidrotermal (Hoefs, 2004), tal como apontam as figuras 5.2 e 5.3.



Figura 5.11 - Locais de amostragem da composição isotópica de carbono na área C4 sobre o fluxo de CO<sub>2</sub> cartografado na Praia da Pedreira (tamanho de célula = 1 m). Legenda: N.V. (Não Valido "outlier"). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

#### 5.1.4. Variabilidade espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> e as estruturas tectônicas

Os perfis geoquímicos elaborados nesta secção tiveram por base a relação já exposta no decorrer deste trabalho entre as áreas de desgaseificação difusa e as estruturas tectônicas bem como, a localização das principais zonas onde os valores de CO<sub>2</sub> no solo são superiores ao ruído de fundo. Excepcionalmente, foi criado um perfil na área A4, tratando-se de uma zona com presença comum de uma falha provável e do limite topográfico definido para a escoada traquítica existente (domo), apesar dos fluxos cartografados serem inferiores ao ruído de fundo definido na GSA. Foi tido em conta apenas a localização das estruturas geológica (falhas prováveis e lineamentos), não incluindo a inclinação das mesmas, uma vez que não foi possível

apurar esta informação na literatura. Existem, contudo, algumas informações de falhas na proximidade dos perfis elaborados e referenciadas no trabalho de Carmo (2013), as quais serão discutidas neste ponto.

A partir do modelo digital de elevação (MDE), foram criados perfis topográficos a interceptar as estruturas tectónicas existentes na área de estudo de forma a verificar a sua potencial relação com o fluxo de CO<sub>2</sub> emitido do solo.

O perfil geoquímico de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo traçado sobre a área A4 (Fig. 5.12) não evidencia relação com a falha provável que interceta esta zona uma vez que, não se observam alterações na desgaseificação difusa de CO<sub>2</sub> na proximidade da mesma, nem na proximidade do limite topográfico da escoada traquítica (domo). Estudos efetuados no Vulcão das Furnas (Viveiros *et al.*, 2010) mostraram a existência de correlação entre os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> e os limites topográficos dos domos resultantes das erupções mais recentes. Este controlo topográfico não foi observado na área em estudo. Verifica-se também, que os fluxos de CO<sub>2</sub> medidos nesta zona são todos inferiores ao ruído de fundo (GSA), e apesar de não se terem realizado amostragens para a deteção da composição isotópica do <sup>13</sup>C do CO<sub>2</sub>, os valores de fluxo parecem indicar apenas uma origem biogénica *s.l.*

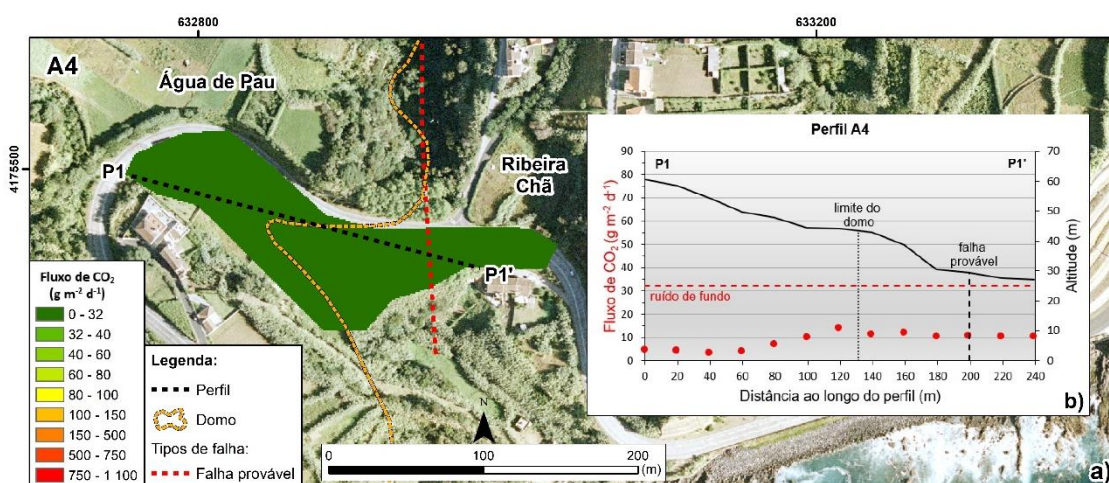


Figura 5.12 - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo traçado na área A4. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado mais forte representa a localização da estrutura tectónica, a linha a preto tracejada mais fina o limite do domo, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

A observação anterior é aplicável ao segundo perfil geoquímico traçado na área C1 (Fig. 5.13), diferenciando-se pela presença de dois lineamentos nesta zona. Os fluxos de CO<sub>2</sub> presentes são maioritariamente inferiores ao ruído de fundo, com exceção da zona do perfil (P2') onde os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> rondam os 40 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Neste caso, não se pode excluir a existência de CO<sub>2</sub> proveniente de profundidade, o qual seria conduzido para a superfície através das estruturas geológicas sugeridas com uma possível inclinação para W, uma vez que, e como referido anteriormente, não foram realizadas amostragens isotópicas nesta área.

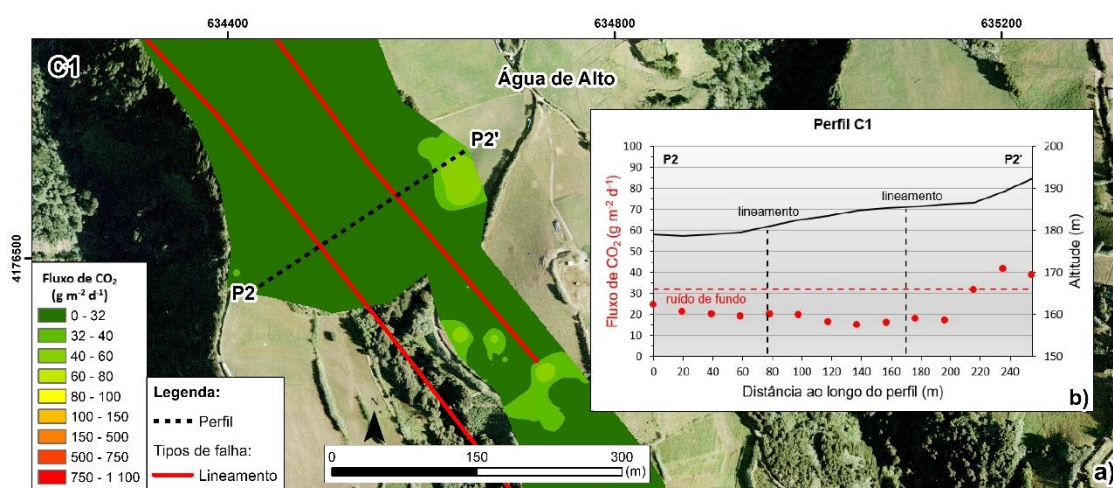


Figura 5.13 - a) Localização e b) respectivo perfil geoquímico de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo traçado na área C1. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Na área C3, o perfil geoquímico foi traçado atravessando três lineamentos presentes nesta zona (Fig. 5.14). Este perfil evidencia uma tendência crescente na desgaseificação difusa de CO<sub>2</sub> no sentido de NW para SE, com fluxos iniciais a NW inferiores ao ruído de fundo e fluxos superiores no sentido oposto (fluxo máximo de ~ 60 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Esta observação pode ser potenciada por uma possível inclinação para W dos lineamentos. Carmo (2013) identifica inclusive no seu estudo várias estruturas tectónicas com direção geral em torno de N-S e inclinações a variar entre 37° e 80° para W e E no interflúvio a E do lineamento mais à direita (estação assinalada como um hexágono amarelo na Fig. 5.14). Apesar da presença clara de desgaseificação difusa superior ao ruído de fundo na zona nascente do perfil (P3'), onde

inclusive foram medidos valores máximos de fluxo  $\text{CO}_2$  de aproximadamente  $123 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  aquando da primeira amostragem isotópica realizada nesta área (Fig.5.10), os resultados apontaram para uma assinatura biogénica dos mesmos. Como já foi referido anteriormente, foi ainda realizada uma segunda amostragem isotópica nesta zona, sendo que o valor mais elevado de fluxo de  $\text{CO}_2$  foi de aproximadamente  $40 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e os resultados isotópicos apontaram todos para origem semelhante à da primeira amostragem.

A interpretação destes resultados é difícil uma vez que, os valores mais elevados de fluxo de  $\text{CO}_2$  parecem apresentar uma assinatura biogénica em ambas as campanhas efetuadas. Estes dados reforçam a necessidade de efetuar uma análise isotópica aos dados, essencialmente quando se trata de zonas de fluxos baixos e intermédios, para compreender a eventual evolução dos mesmos ao longo do tempo, e a potencial correlação com a vegetação, a estação do ano, e/ou a atividade vulcânica.

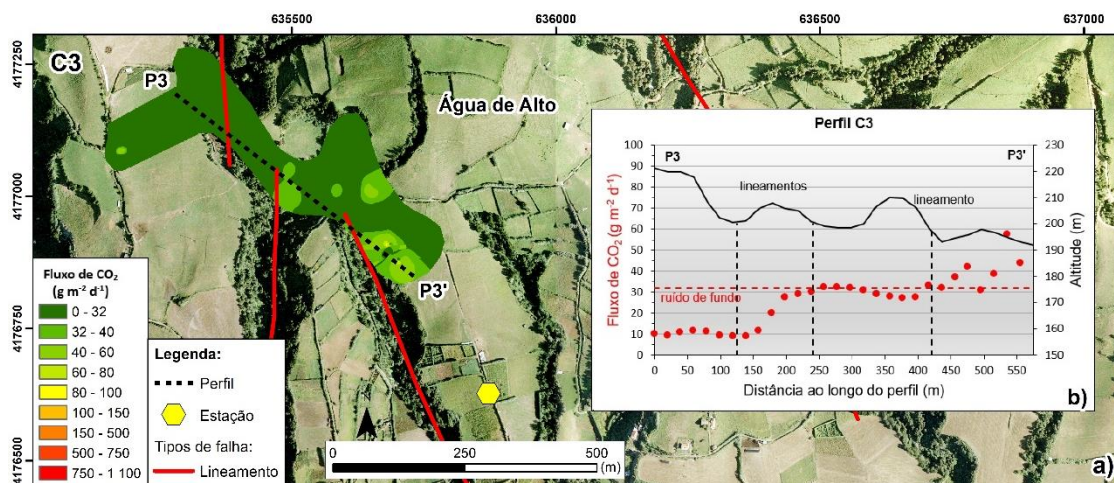


Figura 5.14 - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo traçado na área C3. a) Legenda: o hexágono amarelo representa uma estação de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

No perfil geoquímico de fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo traçado na área C4 (Fig. 5.15), os valores elevados de fluxo parecem estar relacionados com o lineamento definido por Carmo (2013) com direção NE-SW. A desgaseificação não é visível exatamente sobre o lineamento, mas um pouco

deslocada para leste e ocorrendo na base do talude, como se pode observar nos dois locais anômalos na Praia da Pedreira. Na parte nascente do perfil (P4'), os fluxos são claramente resultantes do sistema vulcânico/hidrotermal, o que inclusive foi comprovado pelos resultados isotópicos desta área (Fig. 5.11). Carmo (2013) no seu estudo refere a existência de duas falhas normais com direção N-S a W da Praia da Pedreira (Roída da Praia) com mergulhos superiores a 70° para E e W (estação 126, Fig. 5.15). No lado oposto, a leste, no talude de acesso à praia (estação 227, Fig. 5.15), refere também duas outras falhas normais com atitude 343°, 65°E (Carmo, 2013). Todas, ou alguma destas estruturas tectónicas distensivas, podem estar a contribuir para a existência de desgaseificação difusa anómala na Praia da Pedreira.

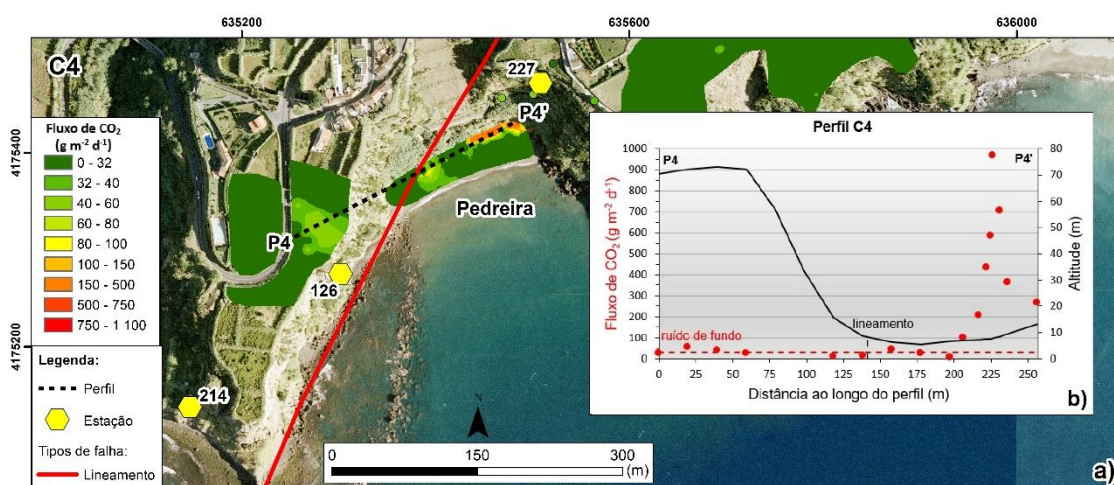


Figura 5.15 - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo traçado na área C4. a) Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado representa a localização da estrutura tectónica, a linha vermelha tracejada representa o ruído de fundo da GSA e os pontos a vermelho os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

## 5.2. TEMPERATURA NO SOLO

### 5.2.1. Abordagem estatística gráfica (GSA – *Graphical Statistical Approach*)

No sentido de avaliar a existência de anomalias térmicas na área de estudo, foi efetuada a abordagem estatística gráfica aos dados com distribuição log-normal considerando não só os valores de temperatura do solo medidos durante as campanhas de fluxo de CO<sub>2</sub>, mas também os medidos durante as campanhas de concentração de <sup>222</sup>Rn, totalizando 980 pontos de amostragem. Os valores de temperatura no solo no flanco sul do Vulcão do Fogo variaram entre os 10°C e os 37,5 °C, o que parece indicar a presença de alguma anomalia térmica na área de estudo. A análise gráfica dos dados projetados segundo a metodologia de Sinclair (1974), permitiu a identificação de apenas uma população (Fig. 5.16).

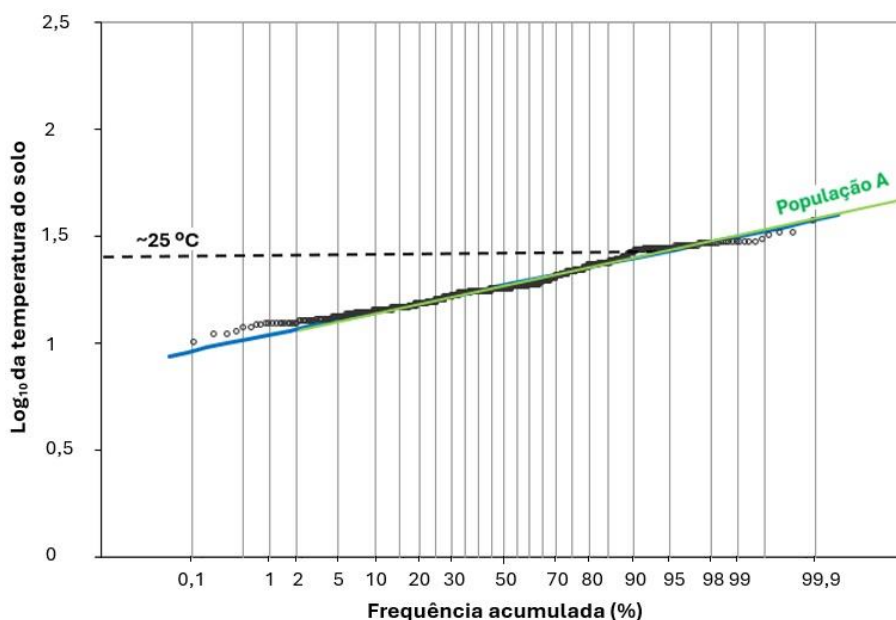


Figura 5.16 - Gráfico de probabilidade acumulada da temperatura no solo. O valor de ~25 °C refere-se ao percentil 95 da população "A".

A proporção da população, a média estimada e o intervalo de confiança de 90 % da média encontram-se expostos na tabela 5.2. A população “A” apresenta uma média de 19,1 °C e representa a totalidade dos dados. O ruído de fundo foi definido pelo percentil 95 da população “A”, à semelhança do definido para o fluxo de CO<sub>2</sub> e o valor estimado foi de aproximadamente 25 °C (Fig. 5.16).

Tabela 5.2 - Estatística da população identificada nos dados de temperatura no solo e o intervalo de confiança de 90 % da média.

População	Proporção (%)	Média da temperatura no solo (°C)	Intervalo de confiança de 90 % da média (°C)
A	100	19,1	18,86 – 19,34

A definição de anomalia térmica poderia ser estimada a partir do limite do ruído de fundo, contudo, verifica-se que este valor é consideravelmente inferior ao valor máximo da temperatura do ar (33 °C) medido durante os períodos de amostragem, o qual deve ser também tido em consideração quando se avalia a possível existência de anomalias térmicas numa área (Silva, 2013).

Tendo em consideração o critério utilizado por Silva (2013), que considerou a temperatura máxima medida no ar nas estações permanentes localizadas no Vulcão das Furnas como o valor limite para a identificação de anomalias térmicas no solo, também no presente estudo os valores anómalos poderiam ser considerados acima de 33 °C, e neste caso, apenas uma medição representaria anomalia térmica. Adicionalmente, poder-se-ia adotar o critério para a classificação de águas termais adotado por Schoeller (1962 *in* Custódio e Llamas, 1983), que considera 4 °C acima do valor médio anual da temperatura do ar. Se se considerar o valor médio de temperatura do ar medido durante as amostragens, o mesmo seria 23,1 °C, e a anomalia de temperatura do solo seria assim definida por um limite de aproximadamente 27 °C. No entanto, considera-se que o efeito da temperatura do ar sobre os níveis superficiais do solo será maior do que sobre reservatórios de água, como as nascentes. Nesta sequência, considera-se que a temperatura máxima medida no ar representaria o valor máximo de

influência sobre a temperatura do solo. Assim, se se considerar o critério de Schoeller (1962 *in* Custódio e Llamas, 1983) aplicado a este valor máximo, as anomalias térmicas associadas a um contributo profundo surgiriam acima de 37 °C.

### 5.2.2. Cartografia da temperatura no solo

#### 5.2.2.1. Distribuição espacial da temperatura no flanco sul do Vulcão do fogo

Com o conjunto de valores da temperatura do solo a cerca de 15 cm de profundidade medidos durante a cartografia das duas variáveis (fluxo de CO<sub>2</sub> e concentração de <sup>222</sup>Rn) e recorrendo-se à metodologia *IDW* foi efetuada também, a distribuição espacial da temperatura do solo para a área de estudo (Fig. 5.17). O limite para a primeira classe de valores foi definido pelo ruído de fundo obtido na GSA, o segundo intervalo limitado pela temperatura máxima do ar medida durante os trabalhos de campo e os restantes intervalos pelo critério de Schoeller (1962 *in* Custódio e Llamas, 1983). As temperaturas do solo mais elevadas, medidas no flanco sul do Vulcão do Fogo, foram detetadas na área B1 (máximo de 31,4 °C), a noroeste da Ribeira Chã durante a cartografia do fluxo de CO<sub>2</sub> e na área C4 (máximo de 37,5 °C), na Praia da Pedreira durante a medição da concentração de <sup>222</sup>Rn no solo. As temperaturas do ar mais elevadas detetadas nestes locais durante as respetivas medições foram de 25,9 °C na área B1 e 33°C na área C4.

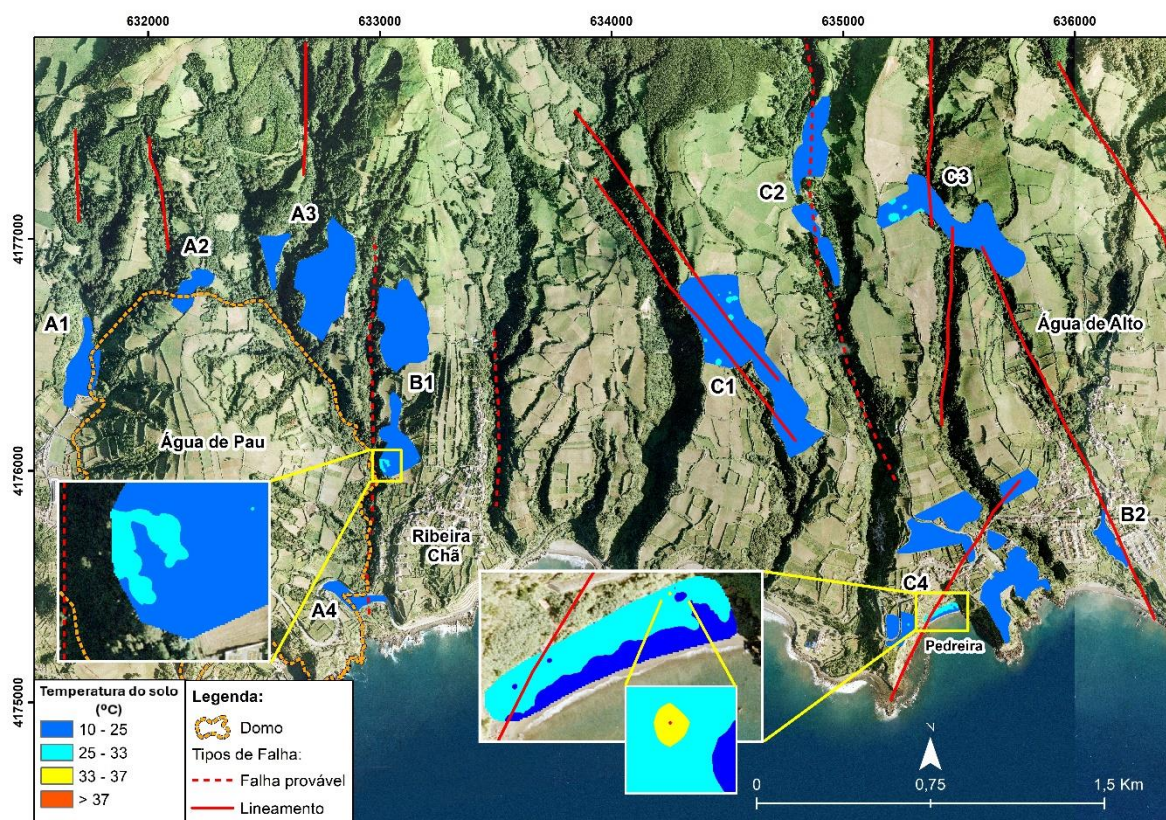


Figura 5.17 - Distribuição espacial da temperatura do solo na área de estudo (método de interpolação: IDW, tamanho de célula = 1 m) (n.º de pontos vizinhos = 6). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

O máximo de temperatura no solo na área de estudo medido (37,5 °C) foi aferido na tarde do dia 10 de julho 2023 durante a campanha de  $^{222}\text{Rn}$  e na presença de uma temperatura máxima do ar de 33 °C. Os restantes valores de temperatura no solo medidos na praia durante esta campanha não excederam os 33 °C. Foi detetado também nesta mesma área, durante a campanha de medição de fluxo de  $\text{CO}_2$ , uma temperatura máxima no solo de 29,5 °C na tarde do dia 23 de maio de 2023 perante uma temperatura máxima do ar de 23,5 °C.

Na área B1, para além dos valores máximos de temperatura referidos anteriormente no solo e no ar (31,4 °C e 25,9 °C, respetivamente) durante a cartografia de fluxo de  $\text{CO}_2$ , nas restantes medições não se excederam os 30 °C na temperatura do solo. Na cartografia da concentração

do  $^{222}\text{Rn}$  nesta mesma zona, o máximo de temperatura no solo detetada foi de 27,5 °C para uma temperatura do ar máxima de 32°C.

A identificação de um limite para a temperatura do solo constitui assim um desafio no presente estudo não só pelas medições efetuadas em diferentes épocas do ano, e alvo de diferentes influências da temperatura do ar, mas também pelos diferentes níveis de exposição solar e/ou cota dos locais de amostragem. Sendo assim, não se pode excluir o efeito da insolação durante as medições efetuadas e o facto de a Praia da Pedreira ser caracterizada por areia de cor escura. As rochas vulcânicas têm diferente absorção térmica (Nahhas *et al.*, 2019) e a absorção térmica do material de cor escura poderá também contribuir para os valores elevados de temperatura do solo na praia (Dornelles *et al.*, 2014). Pelo exposto, os dados obtidos no presente estudo, não permitem confirmar a existência de anomalia térmica na Praia da Pedreira e na zona envolvente à Ribeira Chã. Para além das possíveis exceções referidas anteriormente, não se identificaram outras áreas anómalas nas restantes zonas amostradas.

Comparativamente com o estudo de Viveiros *et al.* (2023a) realizado no campo fumarólico das Caldeiras da Ribeira Grande, localizado na vertente norte do Vulcão do Fogo, verifica-se a existência de uma relação positiva entre a temperatura do solo e o fluxo de  $\text{CO}_2$ , com as temperaturas mais elevadas a coincidir com os fluxos mais elevados de  $\text{CO}_2$ . Esta observação também se verifica, de uma forma geral, no Vulcão das Furnas (Viveiros, 2010).

### 5.3. CONCENTRAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ NO SOLO

#### 5.3.1. Abordagem estatística gráfica (GSA – *Graphical Statistical Approach*)

Os valores de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo do flanco sul do Vulcão do Fogo variaram entre 1775 e 51350 Bq m<sup>-3</sup>, o que parece indiciar a presença de diferentes tipos de transporte do  $^{222}\text{Rn}$  e/ou de permeabilidades no solo, e não resultar apenas de uma relação litológica, uma vez que o Vulcão do Fogo, de carácter essencialmente explosivo, estruiu na sua maioria materiais de composição traquítica nos últimos milhares de anos (*s.l.*).

Quando comparadas com as medições efetuadas nos outros dois vulcões centrais da Ilha de S. Miguel, as concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  no solo do flanco sul do Vulcão do Fogo são superiores às encontradas no Vulcão das Sete Cidades, onde se detetou um valor máximo de 8110 Bq m<sup>-3</sup>, e inferiores às medidas no Vulcão das Furnas onde se registou um valor máximo de 387527 Bq m<sup>-3</sup> (Silva, 2013). O tipo de material rochoso presente nestes três sistemas vulcânicos é semelhante, apresentando uma composição essencialmente traquítica *s.l.*

No que se refere a trabalhos realizados noutras ilhas do arquipélago dos Açores, nomeadamente no Faial (Coutinho, 2000) e na Graciosa (Gaspar, 1996), e apesar de terem sido aplicadas diferentes metodologias de amostragem, as concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  máximas medidas são inferiores aos valores máximos medidos no presente trabalho. Na ilha do Faial foram amostrados valores máximos de 14306 Bq m<sup>-3</sup>, apesar de também terem sido realizados em algumas áreas de composição traquítica (Coutinho, 2000), enquanto que na ilha Graciosa foram medidos valores máximos de cerca de 9000 Bq m<sup>-3</sup> (Gaspar, 1996).

De forma a identificar o ruído de fundo dos valores de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo foi aplicada, à semelhança do fluxo de CO<sub>2</sub>, a análise estatística através da representação gráfica aos dados com distribuição log-normal. A análise gráfica dos dados projetados segundo a metodologia de Sinclair (1974), permitiu a identificação de duas populações (Fig. 5.18).

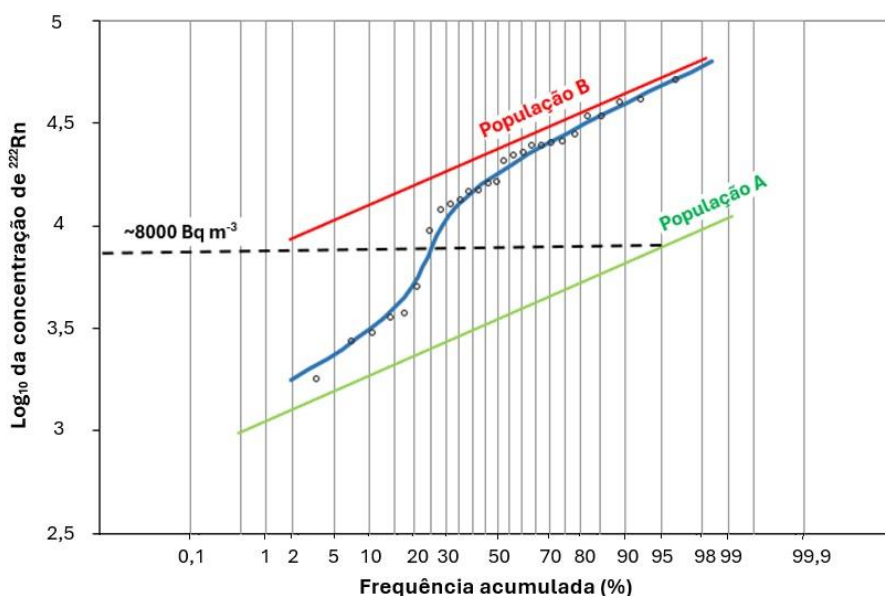


Figura 5.18 - Gráfico de probabilidade acumulada da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. O valor de  $\sim 8000 \text{ Bq m}^{-3}$  refere-se ao percentil 95 da população "A".

A proporção de cada população, a média estimada e o intervalo de confiança de 90 % da média encontram-se descritos na tabela 5.3. A população "A" apresenta uma média de  $2513 \text{ Bq m}^{-3}$  e representa 25 % do total dos dados. A população "B" apresenta um valor médio de  $25447 \text{ Bq m}^{-3}$  e representa 75 % do total dos dados. O ruído de fundo foi definido pelo percentil 95 da população "A", à semelhança do definido para o fluxo de  $\text{CO}_2$ . O valor estimado foi de aproximadamente  $8000 \text{ Bq m}^{-3}$  (Fig. 5.18). Este valor é semelhante ao estipulado por Silva (2013) como ruído de fundo para o Vulcão da Furnas ( $8000 \text{ Bq m}^{-3}$ ).

Tabela 5.3 - Estatística das populações identificadas nos dados de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo e o intervalo de confiança de 90 % da média.

População	Proporção (%)	Média da concentração de $^{222}\text{Rn}$ ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	Intervalo de confiança de 90 % da média ( $\text{Bq m}^{-3}$ )
A	25	2513	1831 – 4981
B	75	25447	21358 – 32886

A população “A” abrange os valores de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo mais baixos e representam provavelmente o ruído de fundo, sendo neste caso o  $^{222}\text{Rn}$  provavelmente resultado da libertação deste gás de rochas e/ou do solo existentes na zona. O tipo de transporte mais provável corresponde à difusão. A população “B” representa os valores mais elevados de  $^{222}\text{Rn}$  e o tipo de transporte provavelmente presente deverá corresponder à advecção, podendo o  $^{222}\text{Rn}$  ser transportado de maiores distâncias provavelmente devido à presença de gases de arraste como, por exemplo, o  $\text{CO}_2$ , o  $\text{CH}_4$ , o  $\text{N}_2$ , o He, o H (Kresl *et al.*, 1993; Etiope e Lombardi, 1995; Delmelle e Stix, 2000; Fu *et al.*, 2008; Bini *et al.*, 2020). Por outro lado, a população “B” poderá também estar associada à migração deste gás desde profundidade até à superfície através de zonas de maior permeabilidade como, por exemplo, através de estruturas tectónicas.

### 5.3.2. Cartografia da concentração de $^{222}\text{Rn}$ no solo

#### 5.3.2.1. Variabilidade espacial da concentração de $^{222}\text{Rn}$ no flanco sul do Vulcão do Fogo

Através da utilização do *software* (ArcGIS® 10.8.1) da ESRI os dados foram projetados e classificados numa escala de cor considerando diferentes classes de forma a observar a sua variabilidade espacial ao longo dos perfis traçados sobre as estruturas tectónicas presentes na área de estudo, exceto o perfil B1', que foi realizado por se terem detetado alguns valores mais elevados de fluxo de  $\text{CO}_2$  nesta área, como referido em 5.1.3.. Os valores mais elevados de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo são observados nas zonas mais a norte da área de estudo nomeadamente, em C1' e C3' com o valor máximo de  $51350 \text{ Bq m}^{-3}$  localizado na área C3'. O limite de ruído de fundo de  $8000 \text{ Bq m}^{-3}$  definido na GSA, foi utilizado como limite para a primeira classe de dados (Fig. 5.19). Para o intervalo seguinte foi considerado o valor definido por Silva (2013) para delimitar as zonas anómalas principais para o Vulcão das Furnas ( $20000 \text{ Bq m}^{-3}$ ), este valor é bastante próximo do valor médio da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  obtido neste

trabalho ( $19246 \text{ Bq m}^{-3}$ ). Para os intervalos seguintes aplicou-se a metodologia seguida por Silva (2013).

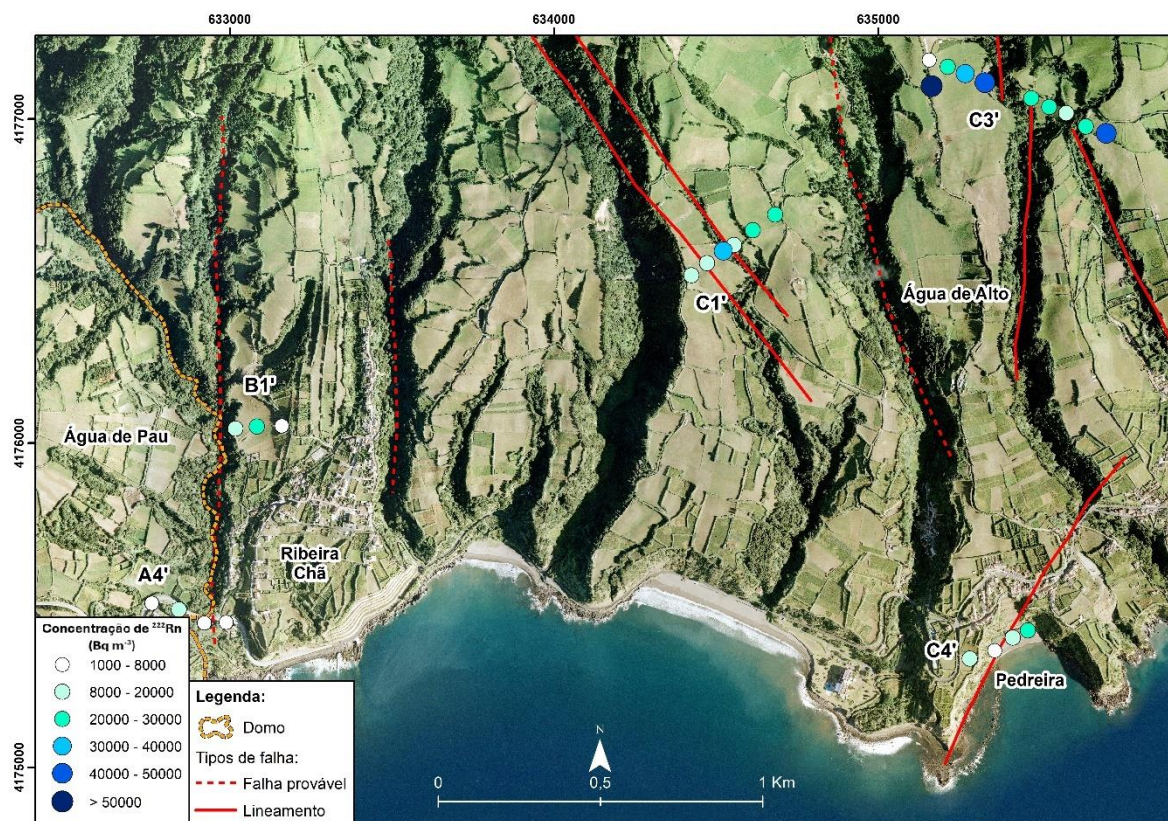


Figura 5.19 - Variabilidade espacial da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo ao longo dos perfis considerados. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

### 5.3.3. Variabilidade espacial da concentração de $^{222}\text{Rn}$ e as estruturas tectônicas

À semelhança do realizado para o fluxo de  $\text{CO}_2$ , foram criados perfis topográficos a partir do MDE a intercepar as estruturas tectônicas existentes de forma a verificar a sua relação com a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo.

Os perfis geoquímicos apresentados foram construídos considerando exclusivamente a distribuição das estruturas geológicas, como falhas prováveis e lineamentos na área de estudo

e não tiveram em conta a inclinação das mesmas. No entanto, são mencionadas algumas características geológicas de outras falhas próximas de alguns dos perfis realizados que constam no trabalho de Carmo (2013).

O perfil geoquímico de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo realizado em A4' sobre a falha provável (Fig. 5.20) não apresenta uma correlação com esta, nem com o limite do domo. As concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  no solo encontram-se abaixo do ruído de fundo em praticamente todos os pontos, com exceção de um ponto de amostragem onde a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  medida foi de aproximadamente  $13000 \text{ Bq m}^{-3}$ . Os valores detetados nesta área serão provavelmente explicados pela libertação deste gás das rochas e/ou do solo existentes, sendo o transporte mais provável a difusão. O transporte por advecção, se presente, deverá estar associado à presença de outro gás que não o  $\text{CO}_2$ .

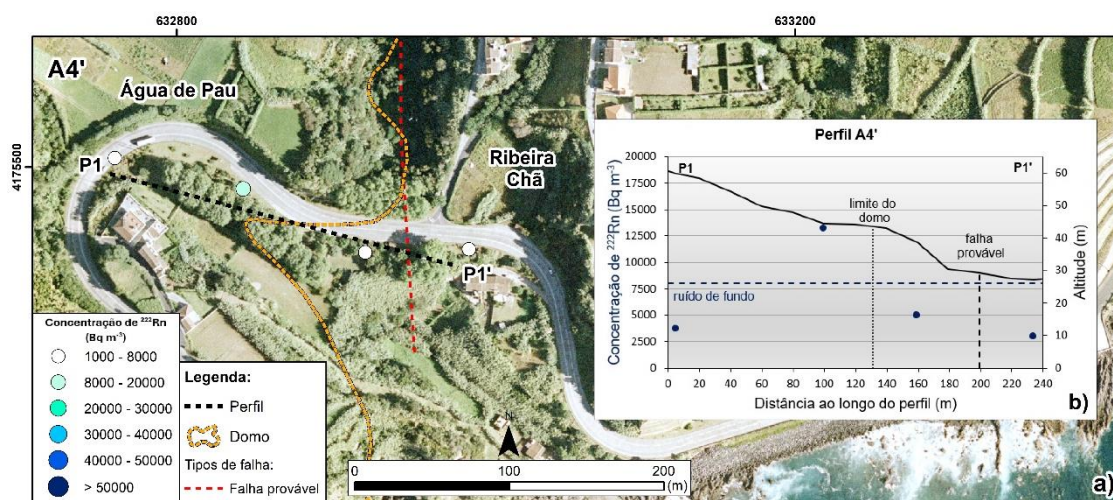


Figura 5.20 - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo traçado na área A4'. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejada mais forte representa a localização da estrutura tectónica, a linha preta tracejada mais fina o limite do domo, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

O perfil geoquímico da área C1' interceta na perpendicular dois lineamentos (Fig. 5.21) e verifica-se que, a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo mais elevada está presente na zona central entre estas duas potenciais estruturas geológicas. As concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  medidas ao longo deste perfil foram sempre superiores ao ruído de fundo anteriormente estipulado na

GSA e poderão resultar, por um lado, da emissão deste gás das rochas e/ou do solo numa zona de maior permeabilidade, e por outro, do tipo de transporte presente, estando eventualmente associado, para além do transporte por difusão, à presença de transporte por advecção devido à presença de outros gases, como o CO<sub>2</sub> e/ou de outro gás que não esteja a ser monitorizado neste trabalho. De facto, se excluirmos o valor mais elevado de concentração de <sup>222</sup>Rn deste perfil, a variação da concentração de <sup>222</sup>Rn no solo apresenta um padrão semelhante ao observado para o perfil de CO<sub>2</sub> (Fig. 5.13), apresentando valores mais elevados na zona do perfil (P2') e sugerindo novamente uma possível inclinação para W das estruturas geológicas presentes.

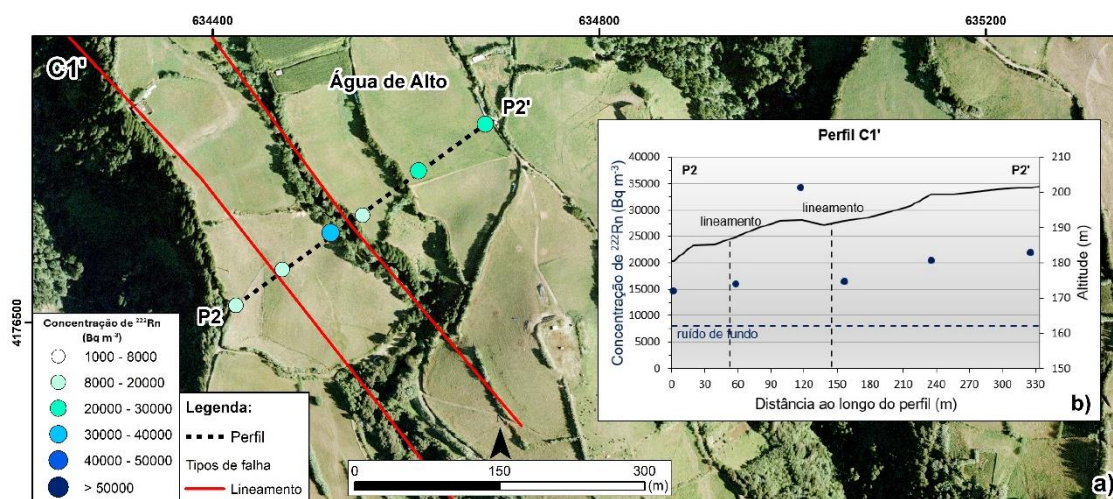


Figura 5.21 - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de <sup>222</sup>Rn no solo traçado na área C1'. b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de <sup>222</sup>Rn no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Sobre a área C3', o perfil geoquímico com cerca de 600 metros (Fig. 5.22), demonstra uma grande variação nas concentrações de <sup>222</sup>Rn no solo. Exibindo da esquerda para a direita um crescente na concentração de <sup>222</sup>Rn no solo à medida que se aproxima do primeiro lineamento e um decréscimo no mesmo sentido a partir do segundo, voltando as concentrações a aumentar no final do perfil (P3'), a partir do prolongamento do terceiro lineamento. Sugere-se a potencial existência de uma relação com estas estruturas geológicas. Como já foi referido

anteriormente, Carmo (2013) identifica no seu estudo várias estruturas tectônicas com direção geral em torno de N-S e inclinações a variar entre 37° e 80° para W e E no interflúvio a E do lineamento mais à direita (estação assinalada com um hexágono amarelo na Fig. 5.22). Com exceção do ponto de amostragem inicial, observam-se nos restantes locais amostrados, concentrações superiores ao ruído de fundo. A variação observada nas concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  no solo, poderá resultar da emissão deste gás a partir das rochas e/ou solo existentes associadas a zonas com diferentes permeabilidades ao longo do perfil devido à presença dos três lineamentos identificados. No transporte do  $^{222}\text{Rn}$  até à superfície poderão estar presentes o transporte por difusão e/ou advecção associado eventualmente à presença de outros gases que não o  $\text{CO}_2$ . A advecção, se associada à presença de  $\text{CO}_2$ , poderá eventualmente estar presente para SE, onde os valores de fluxo deste gás estão acima do ruído de fundo definido (Fig. 5.14).

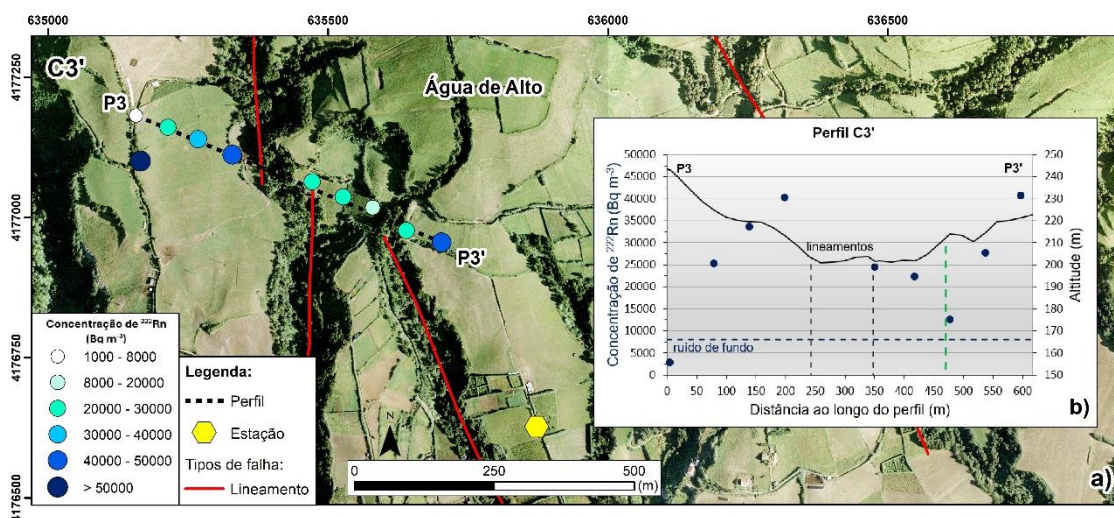


Figura 5.22 - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo traçado na área C3'. a) Legenda: o hexágono amarelo representa uma estação de identificação de estruturas tectônicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectônicas, a linha a verde escuro representa o prolongamento do lineamento mais a este, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

O traçado na área C4' (Fig. 5.23) parece evidenciar uma relação com o lineamento NE-SW desta zona, apresentando um crescente na concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo de oeste

para este. As concentrações mais elevadas não são verificadas exatamente sobre o lineamento, mas sim na base do talude a leste da Praia da Pedreira, à semelhança do descrito para o perfil relativo ao fluxo de CO<sub>2</sub>. Na zona envolvente a esta área, Carmo (2013) refere a existência de duas falhas normais com direção N-S a W da Praia da Pedreira (Roída da Praia), com mergulhos superiores a 70° para E e W (estação 126 Fig. 5.23) e ainda a leste, no acesso à praia, duas outras falhas normais com atitude 343°, 65°E (estação 227 Fig. 5.23), tal como referido anteriormente. Estas duas últimas estruturas geológicas poderão estar a contribuir para a existência de uma maior permeabilidade que justifique as concentrações mais elevadas na zona nascente do perfil (P4'). O transporte do <sup>222</sup>Rn neste caso poderá também ser efetuado por difusão e/ou advecção. A advecção associada à presença de CO<sub>2</sub> poderá ser mais significativa para E, onde os valores de fluxo deste gás estão bastante acima do ruído de fundo definido (Fig. 5.15).

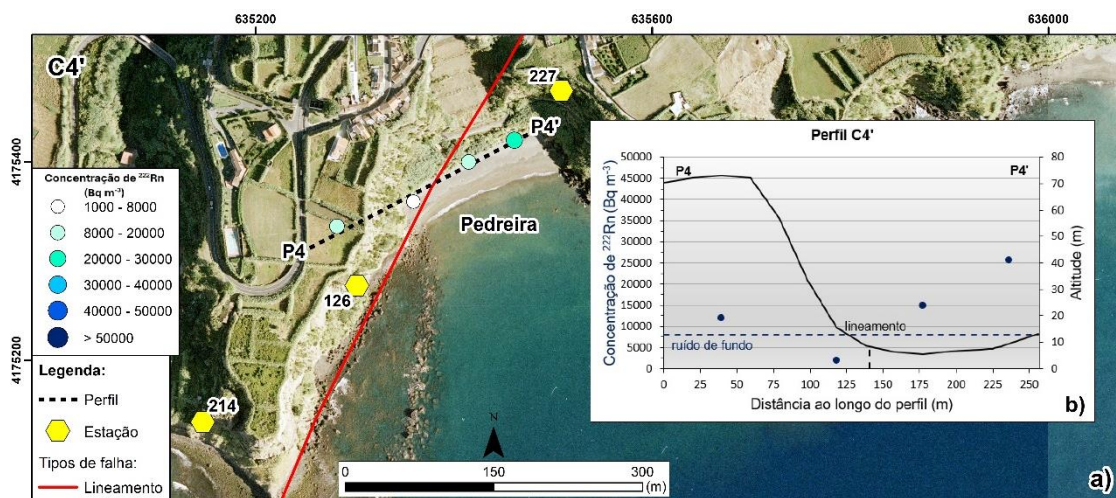


Figura 5.23 - a) Localização e b) respetivo perfil geoquímico de concentração de <sup>222</sup>Rn no solo traçado na área C4'. a) Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado representa a localização da estrutura tectónica, a linha azul tracejada representa o ruído de fundo e os pontos a azul os valores da concentração de <sup>222</sup>Rn no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Tratando-se o Vulcão do Fogo de um vulcão poligenético de carácter explosivo que emitiu essencialmente material de composição traquítica (s.l.), as diferentes concentrações de <sup>222</sup>Rn detetadas nas áreas A4', C1', C3' e C4' poderão ser explicadas, por um lado, pelas diferentes

permeabilidades existentes, associadas às eventuais estruturas tectônicas presentes nessas áreas e, por outro, ao transporte por advecção que será mais ou menos importante dependendo da presença de um gás que funcione como gás de arraste. Contudo, não podemos descartar, a existência de algumas variações na base da composição geológica traquítica (*s.l.*) de cada área.

#### **5.4. RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ E O FLUXO DE $\text{CO}_2$**

De forma a comparar os valores medidos de fluxo de  $\text{CO}_2$  e a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo atribuiu-se, para as zonas de amostragem comuns, a cada concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo o valor de fluxo de  $\text{CO}_2$  mais próximo (Tabela 5.4). A distância máxima estipulada entre pontos de amostragem ( $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$ ) foi de 25 m, o que leva a que, em certos locais não exista correspondência (assinalados como sem dados (S.D.)).

Tabela 5.4 - Concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo por área amostrada com o respetivo fluxo de  $\text{CO}_2$  reportado de acordo com o ponto mais próximo. Os valores em destaque nas caixas a negrito assinalam as zonas com existência de correlação entre as duas variáveis. Legenda: S.D. - Sem dados.

Ponto	Campanha de $^{222}\text{Rn}$			Campanha de $\text{CO}_2$		
	Área amostrada	Temperatura do solo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Concentração ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	Fluxo ( $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	Temperatura do solo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Área amostrada
	A4'	20,3	3725	4,87	18,6	A4
		23,3	13200	8,38	18,3	
		24,3	4960	21,66	19,8	
		24,9	2930	7,22	19,5	
	B1'	27,5	9235	11,25	15,8	B1
		25,2	24600	30,08	16,7	
		27,2	3510	21,03	16,6	
	C1'	22,2	21800	S.D.	S.D.	C1
		22,7	20300	20,97	23,9	
		23,5	16250	28,19	24,9	
		24,1	14550	10,49	23,6	
		24,3	15800	22,40	22,8	
		24,4	34050	10,88	22,9	
	C3'	22,8	51350	23,09	22,8	C3
		27,5	2720	S.D.	S.D.	
		27,2	25300	8,35	22,5	
		26	33650	16,53	24,6	
		29,8	40250	12,37	21,5	
		21,5	27700	26,94	23,5	
		22,4	40650	10,44	19,3	
		23,2	24350	29,38	24,9	
		24,2	22250	31,12	21,3	
		24,5	12500	37,61	21,9	
	C4'	32,1	11850	32,94	27,5	C4
		37,5	25600	751,42	28,9	
		32,3	14800	21,35	27,2	
		32,5	1775	11,28	28,5	

A análise da tabela 5.4 permite observar que nas áreas em comum amostradas, com exceção das áreas B1'/B1 e C4'/C4, não existe correlação entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo e o fluxo de  $\text{CO}_2$  medido. O coeficiente de correlação de *Pearson* para a totalidade dos dados é de 0,09, enquanto que para as áreas B1'/B1 e C4'/C4 é de 0,68 e 0,83, respetivamente, ou seja, existe uma correlação positiva entre as concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  e os fluxos de  $\text{CO}_2$  no solo nestas duas áreas. Salienta-se, no entanto, o facto da amostragem dos dois gases em análise

não ter sido efetuada nem no mesmo ponto de amostragem, nem no mesmo período de tempo, o que poderá também contribuir para as diferenças observadas.

Comparando os perfis geoquímicos em comum nas figuras que se seguem, podemos observar com maior clareza a existência, ou não, de relação entre as concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo  $\text{CO}_2$  no solo de algumas áreas. O ponto 14 (Tabela 5.4), apesar de ter valor de fluxo de  $\text{CO}_2$  associado, não foi tido em conta no perfil C3/C3' uma vez que não se encontra sobre o perfil traçado para esta zona.

Verifica-se em A4/A4' (Fig. 5.24), se excluirmos o único ponto de amostragem onde a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  é superior ao ruído de fundo, uma correspondência nos restantes valores geoquímicos tanto ao nível do fluxo de  $\text{CO}_2$  como de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. A provável origem biogénica do  $\text{CO}_2$  libertado pelo solo associada a baixos valores de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  sugerem que o  $^{222}\text{Rn}$  resulta principalmente de processos de difusão a partir das rochas e/ou solos, e sem relação com um transporte a partir de maior profundidade *s.l.*. No entanto, se o transporte advectivo estiver presente deverá estar relacionado com a presença de outro gás que não o  $\text{CO}_2$ . Os dados geoquímicos ( $\text{CO}_2$  e  $^{222}\text{Rn}$ ) medidos nesta zona não suportam a existência da falha provável, contudo, é necessário ter em consideração que a malha de amostragem não apresenta elevada densidade de pontos e trabalhos futuros poderão incluir a realização de perfis adicionais.

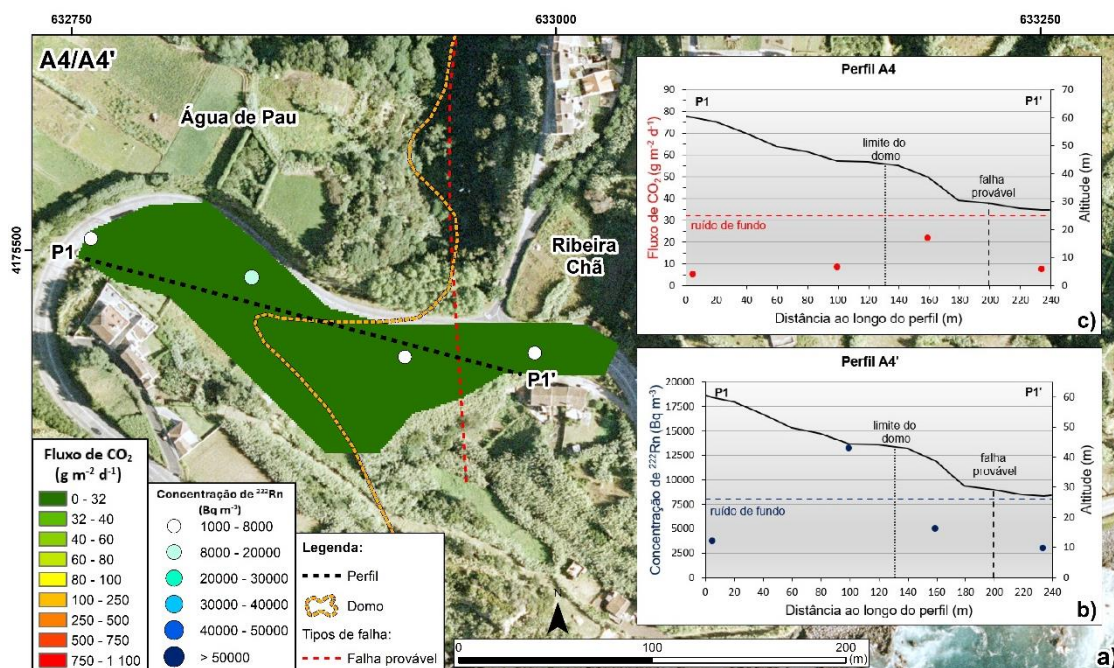


Figura 5.24 - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de <sup>222</sup>Rn e c) fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado forte representa a localização da estrutura tectónica, a linha a preto tracejado fino representa o limite do domo, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo <sup>222</sup>Rn e CO<sub>2</sub> respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de <sup>222</sup>Rn e fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Na área C1/C1' (Fig. 5.25) observa-se que não existe uma correlação entre os valores geoquímicos das duas variáveis (<sup>222</sup>Rn e CO<sub>2</sub>) para os pontos de amostragem possíveis de obter correspondência. As concentrações de <sup>222</sup>Rn no solo são sempre superiores ao ruído de fundo e o inverso aplica-se aos fluxos de CO<sub>2</sub>. Os fluxos baixos de CO<sub>2</sub> considerados como biogénicos *s.l.* pela GSA parecem não ser responsáveis pelo transporte de <sup>222</sup>Rn por advecção, pelo menos na zona do perfil onde existe correspondência dos pontos de amostragem dos dois gases. No entanto, não existe um ponto de amostragem de fluxo de CO<sub>2</sub> que faça correspondência com o último ponto do perfil de <sup>222</sup>Rn. As concentrações de <sup>222</sup>Rn nesta área poderão ser explicadas pela maior permeabilidade do solo presente na área, com o gás a ter origem nas rochas e/ou solo e o seu transporte realizado por difusão e eventualmente por advecção associado a outro gás de arraste que não o CO<sub>2</sub>. Porém, nas imediações do perfil traçado a E, podemos observar um foco onde os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> no solo são mais elevados (Fig. 5.13), sendo

superiores ao ruído de fundo definido. Este facto, associado ao facto de na cartografia realizada por Marcos (2006) ter sido identificada uma ligeira anomalia da concentração de  $\text{CO}_2$  (> 5 %vol.) nesta área não exclui a possibilidade de existência de transporte advectivo de  $^{222}\text{Rn}$ , devido à presença de  $\text{CO}_2$ , na zona E deste perfil. Estes valores mais elevados, assim como os valores mais elevados de  $^{222}\text{Rn}$  medidos na zona, não podem excluir totalmente uma potencial relação com as estruturas tectónicas.

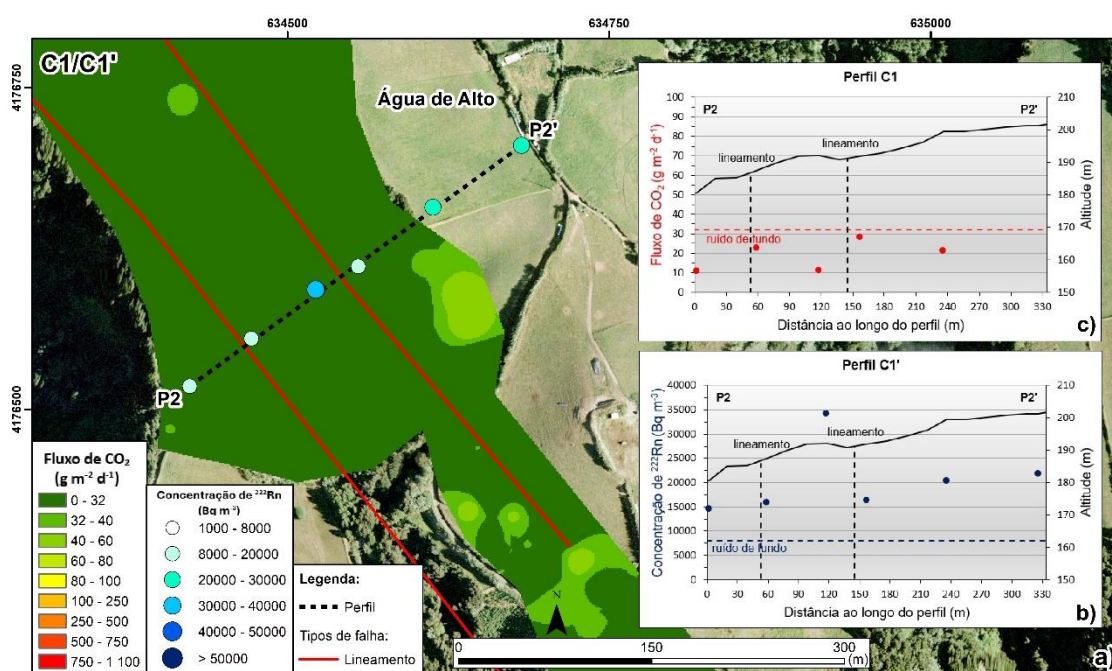


Figura 5.25 - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e c) fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, as linhas a verde escuro representam o prolongamento do lineamento mais à esquerda, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo  $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$  respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

O perfil geoquímico em C3/C3' (Fig. 5.26) demonstra pouca correlação entre os valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  e os valores de  $^{222}\text{Rn}$  no solo. No que ao  $^{222}\text{Rn}$  diz respeito, praticamente todos os pontos de amostragem apresentam valores superiores ao ruído de fundo, sendo esta a área onde inclusive foram medidos os valores mais elevados de  $^{222}\text{Rn}$  (máximos de  $51350 \text{ Bq m}^{-3}$  e  $40650 \text{ Bq m}^{-3}$ ), enquanto que, os valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  são inferiores, observando-se apenas

na parte final do perfil alguns fluxos mais elevados. Apesar da não correspondência entre valores das duas variáveis ao longo do traçado, foram verificados também nas imediações deste nomeadamente, a S da zona (P3'), alguns dos valores mais elevados de fluxo de CO<sub>2</sub> (máximos de ~ 123 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e ~ 89 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) nesta área (Fig. 5.14). A amostragem isotópica realizada nesta zona (Fig. 5.10) comprovou, contudo, a existência de uma assinatura biogénica *s.l.* para os fluxos de CO<sub>2</sub>, apesar de, aquando da recolha de gás para a análise isotópica, os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> medidos terem sido bastante mais baixos. Excluindo a zona mais a nascente do perfil, os restantes fluxos são baixos, e parecem não ser responsáveis pelo transporte do <sup>222</sup>Rn. Assim, a variação observada nas concentrações de <sup>222</sup>Rn no solo poderá ser resultado da libertação de <sup>222</sup>Rn das rochas e/ou do solo associada a zonas de diferentes permeabilidades ao longo do perfil, nomeadamente, à presença de três lineamentos. No transporte deste gás até à superfície deverão estar presentes quer o transporte por difusão, quer por advecção tendo em consideração os valores elevados de <sup>222</sup>Rn medidos. Considerando a presença de valores de fluxo de CO<sub>2</sub> acima do ruído de fundo definido (Fig. 5.14) apenas a SE, a advecção associada à presença de CO<sub>2</sub>, se presente, existirá essencialmente nesta zona. Assim, o transporte por advecção neste perfil deverá estar essencialmente associado à presença de outro gás, ou gases, que não o CO<sub>2</sub>.

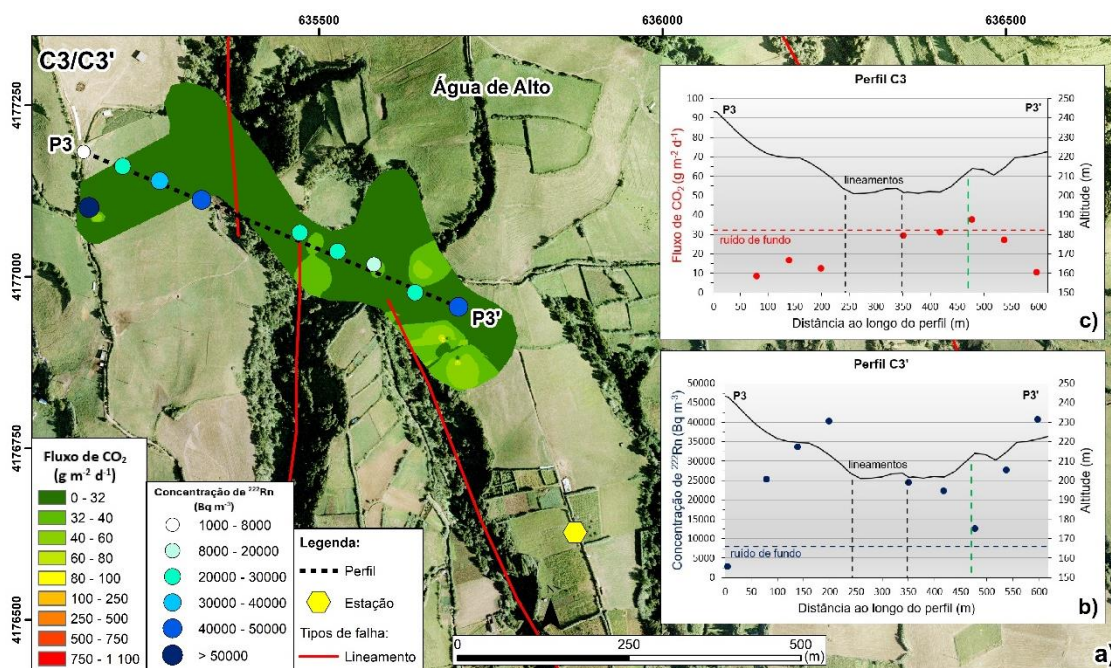


Figura 5.26 - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de <sup>222</sup>Rn e c) fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. a) Legenda: o hexágono amarelo representa uma estação de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas a preto tracejado representam a localização das estruturas tectónicas, as linhas a verde escuro representam o prolongamento do lineamento mais a este, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo <sup>222</sup>Rn e CO<sub>2</sub> respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de <sup>222</sup>Rn e fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

No caso do perfil realizado na área C4/C4' (Fig. 5.27), este evidencia uma relação com o lineamento NE-SW desta zona, como já foi referido anteriormente nas duas variáveis (CO<sub>2</sub> e <sup>222</sup>Rn), observação que é reforçada pelo facto de ter associada uma correlação positiva ( $r = 0,83$ ) entre ambas as séries de dados ao longo do perfil. Os valores geoquímicos mais elevados de ambos os gases são observados na base do talude na zona nascente da Praia da Pedreira. A amostragem isotópica realizada nesta praia para os efluxos de CO<sub>2</sub> (Fig. 5.11), apresentou inclusive, resultados de uma assinatura endógena *s.l.* para os mesmos. As concentrações elevadas de <sup>222</sup>Rn nesta zona poderão ser resultado da permeabilidade elevada desta área devido à presença do lineamento, associada ao transporte por difusão, mas principalmente por advecção como resultado da presença de fluxos de CO<sub>2</sub> elevados.

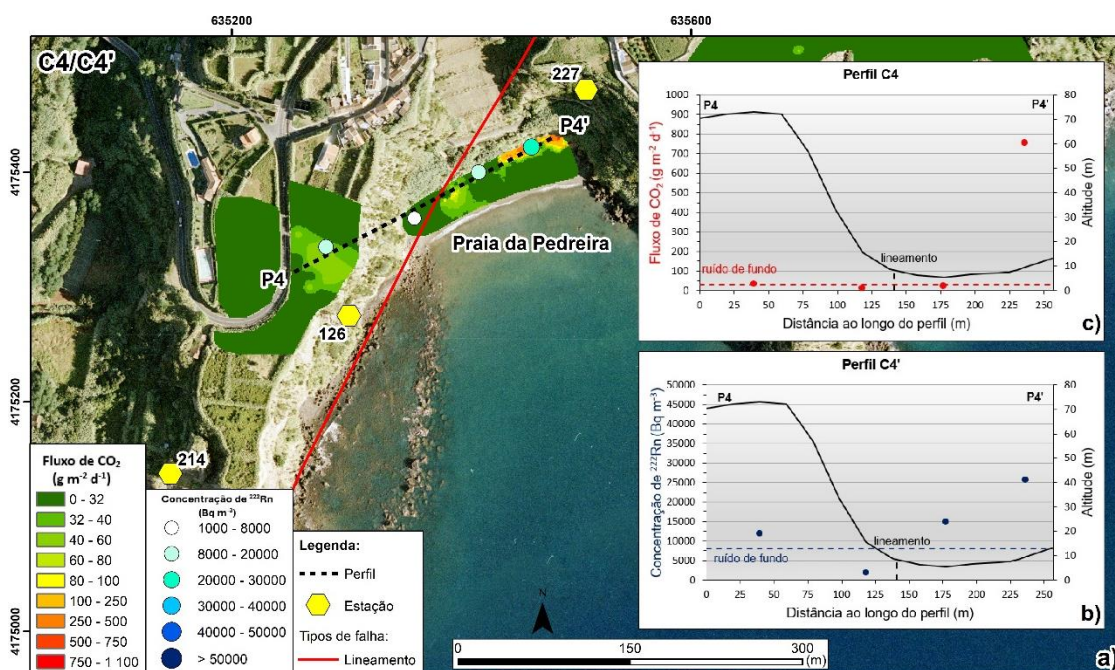


Figura 5.27 - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e c) fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. a) Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectónicas segundo Carmo (2013). b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, a linha a preto tracejado representa a localização da estrutura tectónica, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo  $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$  respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e fluxo de  $\text{CO}_2$  no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

O perfil em B1/B1', próximo da freguesia da Ribeira Chã (Fig. 5.28), é o único que não interceta nenhuma estrutura tectónica. Apesar de apresentar valores baixos ao longo do perfil em ambas as variáveis ( $^{222}\text{Rn}$  e  $\text{CO}_2$ ), exceto uma concentração mais elevada de  $^{222}\text{Rn}$  ( $\sim 25000 \text{ Bq m}^{-3}$ ), observa-se uma correlação positiva ( $r = 0,68$ ) entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  no solo e a distribuição espacial de  $\text{CO}_2$ . Como referido anteriormente, apesar de nesta zona terem sido inicialmente detetado alguns valores mais elevados de fluxo de  $\text{CO}_2$  (máximos de  $\sim 115 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $\sim 75 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), tal não se verificou aquando da recolha deste gás para realização das análises isotópicas (máximo detetado de  $\sim 30 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Os resultados obtidos nestas análises não mostraram contribuição profunda para o  $\text{CO}_2$ . O valor de  $^{222}\text{Rn}$  acima do ruído de fundo, perante os resultados isotópicos, pode neste caso ser o resultado da libertação deste gás das rochas e/ou solo superficiais que compõem esta zona e o tipo de transporte presente corresponderá à difusão e/ou advecção associada à presença de outro gás que não o  $\text{CO}_2$ .

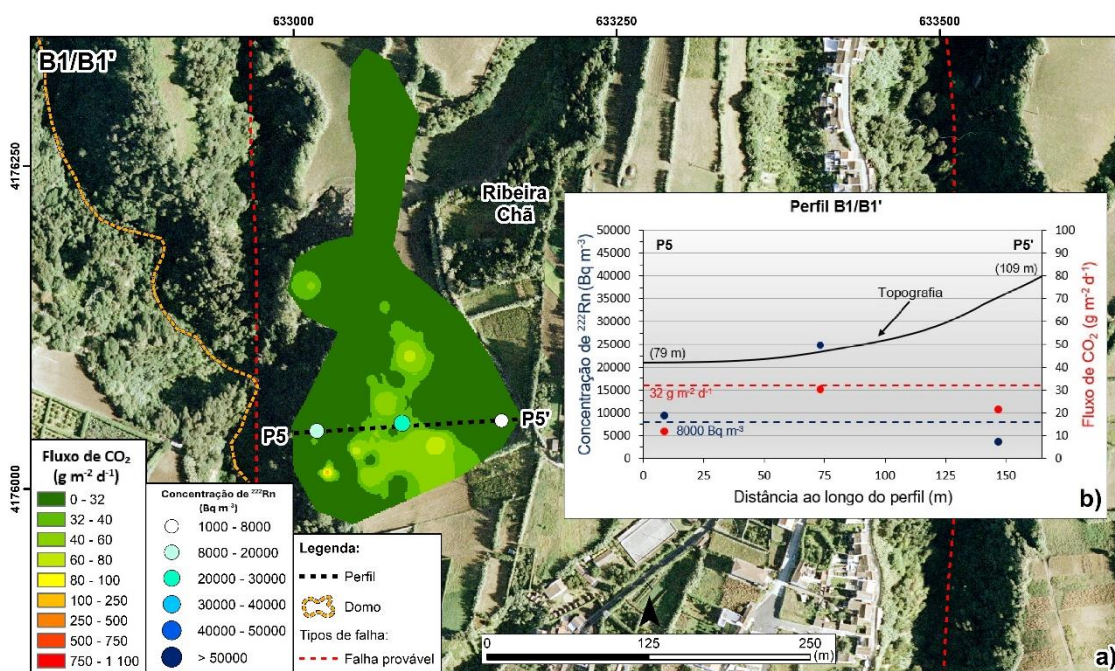


Figura 5.28 - a) Localização e respetivos perfis geoquímicos de b) concentração de <sup>222</sup>Rn e c) fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. b) e c) Legenda: a linha a preto contínuo representa a topografia, as linhas azul e vermelha tracejadas representam o ruído de fundo <sup>222</sup>Rn e CO<sub>2</sub> respetivamente e os pontos a azul e a vermelho os respetivos valores da concentração de <sup>222</sup>Rn e fluxo de CO<sub>2</sub> no solo. Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

## 5.5. EMISSÕES SUBMARINAS

### 5.5.1. Áreas de desgaseificação submarinas

Através da utilização do software (*ArcGIS*® 10.8.1) da ESRI, foi possível georreferenciar as áreas com desgaseificação submarina observadas e a localização da amostragem submarina realizada no Mar Morto na Ponta do Rossio Branco (Água de Alto). Considerando a proximidade da área submarina cartografada com a costa, assim como as medições subaéreas de fluxo de CO<sub>2</sub>, projetou-se também a distribuição espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> na Praia da Pedreira e zona envolvente (Fig. 5.29).

Foram identificadas quatro áreas com presença de emissões submarinas, duas delas (I e IV) com desgaseificação permanente e outras duas (II e III) de carácter intermitente. A amostragem submarina contou com duas recolhas de gás realizadas numa das fontes emissoras de gás da área I. A temperatura da areia no fundo de 22 °C foi medida no mesmo local da amostragem, encontrando-se a temperatura da água do mar à superfície no dia da amostragem nos 23 °C. Estes valores não permitem confirmar a presença de anomalia térmica no local de amostragem, contudo, futuras amostragens deverão considerar a utilização de termómetros adequados ao ambiente submarino e que permitam a medição a maiores profundidades no substrato.

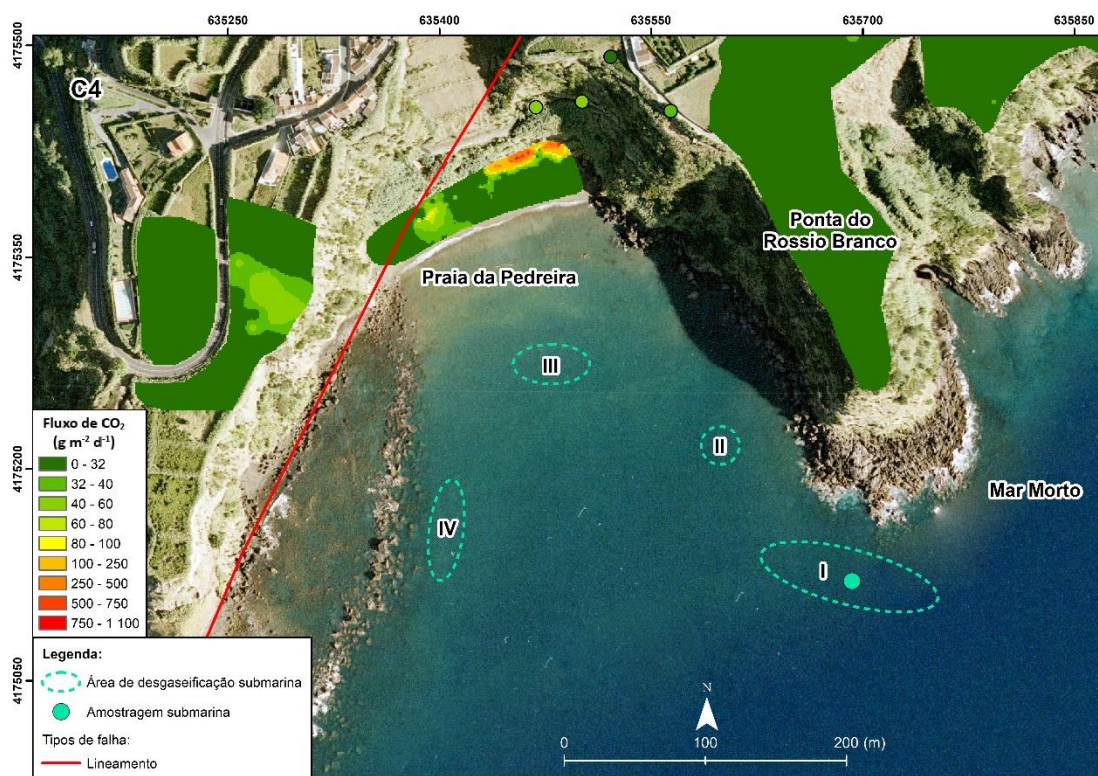


Figura 5.29 - Localização das zonas com presença de desgaseificação submarina bem como, a distribuição espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> na Praia da Pedreira e restante área envolvente (tamanho de célula = 1 m). Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

Os resultados das análises químicas foram comparados com outros dados de emissões submarinas de estudos semelhantes efetuados na ilha de São Miguel (Moreno *et al.*, 2016) e

na ilha do Faial (Viveiros *et al.*, 2016), bem como com emissões subaéreas (fumarolas) do Vulcão do Fogo (Caliro *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2022) (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 - Composição química (%) e respetiva razão geoquímica associada a outras emissões submarinas e subaéreas (fumarolas) bem como as do corrente trabalho. Legenda: A.L.D. – Abaixo do Limite de Detecção; N.D. – Não Detetado; S.I. – Sem Informação; (a) – as limitações da técnica não permitiram separar o Ar e o O<sub>2</sub>.

		Ilha de São Miguel						Ilha do Faial	
		Fogo (Norte)		Sete Cidades	Fogo (Norte)	Fogo (Sul)		Furnas	Espalamaca
		Caldeiras da Ribeira Grande	Caldeira Velha	Mosteiros	Porto Formoso	Água De Alto		Ribeira Quente	
		(3)	(4)	(1)(2)	(1)(2)	VFC_Subm1	VFC_Subm2	(1)(2)	(1)
		Subaéreas			Submarinas				
		26/09/2013	10/02/2021	21/04/2015	08/07/2013	24/07/2023	24/07/2023	06/07/2014	22/05/2015
Componentes químicos (molar %)	CO <sub>2</sub>	99,36	99,45	99,75	99,97	<b>98,99</b>	<b>98,59</b>	99,59	98,17
	H <sub>2</sub> S	0,304	0,166	0,000	0,000	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	0,095	0,000
	CH <sub>4</sub>	0,003	0,0212	0,001	3,87x10 <sup>-5</sup>	<b>0,028</b>	<b>0,035</b>	0,014	A.L.D.
	H <sub>2</sub>	0,203	0,1151	A.L.D.	A.L.D.	<b>A.L.D.</b>	<b>A.L.D.</b>	0,039	A.L.D.
	He	0,0011	0,0023	0,0008	N.D.	<b>0,0019</b>	<b>0,0023</b>	0,0011	0,0200
	N <sub>2</sub>	0,11	0,22	0,19	0,02	<b>0,84</b>	<b>1,14</b>	0,21	1,49
	O <sub>2</sub>	N.D.	0,001	0,055	(a)	<b>0,11</b>	<b>0,192</b>	(a)	0,290
	Ar	0,002	0,0059	0,005	(a)	<b>0,024</b>	<b>0,034</b>	(a)	0,031
	O <sub>2</sub> +Ar	0,002	0,0069	0,053	0,004	<b>0,134</b>	<b>0,226</b>	0,048	0,057
Rácios	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	33070	4,6	87546,2	2583204,1	<b>3522,5</b>	<b>2806,5</b>	6992,8	S.I.
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	413,3	0,4	524,0	4182,8	<b>117,2</b>	<b>86,3</b>	467,9	65,8
	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> +Ar	80	32,2	3,2	5,5	<b>6,2</b>	<b>5,0</b>	4,4	26,1
	N <sub>2</sub> /He	100	95,6	237,5	S.I.	<b>442,1</b>	<b>495,6</b>	190,9	74,5

(1) Viveiros *et al.* (2016)

(2) Moreno *et al.* (2016)

(3) Caliro *et al.* (2015)

(4) Pereira *et al.* (2022)

O CO<sub>2</sub> é o volátil que predomina na fase seca das emissões fumarólicas quer subaéreas, quer submarinas (Tabela 5.5). No caso das amostragens efetuadas na zona submarina designada

de “Mar Morto” em Água de Alto, estas mostram também, que o  $\text{CO}_2$  é o gás dominante e que o  $\text{H}_2\text{S}$  e o  $\text{H}_2$  estão ausentes ou abaixo do limite de detecção. Estes dois voláteis estão presentes nas emissões submarinas da Ribeira Quente (Moreno *et al.*, 2016), assim como nas emissões subaéreas do Vulcão do Fogo (Caldeiras da Ribeira Grande e Caldeira Velha), e encontram-se normalmente associados a fumarolas hidrotermais (Caliro *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2022). O  $\text{CH}_4$  das emissões submarinas de Água de Alto é superior em relação às restantes emissões submarinas.

O presente estudo apresenta, tanto quanto se tem conhecimento, a primeira caracterização da composição química das emissões submarinas localizadas no flanco sul do Vulcão do Fogo. As razões geoquímicas (Tabela 5.5) apresentam resultados comparáveis entre as duas amostragens realizadas, apesar dos desafios inerentes a uma amostragem em meio subaquático. O triângulo  $\text{N}_2$ -Ar-He mostra a projeção das amostras ao longo da linha de mistura He-ASW (*air saturated water* - água saturada em vapor) (Fig. 5.30), à semelhança de amostras das fumarolas subaéreas do Vulcão do Fogo e das emissões submarinas dos Mosteiros e Espalamaca. A projeção no sentido do limite ASW mostra maior contaminação de ar, semelhante ao reportado recentemente para emissões das Furnas do Enxofre (Terceira) (Matias *et al.*, 2024). Trabalhos futuros deverão incluir a caracterização das restantes zonas de emissão, assim como a amostragem de gases para a realização da caracterização isotópica.

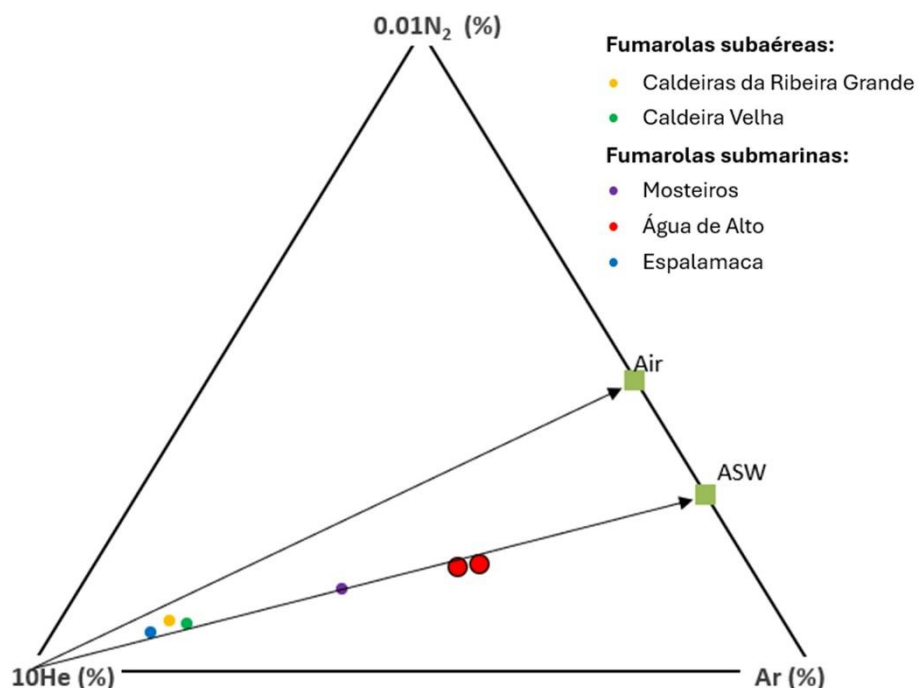


Figura 5.30 - Diagrama triangular de conteúdos relativos de  $N_2$ , Ar e He de fumarolas subaéreas da ilha de São Miguel e emissões submarinas de São Miguel e ilha do Faial. Legenda: Air (ar), ASW (air saturated water - água saturada em vapor).

As emissões submarinas observadas neste estudo (VFC\_Subm1 e VFC\_Subm2), poderão constituir o prolongamento da desgaseificação difusa subaérea detetada na Praia da Pedreira em resultado da presença de estruturas tectónicas que se prolongam em direção ao mar (Fig. 5.31), como as identificadas por Carmo (2013) nas estações 126 e 227 e já referenciadas ao longo do trabalho. A mesma autora reconhece ainda, a existência de outras duas falhas normais na arriba junto à foz da Ribeira da praia com atitudes  $7^{\circ},58$  W e  $43^{\circ},73$  NW (estação 214, Fig. 5.3) que poderão ainda contribuir para a existência de mais áreas de desgaseificação submarina nas proximidades.



Figura 5.31 - Localização das zonas com presença de desgaseificação submarina bem como, a distribuição espacial do fluxo de CO<sub>2</sub> na Praia da Pedreira e restante área envolvente (tamanho de célula = 1 m). Legenda: os hexágonos amarelos representam estações de identificação de estruturas tectônicas segundo Carmo (2013) e as linhas a preto tracejado possíveis prolongamentos destas mesmas estruturas tectônicas. (Informação morfoestrutural baseada em Carmo (2013). Coordenadas UTM; Zona 26S; Datum WGS84.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de gases vulcânicos pode-se revelar de particular importância para a monitorização sismovulcânica, a identificação de estruturas tectónicas, a quantificação dos gases emitidos e seu impacto em termos de alterações climáticas, e mesmo a avaliação do risco para a saúde pública. Para além de emissões visíveis de gás, como fumarolas e nascentes termais e/ou de água gasocarbónica, as emissões gasosas em áreas vulcânicas também podem ser caracterizadas por zonas em que a desgaseificação não é visível, sendo a deteção do gás possível apenas com recurso a instrumentos específicos. Estas zonas correspondem a áreas de desgaseificação difusa, onde os principais gases emitidos são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o radão ( $^{222}\text{Rn}$ ).

Atualmente, o vulcanismo secundário do Vulcão do Fogo (ilha de São Miguel), concentra-se principalmente no seu flanco norte, sendo caracterizado pela presença de três campos fumarólicos principais (Caldeira Velha, Caldeiras da Ribeira Grande e Pico Vermelho) e de nascentes termais e de água fria gasocarbónica. Para além das manifestações visíveis, são conhecidas áreas de desgaseificação difusa de  $\text{CO}_2$  através dos solos na zona envolvente ao Pico Vermelho, na freguesia da Ribeira Seca da Ribeira Grande e na zona das Caldeiras da Ribeira Grande. Associadas ao flanco norte do vulcão são reconhecidas, ainda, emissões submarinas na zona da Ladeira da Velha, junto ao Porto Formoso.

O trabalho de cartografia geoquímica realizado entre novembro de 2022 e dezembro de 2023, permitiu complementar estudos de desgaseificação difusa previamente realizados no Vulcão do Fogo e identificar potenciais áreas subaéreas com emissões gasosas permanentes de  $\text{CO}_2$  e de  $^{222}\text{Rn}$  do solo, bem como, emissões submarinas. Os resultados obtidos também permitiram estabelecer uma correlação com as estruturas tectónicas com orientação geral N-S, previamente cartografadas no flanco sul do vulcão.

Os valores de fluxo de  $\text{CO}_2$ , medidos com recurso à câmara de acumulação, oscilaram entre 0,9 e 1060,5  $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  nas 953 medições realizadas. A gama de valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  medidos

sugeria a existência de diferentes origens para o CO<sub>2</sub>. A aplicação da análise estatística gráfica (GSA) aos dados log-transformados do fluxo de CO<sub>2</sub> permitiu reconhecer a presença de duas populações, assim como a determinação de um ruído de fundo de aproximadamente 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Uma das populações (designada de “A”) foi definida como essencialmente de origem biogénica, e a população com valores de fluxo de CO<sub>2</sub> mais elevados (população “B”) representava uma origem essencialmente vulcânica/hidrotermal.

A discriminação de diferentes origens para o CO<sub>2</sub> emitido foi complementada com o recurso à análise da composição isotópica do <sup>13</sup>C de 24 amostras de gás (efluxo, δ<sup>13</sup>C<sub>CO2</sub>), seguindo a metodologia definida por Chiodini *et al.* (2008). Os valores de δ<sup>13</sup>C<sub>CO2</sub> variaram entre -32,46 ‰ e -6,35 ‰ vs. PDB (*Pee Dee Belemnite*), confirmando a existência de uma origem biogénica e vulcânica/hidrotermal para o CO<sub>2</sub> medido nas diferentes áreas em estudo, tal como sugerido pela abordagem estatística gráfica. Os resultados isotópicos apontaram para a adequabilidade do ruído de fundo definido estatisticamente, pela GSA (~ 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Os fluxos de CO<sub>2</sub> com valores isotópicos mais pesados (-7,34 ‰ e -6,35 ‰) foram associados a uma origem vulcânica/hidrotermal. Os resultados também permitiram observar variações nos valores biogénicos da composição isotópica do carbono nos diferentes períodos de amostragem, que poderão estar eventualmente associados à tipologia distinta de plantas (C3 ou C4) existentes durante as amostragens. A análise isotópica possibilitou, ainda, associar alguns fluxos de CO<sub>2</sub> mais elevados (> 50 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) a uma origem biogénica, o que não teria sido detetado apenas com a GSA. Este estudo demonstra, mais uma vez, a relevância de complementar as medições de fluxo de CO<sub>2</sub> com dados da composição isotópica, principalmente em zonas em que a vegetação é abundante, como é o caso do Arquipélago dos Açores.

A análise espacial dos dados de fluxo de CO<sub>2</sub> para a Praia da Pedreira foi efetuada através da simulação sequencial Gaussiana (sGs), pois correspondia à única zona onde foi possível avaliar a estrutura espacial dos dados. A análise dos restantes dados de fluxo de CO<sub>2</sub> do flanco sul do Vulcão do Fogo foi realizada com recurso ao método de interpolação determinístico IDW – *Inverse Distance Weight*. Estas abordagens permitiram identificar cinco zonas com valores de

fluxo de CO<sub>2</sub> acima do valor definido como biogénico para este gás (~ 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). A avaliação da composição isotópica do <sup>13</sup>C no efluxo de CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) permitiu confirmar a anomalia detetada na Praia da Pedreira como indubitavelmente associada a uma origem profunda. Neste caso, as anomalias detetadas foram correlacionadas com as estruturas tectónicas de direção geral N-S cartografadas previamente nesta área.

O fluxo total de CO<sub>2</sub> emitido pela Praia da Pedreira, com uma área de cerca de 4350 m<sup>2</sup>, foi de 0,23 t d<sup>-1</sup>, aproximadamente 53 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Considerando o valor de limite biogénico de 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, a emissão hidrotermal na Praia da Pedreira foi estimada em 0,079 t d<sup>-1</sup> (cerca de 34 % da emissão total), correspondendo a uma área de cerca de 1437 m<sup>2</sup> (~ 55 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Com base nos resultados da sGs e da interpolação IDW, o fluxo total estimado no presente estudo para o flanco sul do Vulcão do Fogo (área ~ 700000 m<sup>2</sup>), incluindo a Praia da Pedreira (0,23 t d<sup>-1</sup>) e restantes áreas (11,5 t d<sup>-1</sup>), foi de aproximadamente 11,7 t d<sup>-1</sup> ~ 18 t km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

Os valores de concentração de <sup>222</sup>Rn no solo, medidos nas 27 amostragens efetuadas ao longo de perfis perpendiculares a algumas estruturas tectónicas previamente cartografadas na área de estudo, variaram entre 1775 e 51350 Bq m<sup>-3</sup>. A aplicação da análise estatística gráfica (GSA) aos dados log-transformados permitiu reconhecer a presença de duas populações, indiciando a presença de diferentes tipos de transporte para o <sup>222</sup>Rn e/ou de permeabilidades distintas associadas às estruturas tectónicas presentes na área. A associação dos diferentes níveis de <sup>222</sup>Rn apenas à variabilidade litológica foi excluída, uma vez que o Vulcão do Fogo, emitiu, na sua maioria, materiais de composição traquítica (*s.l.*) nos últimos milhares de anos. O ruído de fundo estipulado foi de aproximadamente 8000 Bq m<sup>-3</sup>, semelhante ao definido anteriormente para o Vulcão das Furnas.

A população que incluiu os valores de concentração de <sup>222</sup>Rn no solo mais baixos (referida como “A”), foi associada à libertação deste gás de rochas e/ou dos solos existentes na zona, sendo o tipo de transporte mais provável a difusão. A população que corresponde aos valores mais elevados de <sup>222</sup>Rn (designada por “B”) foi relacionada com um tipo de transporte por

advecção, podendo o  $^{222}\text{Rn}$  ser transportado de maiores distâncias, provavelmente devido à presença de gases de arraste como o  $\text{CO}_2$ , ou outros gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$  ou  $\text{H}_2$ ). Os elevados valores de  $^{222}\text{Rn}$  podem também resultar da migração deste gás desde profundidade até à superfície através de zonas de maior permeabilidade como, por exemplo, através das estruturas tectónicas previamente identificadas na área.

Apesar do número reduzido de amostragens de  $^{222}\text{Rn}$ , comparativamente ao  $\text{CO}_2$ , verificou-se uma ampla gama de valores nas concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  no solo no flanco sul do Vulcão do Fogo, os quais foram associados à presença provável de dois diferentes tipos de transportes para este gás (difusão e advecção), assim como à existência de zonas de maior permeabilidade associadas às estruturas tectónicas presentes. Este último tipo de correlação foi mais evidente na Praia da Pedreira, onde terá ocorrido também o transporte pelo  $\text{CO}_2$ , que atua como gás de arraste.

A temperatura do solo a cerca de 15 cm foi medida concomitantemente com as campanhas de degaseificação de  $\text{CO}_2$  e de  $^{222}\text{Rn}$ . Os valores de temperatura no solo variaram entre os 10 °C e os 37,5 °C, nos 980 pontos amostrados, que incluem as medições efetuadas em todas as campanhas. A temperatura do ar, por sua vez, oscilou entre os 12, 8 °C e os 33 °C. A seleção de um valor de temperatura do solo que represente eventuais variações provenientes de profundidade revelou-se desafiante, uma vez que as campanhas de amostragem foram realizadas não só em diferentes épocas do ano (verão e inverno) e alvo de diferentes influências da temperatura do ar, mas também em zonas com exposição solar e cobertura vegetal distintas, assim como a diferentes cotas (desde o nível do mar até aos 240 metros).

Numa tentativa de definir um valor de ruído de fundo para a temperatura do solo aplicaram-se diferentes estratégias, incluindo a abordagem estatística gráfica, a comparação com os valores máximos de temperatura do ar medidos durante as campanhas, assim como a aplicação dos critérios usados para identificar e classificar nascentes termais. A integração dos vários métodos permitiu definir o valor de 37 °C no solo como o limite a partir do qual se consideraria uma zona de anomalia térmica. Nesta sequência, apenas a zona da Praia da

Pedreira apresentou um valor ligeiramente acima deste limite, o que não permitiu confirmar a existência de anomalia, dadas as características da zona (areia escura que pode absorver elevada energia térmica).

O trabalho permitiu, ainda, a identificação de quatro áreas com emissões submarinas localizadas no chamado “Mar Morto”, na Ponto do Rossio Branco em Água de Alto, e a caracterização, pela primeira vez, da composição química de uma destas emissões. A análise efetuada permitiu identificar o CO<sub>2</sub> como o gás dominante (> 98,5 %) e os restantes gases detetados foram o Ar, o O<sub>2</sub>, o N<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub> e o He. Não se detetaram concentrações de H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. A localização destas emissões foi correlacionada com as áreas de desgaseificação difusa subaéreas identificadas na Praia da Pedreira, bem como com as estruturas tectónicas distensivas de orientação geral N-S previamente cartografadas.

A definição dos valores de referência para as emissões subaéreas e submarinas caracterizadas no presente trabalho estabelece, de forma preliminar, a linha de base em termos de geoquímica de gases vulcânicos para o flanco sul do Vulcão do Fogo e poderá contribuir para a distinção, no futuro, de eventuais sinais associados a alteração das condições em profundidade. Este facto é particularmente relevante considerando os episódios de reativação deste sistema vulcânico entre 2002 e 2008, e mais recentemente em 2018.

Considerando as características de ambos os gases (CO<sub>2</sub> e <sup>222</sup>Rn), e a relevância destes em termos de potenciais efeitos na saúde, a cartografia obtida neste estudo estabelece também uma base para avaliar potenciais riscos e poderá constituir uma ferramenta adicional em termos de ordenamento do território e de cartografia de riscos geológicos.

Este trabalho demonstrou igualmente o potencial que o estudo dos gases vulcânicos no flanco sul do Vulcão do Fogo pode ter, assim como a importância de se desenvolverem trabalhos futuros, nomeadamente:

- A realização de campanhas adicionais nas áreas não amostradas, nomeadamente, associadas às restantes estruturas tectónicas previamente cartografadas. Para além da cartografia de novas áreas, algumas das áreas amostradas deveriam ser alvo de campanhas

adicionais de forma a esclarecer a existência de anomalias e, conseqüentemente, da potencial relação com uma origem profunda para os voláteis libertados.

- O presente trabalho não permitiu confirmar, por exemplo, algumas zonas de anomalia geofísica previamente caracterizadas mais a norte da zona habitacional de Água de Alto. Será importante a realização de trabalhos futuros nestes locais, uma vez que se verificou no seu prolongamento para sul a existência de desgaseificação difusa subaérea ( $\text{CO}_2$  e  $^{222}\text{Rn}$ ) e submarina, nomeadamente, na Praia da Pedreira e zonas envolventes.

- Tendo em conta que os estudos de datações de carbono  $^{14}\text{C}$  efetuados anteriormente no flanco sul do Vulcão do Fogo, nomeadamente, na Formação da Ribeira Chã, mostraram datas superiores ao esperado pela estratigrafia, sugere-se a realização de campanhas adicionais na zona da Ribeira Chã, complementadas com a avaliação da composição isotópica do fluxo de  $\text{CO}_2$ . De facto, a emissão de  $\text{CO}_2$  a partir de fumarolas ou mesmo por desgaseificação difusa através dos solos, pode ser responsável por um incremento da idade dos carvões analisados, e por isso, esta área deve ser alvo de estudos adicionais.

- Considerando o potencial impacto em termos de saúde do  $\text{CO}_2$  e do  $^{222}\text{Rn}$ , dever-se-ia efetuar cartografia também nas zonas habitadas para avaliar o potencial risco em termos de saúde pública.

- A definição do limite biogénico para o  $\text{CO}_2$  revelou-se desafiante, considerando que alguns valores de fluxo de  $\text{CO}_2$  considerados elevados apresentaram composição isotópica associada a uma origem biogénica. Trabalhos futuros deverão, por isso, complementar os estudos agora desenvolvidos, nomeadamente, através da repetição de amostragens em diferentes épocas do ano e com diferentes estados vegetativos. A amostragem deve, ainda, ser estendida a outras áreas onde também foram medidos valores mais elevados e onde não foi possível efetuar a caracterização isotópica no presente trabalho, uma vez que as análises foram todas efetuadas em laboratório externo à Universidade dos Açores (INGV – *Osservatorio Vesuviano*).

- A variabilidade observada nos gases medidos, assim como a dificuldade em definir um valor limite para a temperatura do solo a partir do qual a mesma seja considerada anómala, revelam

a importância de se efetuarem campanhas sazonais em algumas das áreas identificadas no presente trabalho, com especial atenção para a zona da Praia da Pedreira. A instalação de uma estação permanente de monitorização de gases vulcânicos e temperatura do solo poderá constituir uma mais-valia para compreender as variações resultantes quer de fatores meteorológicos, quer da contribuição profunda, podendo contribuir para a identificação de potenciais comportamentos anómalos.

- A caracterização das restantes zonas de emissão submarinas, assim como, a amostragem de gases não só para a avaliação da composição química, mas também das componentes isotópicas, deverá igualmente ser considerada em trabalhos futuros. Será importante avaliar a extensão das zonas anómalas através de medições realizadas com recurso a escafandro, bem como a cartografia das áreas envolventes através da utilização de sondas marítimas e ROVs, nos casos de maior profundidade. Esta tipologia de trabalho é relevante não só para compreender a origem dos gases e a sua correlação com o sistema vulcânico do Fogo, mas pode-se revelar de interesse em termos da acidificação dos oceanos e da importância que estas zonas têm como análogos para compreender as alterações climáticas.

**BIBLIOGRAFIA**

AGUIAR, S. (2018) - *Contribuição para a estratigrafia dos vulcões Fogo e Furnas: implicações para a sua história eruptiva recente*. Dissertação de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade dos Açores, 159p.

ALBARÈDE, F. (2003) - *Geochemistry. An Introduction*. Cambridge University Press, 248p.

ALLARD, P.; CARBONNELLE, J.; DAJLEVIC, D.; LE BRONEC, J.; MOREL, P.; ROBE, M.C.; MAURENAS, J. M.; FAIVRE-PIERRET, R.; MARTIN, D.; SABROUX, J. C. e ZETTWOOG, P. (1991) - Eruptive and diffuse emissions of CO<sub>2</sub> from Mount Etna. *Nature*, 351: 387-391.

ALLARD, P. (1996) - Geochemistry of volcanic gases: composition, origin and flux. Applications to volcano monitoring. In Barberi, F; Casale, R.; Fantechi, R. (Eds.), *Proceedings of the course: the mitigation of volcanic hazards*. European Commission, 375–392.

ALPARONE, S.; BEHNCKE, B.; GIAMMANCO, S.; NERI, M. e PRIVITERA, E. (2005) - Paroxysmal summit activity at Mt. Etna (Italy) monitored through continuous soil radon measurements, *Geophysical Research Letters*, 32, L16307, doi:10.1029/2005GL023352.

AMUMDSON, R.; STERN, L.; BAISDEN, T. e WANG, Y. (1998) - The isotopic composition of soil and soil-respired CO<sub>2</sub>. *Geoderma*, 82, 83–114.

ANDRADE, C. (2014) - *Emissão de CO<sub>2</sub> em lagos vulcânicos dos Açores: Quantificação e implicações hidrogeoquímicas*. Dissertação de Mestrado em Geologia do Ambiente e Sociedade. Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 152p.

- ANDRADE, C.; VIVEIROS, F.; CRUZ, J. V.; COUTINHO, R. e SILVA, C. (2016) - Estimation of the CO<sub>2</sub> flux from Furnas Volcanic Lake (São Miguel, Azores). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 315, 51–64.
- ANDRADE, C.; VIVEIROS, F.; CRUZ, J. V.; BRANCO, R.; MORENO, L.; SILVA, C.; COUTINHO, R. e PACHECO, J. (2019) - Diffuse CO<sub>2</sub> flux emission in two maar crater lakes from São Miguel (Azores, Portugal). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 369, 188–202.
- ANDRADE, C.; CRUZ, J.V.; VIVEIROS, F. e COUTINHO, R. (2020) - CO<sub>2</sub> emissions from Fogo intracaldera volcanic lakes (São Miguel Island, Açores): A tool for volcanic monitoring. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 400 (2020) 106915.
- ANDRADE, C.; ZANON, V.; VIVEIROS, F.; CRUZ, J. V.; PIMENTEL, A. e COUTINHO, R.(2023) - Quantification of diffuse CO<sub>2</sub> flux emission from the crater lagoon of Vila Franca do Campo Islet (São Miguel, Azores). *Bulletin of Volcanology*, 85, 25 (2023). doi:10.1007/s00445-023-01639-y.
- APPLETON, J. D. (2005) - Radon in air and water. In Selinus, O.; Alloway, B.; Centeno, J. A.; Finkelman, R. B.; Fuge, R.; Lindh, U e Smedley, P. (Eds), *Essencial of Medical Geology - Impacts of the Natural Environment on Public Health*. ELSEVIER, 227-262.
- ARNÓRSSON, S.; FRIDIKSSON, T. e GUNNARSSON, I. (1998) - Gas Chemistry of the Krafla geothermal field, Iceland. *International Symposium on Water-Rock Interaction, Auckland, New Zealand*, pp. 613–616.
- AZEVEDO, E. B. (2001) - Condicionantes dinâmicas do clima no arquipélago dos Açores. Elementos para o seu estudo. *Açoreana*, 9(3): 309-317.

- BAJRACHARYA, R. M.; LAL, R. e KIMBLE, J. M. (2000) - Erosion effects on carbon dioxide concentration and carbon flux from an Ohio alfisol. *Soil Science Society of America Journal*, 64: 694-700.
- BASKARAN, M. (2016) - *Radon: a tracer for geological, geophysical and geochemical studies*. (Vol. 367). Basel: Springer.
- BAUBRON, J. C.; ALLARD, P.; SABROUX, J.; TEDESCO, D. e TOUTAIN, J. P. (1991) - Soil gas emanations as precursory indicators of volcanic eruptions. *Journal of the Geological Society, London*, 148, 571-576.
- BAUBRON, J. C.; RIGO, A. e TOUTAIN, J. P. (2002) - Soil gas profiles as a tool to characterise active tectonics areas: the Jaut Pass example (Pyrenees, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 69-81.
- BAXTER, P.; BAUBRON, J. C. e COUTINHO, R. (1999) - Health hazards and disaster potential of ground gas emissions at Furnas Volcano, São Miguel, Azores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 92, 95-106.
- BETTENCOURT, G. (2022) - *Definição do sistema de alimentação do vulcão do Fogo (ilha de São Miguel, Açores) por inclusões fluidas e geobarometria de clinopiroxenas*. Dissertação de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade dos Açores, 61p.
- BINI, G.; CHIODINI, G.; CARDELLINI, C.; VOUGIOUKALAKIS, G. E. e BACHMANN, O. (2019) - Diffuse emission of CO<sub>2</sub> and convective heat release at Nisyros caldera (Greece). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 376, 44–53. doi:10.1016/j.jvolgeores.2019.03.017.

- BINI, G.; CHIODINI, G.; LUCCHETTI, C.; MOSCHINI, P.; CALIRO, S.; MOLLO, S.; SELVA, J.; TUCCIMEI, P.; GALLI, G. e BACHMANN, O. (2020) - Deep versus shallow sources of CO<sub>2</sub> and Rn from a multi-parametric approach: the case of the Nisyros caldera (Aegean Arc, Greece). *Scientific Reports*, 10, 13782. doi:10.1038/s41598-020-70114-x.
- BOATTA, F.; D'ALESSANDRO, W.; GALIANO, A. L.; LIOTTA, M.; MILAZZO, M. e RODOLFO-METALPA, R. (2013) - Geochemical survey of Levante Bay, Vulcano Island (Italy), a natural laboratory for the study of ocean acidification. *Marine Pollution Bulletin*, 73 (2013) 485–494.
- BOOTH, B.; CROASDALE, R. e WALKER, G. P. L. (1978) - A quantitative study of five thousand years of volcanism on Sao Miguel, Azores. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 288 (1352), 271-319.
- BOSSEW, P. e LETTNER, H. (2007) - Investigations on indoor radon in Austria, Part 1: Seasonality of indoor radon concentration. *Journal of Environmental Radioactivity*, 98, 329-345.
- BRANCO, R.; CRUZ, J. V.; SILVA, C.; COUTINHO, R.; ANDRADE, C. e ZANON, V. (2021) - Radon (<sup>222</sup>Rn) occurrence in groundwater bodies on São Miguel Island (Azores archipelago, Portugal). *Environmental Earth Sciences*, 80:609. doi:10.1007/s12665-021-09906-xmn.
- BUFORN, E.; UDÍAS, A. e COLOMBÁS, M. A. (1988) - Seismicity, source mechanisms and tectonics of the Azores-Gibraltar plate boundary. *Tectonophysics*, 152: 89-118.
- BURGISSER, A e DEGRUYTER, W. (2015) - Magma Ascent and Degassing at Shallow Levels. In: Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.R.; Rymer, H.; Stix, J. (Eds.), *The Encyclopedia of Volcanoes*, Second Edition, Academic Press: 225-236.

- CALIRO, S.; CHIODINI, G.; GALLUZZO, D.; GRANIERI, D.; LA ROCCA, M. e VENTURA, G. (2005) - Recent activity of Nisyros volcano (Greece) inferred from structural, geochemical and seismological data. *Bulletin of Volcanology*, 67: 358-369, doi:10.1007/s00445-004-0381-7.
- CALIRO, S.; VIVEIROS, F.; CHIODINI, G. e FERREIRA, T. (2015) - Gas geochemistry of hydrothermal fluids of the S. Miguel and Terceira Islands, Azores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 43–57.
- CAMARDA, M.; DE GREGORIO, S.; FAVARA, R. e GURRIERI, S. (2007) - Evaluation of carbon isotope fractionation of soil CO<sub>2</sub> under an advective–diffusive regimen: a tool for computing the isotopic composition of unfractionated deep source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3016–3027.
- CAPACCIONI, B.; TASSI, F.; ASELLI, O.; TEDESCO, D. e PODERA, R. (2007) - Submarine gas burst at Panarea Island (southern Italy) on 3 November 2002: A magmatic versus hydrothermal episode. *Journal of Geophysical Research*, 112, B05201, doi:10.1029/2006JB004359.
- CARAPEZZA, M. L. (1996) - Soil gas investigation in volcanic areas. In Barberi, F; Casale, R.; Fantechi, R. (Eds.), *Proceedings of the course: the mitigation of volcanic hazards*. European Commission, 403–432.
- CARAPEZZA, M. L.; BADALAMENTI, B.; CAVARRA, L. e SCALZO, A. (2003) - Gas hazard assessment in a densely inhabited area of Colli Albani Volcano (Cava dei Selci, Roma). *Journal of Geophysical Research*, 123: 81-94.

- CARDELLINI, C.; CHIODINI, G. e FRONDINI, F. (2003) - Application of stochastic simulation to CO<sub>2</sub> flux from soil: mapping and quantification of gas release. *Journal of Geophysical Research*, 108, 2425. doi:10.1029/2002JB002165.
- CARMO, R. (2013) - *Estudos de neotectónica na ilha de S. Miguel, uma contribuição para o estudo do risco sísmico no arquipélago dos Açores*. Dissertação de Doutoramento no Ramo de Geologia, especialidade em Vulcanologia. Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 307p.
- CARMO, R.; MADEIRA, J.; FERREIRA, T.; QUEIROZ, G. e HIPÓLITO, A. (2015) - Volcano-tectonic structures of São Miguel Island, Azores. In Gaspar, J. L., Guest, J. E., Duncan, A. M., Barriga, F. J. A. S. & Chester, D. K. (eds) *Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago)*. Geological Society, London, Memoir, 44, 65–86.
- CARN, S. A. (2015) - Gas, Plume and Thermal Monitoring. In Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.; Rymer, H. e Stix, J., (Eds.), *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Diego, 1124-1149.
- CERLING, T. E.; SOLOMON, D. K.; QUADE, J. e BOWMAN, J. R. (1991) - On the isotopic composition of carbon in soil carbon-dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3403–3405.
- CHENG, W. (1996) - Measurement of rhizosphere respiration and organic matter decomposition using natural <sup>13</sup>C. *Plant and Soil*, 183: 263–268.
- CHIODINI, G. (2009) – CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio in fumaroles a powerful tool to detect magma degassing episodes at quiescent volcanoes. *Geophysical Research Letters*, 36, L02302.

- CHIODINI, G.; FRONDINI, F. e PONZIANI, F. (1995) - Deep structures and carbon dioxide degassing in Central Italy. *Geothermics*, 24, 81-94.
- CHIODINI, G.; CIONI, R.; GUIDI, M.; BACO, B. e MARINI, L. (1998) - Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13:543-552.
- CHIODINI, G.; FRONDINI, F.; KERRICK, M. D.; ROGIE, J.; PARELLO, F.; PERUZZI, L. e ZANZARI, A.R. (1999) - Quantification of deep CO<sub>2</sub> fluxes from central Italy: Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. *Chemical Geology*, 159(1– 4), 205–222.
- CHIODINI, G.; FRONDINI, F.; CARDELLINI, C.; GRANIERI, D.; MARINI, L. e VENTURA, G. (2001) – CO<sub>2</sub> degassing and energy release at Solfatara Volcano, Campi Flegrei, Italy. *Journal of Geophysical Research*, 16213-16221.
- CHIODINI, G.; CARDELLINI, C.; AMATO, A.; BOSCHI, E.; CALIRO, S.; FRONDINI, F. e VENTURA, G. (2004) - Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy. *Geophysical Research Letters*, 31, L07615, doi:10.1029/2004GL019480.
- CHIODINI, G.; BALDINI, A.; BARBERI, F.; CARAPEZZA, M. L.; CARDELLINI, C.; FRONDINI, F.; GRANIERI, D. e RANALDI, M. (2007) - Carbon dioxide degassing at Latera caldera (Italy): Evidence of geothermal reservoir and evaluation of its potential energy, *Journal of Geophysical Research*, 112, B12204, doi:10.1029/2006JB004896.
- CHIODINI, G.; CALIRO, S.; CARDELLINI, C.; AVINO, R.; GRANIERI, D. e SCHMIDT, A. (2008) - Carbon isotopic composition of soil CO<sub>2</sub> efflux, a powerful method to discriminate different sources feeding soil CO<sub>2</sub> degassing in volcanic-hydrothermal areas. *Earth and Planetary Science Letters*, 274 (2008) 372–379.

- CIGOLINI, C.; POGGI, P.; RIPEPE, M.; LAIOLO, M.; CIAMBERLINI, C.; DELLE DONE, D.; ULIVIERI, G.; COPPOLA, D.; LACANNA, G.; MARCHETTI, E.; PISCOPO, D. e GENCO, R. (2009) - Radon surveys and real-time monitoring at Stromboli Volcano: Influence of soil temperature, atmospheric pressure and tidal forces on  $^{222}\text{Rn}$  degassing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 184, 381-388.
- CIOLINI, R. e MAZED, D. (2010) - Indoor radon concentration in geothermal areas of central Italy. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101, 712-716. COLE, P.D.
- COLE, P.; QUEIROZ, G.; WALLENSTEIN, N.; GASPAR, J.L.; DUNCAN, A. M. e GUEST, J. (1995) - An historic subplinian/phreatomagmatic eruption: the 1630 AD eruption of Furnas Volcano, São Miguel, Azores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 69: 117-135.
- COLLIGNON, M.; CARDELLINI, C.; DUPRAT-QUALID, S.; HAMMER, O.; CHIODINI, G.; VANDEMEULEBROUCK, J.; GONZALEZ-VIDAL, D.; ESPINOZA, A.; TASSARA, A. e RUCH, J. (2021) - Carbon dioxide diffuse emission at the Tolhuaca hydrothermal system (Chile) controlled by tectonics and topography. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 417 (2021) 107316.
- COUTINHO, R. M. S. (2000) – *Elementos para a Monitorização Sismovulcânica da Ilha do Faial (Açores): Caracterização Hidrogeológica e Avaliação de Anomalias de Rn Associadas a Fenómenos de Desgaseificação*. Tese de Doutoramento no ramo de Geologia, especialidade de Vulcanologia, Universidade dos Açores, 343p.
- COUTO, R.; RODRIGUES, A. e NETO, A. (2015) - Shallow-water hydrothermal vents in the Azores (Portugal). *Revista de Gestão Costeira Integrada / Journal of Integrated Coastal Zone Management*, 15(4):495-505.

- CRUZ, J. V. (2003) - Groundwater and volcanoes: examples from the Azores archipelago. *Environmental Geology*, 44, 343– 355.
- CRUZ, J. V.; FREIRE, P. e COSTA, A. (2010) – Mineral Waters Characterization in the Azores Archipelago (Portugal). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2010, 190, 353–364.
- CUSTÓDIO, E. e LLAMAS, M. R. (1983) - *Hidrologia subterrânea*. Ed. Omega, 2 vol., Barcelona, 2359p.
- D'ARAÚJO, J.; SIGMUNDSSON, F.; FERREIRA, T.; OKADA, J.; LORENZO, M.; SILVA, R.; CARMO, R. e GASPAR, J. L. (2022) - Multiple inflation and deflation events from 2004 to 2016 at Fogo (Água de Pau) volcano, São Miguel, Azores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 432, 107694, doi:10.1016/j.jvolgeores.2022.107694.
- Decreto-Lei n.º 108/2018, de 3 de dezembro. Ciência, Tecnologia e Ensino Superior*. Diário da República n.º 232/2018, Série I de 2018-12-03, páginas 5490 - 5543 Acedido a 24 jan. 2024. Disponível em <https://diariodarepublica.pt>
- DELMELLE, P. e STIX, J. (2000) - Volcanic Gases. In Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.; Rymer, H. e Stix, J., (Eds.) – *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Diego, 803-815.
- DEUTSCH, C. V. e JOURNEL, A. G. (1998) - *GISLIB: Geostatistical software library and user's guide*. Applied Geostatistics Series, Oxford University Press, New York Oxford, 369p.
- DIAS, A. A. C.; ANDRADE-NETO, A. V. e MILTAO, M. S. R. (2007) - A Atmosfera Terrestre: Composição e estrutura. *Caderno de Física da UEFS* 05 (01 e 02): 21-40, 2007.

- DORNELLES, K. A.; CARAM, R. M. e SICHIERI, E. P. (2014) - Absortância solar e desempenho térmico de tintas frias para uso no envelope construtivo. *Paranoá: cadernos de arquitetura e urbanismo*, (12).
- DROTRH. (2003) – Decreto Legislativo Regional n.o 19/2003/A. Plano Regional da Água.
- DUNCAN, A. M.; GUEST, J.; WALLENSTEIN, N. e CHESTER, D. K. (2015) - The older volcanic complexes of São Miguel, Azores: Nordeste and Povoação. *In: Gaspar, J. L., Guest, J. E., Duncan, A. M., Barriga, F. J. A. S. & Chester, D. K. (eds) Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago)*. Geological Society, London, Memoirs, 44, 147–153, doi:10.1144/M44.11.
- DURRIDGE COMPANY (2021) – RAD7 Electronic Radon Detector User Manual. USA, 94p.
- ETIOPE, G. e LOMBARDI, S. (1995) - Evidence for radon transport by carrier gas through faulted clays in Italy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 193, No. 2, 291-300.
- EVANS, W. C.; SOREY, M. L.; KENNEDY, B. M.; STONESTROM, D. A.; ROGIE, J. D. e SHUSTER, D. L. (2001) - High CO<sub>2</sub> emissions through porous media: transport mechanisms and implications for flux measurement and fractionation. *Chemical Geology*, 177, 15–29.
- EVANS, W. C.; BERGFELD, D.; MCGIMSEY, R. G. e HUNT, A. G. (2009) - Diffuse gas emissions at the Ukinrek Maars, Alaska: Implications for magmatic degassing and volcanic monitoring. *Applied Geochemistry*, 24: 527-535.
- FARIA, C. (2002) - *Estudo de anomalias geoquímicas associadas a processos de desgaseificação difusa na ilha do Faial: contribuição para a cartografia de falhas activas*. Tese de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos, Universidade dos Açores, 95p.

- FARIA, C.; FERREIRA, T.; GASPAR, J. L. e SOUSA, F. (2003) - *Tectonic structures revealed by CO<sub>2</sub> soil diffuse degassing anomalies at Faial Island (Azores)* – Poster apresentado na EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, França. FARQUHAR, G. D.; EHLERINGER, J. R. e HUBICK, K. T., (1989) - Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 40, 503–537.
- FERREIRA, T. (2000) - *Caracterização da actividade vulcânica da ilha de São Miguel (Açores): vulcanismo basáltico recente e zonas de desgaseificação. Avaliação de riscos*. Tese de Doutoramento no ramo de Geologia, especialidade de Vulcanologia, Universidade dos Açores, 248p.
- FERREIRA, T. e OSKARSSON, N. (1999) - Chemistry and isotopic composition of fumarole discharges of Furnas caldera. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 92: 169-179.
- FERREIRA, T.; GASPAR, J. L.; VIVEIROS, F.; MARCOS, M.; FARIA, C. e SOUSA, F. (2005) - Monitoring of fumarole discharge and CO<sub>2</sub> soil degassing in the Azores: contribution to volcanic surveillance and public health risk assessment. *Annals of Geophysics*, Vol. 48, N. 4/5, 787-796.
- FERREIRA, T.; GOMES, A.; GASPAR, J. L. e GUEST, J. E. (2015) - Distribution and significance of basaltic eruptive centres: São Miguel, Azores. In: Gaspar, J. L., Guest, J. E., Duncan, A. M., Barriga, F. J. A. S. e Chester, D. K. (Eds.), *Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago)*, Geological Society of London Memoir, 44: 135-146, doi:10.1144/M44.10.
- FISCHER, T. P. e CHIODINI, G. (2015) - Volcanic, Magmatic and Hydrothermal Gases. In: Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S. R.; Rymer, H.; Stix, J. (Eds.), *The Encyclopedia of Volcanoes*, Second Edition, Academic Press: 779-797.

FU, C.-C.; YANG, T. F.; WALIA, V. e CHEN, C.-H. (2005) - Reconnaissance of soil gas composition over the buried fault and fracture zone in southern Taiwan. *Geochemical Journal*, 39: 427-439.

FU, C.-C.; YANG, T. F.; DU, J.; WALIA, V.; CHEN, Y.-G.; LIU, T.-K. e CHEN, C.-H. (2008) - Variations of helium and radon concentrations in soil gases from an active fault zone in southern Taiwan. *Radiation Measurements*, 43, S348-S352

GALLE, B.; ARELLANO, S.; BOBROWSKI, N.; CONDE, V.; FISCHER, T. P.; GERDES, G.; e XU, J. (2021) - A multi-purpose, multi-rotor drone system for long-range and high-altitude volcanic gas plume measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(6), 4255-4277.

GAO, G. W. W.; TANG, Y. H.; TAM, C. M. e GAO, X. F. (2008) - Anti-radon coating for mitigating indoor radon concentration. *Atmospheric Environment*, 42, 8634-8639.

GAO, Z. F.; YANG, X.; MEI, Y.; ZHANG, J.; CHAO, Q. e WANG, B. C. (2023) - A dynamic phosphoproteomic analysis provides insight into the C4 plant maize (*Zea mays* L.) response to natural diurnal changes. *The Plant Journal*, 113(2), 291-307.

GASPAR, J. L.; FERREIRA, T.; QUEIROZ, G.; BAUBRON, J. C. e BAXTER, P. (1998) - *High Levels of CO<sub>2</sub> in the Atmosphere of Furna do Enxofre Lava Cave (Graciosa Island, Azores): a Case of Public Health Risk*. EC Advanced Study Course 1998. Volcanic Hazard Assessment, Monitoring and Risk Mitigation. European Commission, Environment and Climate Programme (abstract), p. 70.

GASPAR, J. L.; GUEST, J. E.; QUEIROZ, G.; PACHECO, J.; PIMENTEL, A.; GOMES, A.; MARQUES, R.; FELPETO, A.; FERREIRA, T. e WALLENSTEIN, N. (2015a) - Eruptive frequency and volcanic hazards zonation in São Miguel Island, Azores. *In* Gaspar, J. L., Guest, J. E.,

- 
- Duncan, A. M., Barriga, F. J. A. S. & Chester, D. K. (eds). *Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago)*. Geological Society, London, Memoirs, 44, 155-166.
- GASPAR, J. L.; QUEIROZ, G.; FERREIRA, T.; MEDEIROS, A. R.; GOULART, C. e MEDEIROS, J. (2015b) - Earthquakes and volcanic eruptions in the Azores region: geodynamic implications from major historical events and instrumental seismicity. *In: Gaspar J. L., Guest, J. E., Duncan, A. M., Barriga, F. J. A. S. e Chester, D. K. (Eds.), Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago)*, Geological Society of London Memoir, 44, 33-49, doi:10.1144/M44.4.
- GIAMMANCO, S.; GURRIERI, S. e VALENZA, M. (1998) - Anomalous soil CO<sub>2</sub> degassing in relation to faults and eruptive fissures on Mount Etna (Sicily, Italy). *Bulletin of Volcanology*, 60, 252-259.
- GIAMMANCO, S., GURRIERI, S. e VALENZA, M. (1999) - Geochemical investigations applied to active fault detection in a volcanic area: The North-East Rift on Mt. Etna (Sicily, Italy). *Geophysical Research Letters*, 26, 2005–2008.
- GIAMMANCO, S.; PARELLO, F.; GALANTE, G. B.; PIZZULLO, S. e SCHIFANO, R. (2005) - Soil CO<sub>2</sub> emissions from the lower SW flank of MT. Etna: possible relations with hidden faults and preliminary output estimate. *In 8th International Conference on Gas Geochemistry*, Palermo and Milazzo, Italy 2-8 October 2005.
- GIAMMANCO, S.; GURRIERI, S. e VALENZA, M. (2006) - Fault-controlled soil CO<sub>2</sub> degassing and shallow magma bodies: summit and lower east rift of Kilauea volcano (Hawaii), 1997. *Pure and Applied Geophysics*, 163: 853-867.
- GIAMMANCO, S.; SIMS, K. W. W. e NERI, M. (2007) - Measurements of <sup>220</sup>Rn and <sup>222</sup>Rn and CO<sub>2</sub> emissions in soil and fumarole gases on Mt. Etna volcano (Italy): Implications for

gas transport and shallow ground fracture. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8, Q10001, doi:10.1029/2007GC001644.

GIGGENBACH, W. F. (1975) - A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin of Volcanology*, 39: 132-145.

GIGGENBACH, W. F. e GOGUEL, R. C. (1989) - Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas samples. *DSIR New Zealand, Report No. CD 2387,53*.

GIGGENBACH, W. F.; TEDESCO, D.; SULISTIYO, Y.; CAPRAI, A.; CIONI, R.; FAVARA, R.; FISCHER, T. P.; HIRABAYASHI, J. I.; KORZHINSKY, M.; MARTINI, M.; MENYAILOV, I. e SHINOHARA, H. (2001) – Evaluation of results from the fourth and fifth IAVCEI field workshops on volcanic gases, Vulcano Island, Italy and Java, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108, 157-172.

GIRAULT, F.; VIVEIROS, F.; SILVA, C.; THAPA, S.; PACHECO, J. E.; ADHIKARI, L. B.; ... e PERRIER, F. (2022) - Radon signature of CO<sub>2</sub> flux constrains the depth of degassing: Furnas volcano (Azores, Portugal) versus Syabru-Bensi (Nepal Himalayas). *Scientific Reports*, 12(1), 10837.

GOMES, A. (2013) - *História eruptiva do sistema vulcânico dos Picos e avaliação da suscetibilidade a escoadas lávicas (ilha de S. Miguel, Açores)*. Tese de doutor em Geologia, especialidade de Vulcanologia, Universidade dos Açores, Departamento de Geociências, 334p.

GRANIERI, D.; CHIODINI, G; MARZOCCHI, W. e AVINO, R. (2003) – Continuous monitoring of CO<sub>2</sub> soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): influence of environmental and volcanic parameters. *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 167-179.

- GRANIERI, D.; CARAPEZZA, M. L.; CHIODINI, G.; AVINO, R.; CALIRO, S.; RANALDI, M.; RICCI, T. e TARCHINI, L. (2006) - Correlated increase in CO<sub>2</sub> fumarolic content and diffuse emission from La Fossa crater (Vulcano, Italy): Evidence of volcanic unrest or increasing gas release from a stationary deep magma body?. *Geophysical Research Letters*, 33, L13316, doi:10.1029/2006GL026460.
- GRANIERI, D.; AVINO, R. e CHIODINI, G. (2010) - Carbon dioxide diffuse emission from the soil: ten years of observations at Vesuvio and Campi Flegrei (Pozzuoli), and linkages with volcanic activity. *Bulletin of Volcanology*, 72: 103-118. doi:10.1007/s00445-009-0304-8.
- GUERRA, M. e LOMBARDI, S. (2001) - Soil-gas method for tracing neotectonic faults in clay basins: the Pisticci field (Southern Italy). *Tectonophysics*, 339, 511-522.
- GURRIERI, S. e VALENZA, M. (1988) - Gas transport in natural porous mediums: a method for measuring CO<sub>2</sub> flows from the ground in volcanic and geothermal areas. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 43: 1151–1158.
- HASBROUCK, S. (1983) - *Radon in water and air. Cooperative Extension Service*, University of Maine, the Land and Water Resources Center, Maine Department of Human Services and Maine Medical Center Research Department.
- HEINICKE, J.; ITALIANO, F.; MAUGERI, R.; MERKEL, B.; POHL, T.; SCHIPEK, M. e BRAUN, T. (2009) - Evidence of tectonic control on active arc volcanism: The Panarea-Stromboli tectonic link inferred by submarine hydrothermal vents monitoring (Aeolian arc, Italy). *Geophysical Research Letters*, Vol. 36, L04301, doi:10.1029/2008GL036664.
- HIRN, A.; HAESSLER, H.; HOANG TRONG, P.; WITTLINGER, G. e MENDES VICTOR, L. A. (1980) - Aftershock sequence of the January 1st, 1980, earthquake and present-day tectonics in the Azores. *Geophysical Research Letters*, 7(7), 501-504.

- HOEFS, J. (2004) - *Stable Isotope Geochemistry*. 5<sup>th</sup> Ed. Springer-Verlag, Berlin, 244p.
- HOGG, C.; KIYAN, D.; RATH, V.; BYRDINA, S.; VANDEMEULEROUCK, J.; REVIL, A.; VIVEIROS, F.; CARMO, R.; SILVA, S. e FERREIRA, T. (2018) - 3-D interpretation of short-period magnetotelluric data at Furnas Volcano, Azores Islands. *Geophysical Journal International*, Volume 213, Issue 1, April 2018, Pages 371–386, doi:10.1093/gji/ggx512.
- HOGG, C.; KIYAN, D.; RATH, V.; JUNGE, A.; HERING, P.; CASTRO, C.; DELHAYE, R.; CARMO, R.; MARQUES, R.; MARQUES, R. e VIVEIROS, F. (2021) - Three-Dimensional interpretation of broadband magnetotelluric data at Fogo Volcano, Azores Islands, *in EGU General Assembly 2021*. doi:10.5194/egusphere-egu21-3403.
- JAVOY, M.; PINEAU, F. e DELORME, H. (1986) - Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical geology*, 57(1-2), 41-62.
- KARBACH, N.; BOBROWSKI, N. e HOFFMANN, T. (2022) - Observing volcanoes with drones: studies of volcanic plume chemistry with ultralight sensor systems. *Scientific Reports*, 12(1), 17890.
- KING, C-Y. (1993) - Gas-geochemical approaches to earthquake prediction. *Isotopic and geochemical precursors of earthquakes and volcanic eruptions. Proceedings of an Advisory Group Meeting held in Vienna*. International Atomic Energy Agency, 22-37.
- KIRKELS, F.; de BOER, H.; CONCHA HERNÁNDEZ, P.; MARTES, C.; van der MEER, M.; BASU, S. e PETERSE, F. (2022) - Carbon isotopic ratios of modern C3 and C4 vegetation on the Indian Peninsula and changes along the plant–soil–river continuum; implications for (paleo-) vegetation reconstructions. *Biogeosciences Discussions*, 1-34.

- KRESL, M.; KLECKA M. e VANKOVÁ, V. (1993) - Radon in soils overlaying several tectonic zones of the south Bohemian Moldanubicum. *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 136, 799-808.
- KUMAR, A.; SING, S.; MAHAJAN S.; BAJWA B. S.; KALIA R. e DHAR, S. (2009) - Earthquake precursory studies in Kangra valley of North West Himalayas, India, with special emphasis on radon emission. *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 1904-1911.
- LARSON, B. I.; LILLEY, M. D. e OLSON, E. J. (2009) - Parameters of subsurface brines and hydrothermal processes 12–15 months after the 1999 magmatic event at the Main Endeavor Field as inferred from in situ time series measurements of chloride and temperature. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 114, B01207, doi:10.1029/2008JB005627.
- LAIOLO, M.; CIGOLONI, C.; COPPOLA, D. e PISCOPO, D. (2012) - Developments in real-time radon monitoring at Stromboli volcano. *Journal of Environmental Radioactivity*, 105, 21-29.
- LEWICKI, J. L.; BERGFELD, D.; CARDELLINI, C.; CHIODINI, G.; GRANIERI, D.; VARLEY, N. e WERNER, C. (2005) - Comparative soil CO<sub>2</sub> flux measurements and geostatistical estimation methods on Masaya volcano, Nicaragua. *Bulletin of Volcanology*, 68, 75-90.
- LIU, Z.; LI, Y.; CHEN, Z.; ZHAO, Z.; RUILIN HUANGFU, R.; ZHAO, Y.; LEI, L. e LU, C. (2023) - Environmental impacts of <sup>222</sup>Rn, Hg and CO<sub>2</sub> emissions from the fault zones in the western margin of the Ordos block, China. *Environ Geochem Health*, (2023), 45, 457–472, doi:10.1007/s10653-022-01350-5.
- LOURENÇO, N.; MIRANDA, J. M.; LUIS, J.; RIBEIRO, A.; MENDES VICTOR, L. A.; MADEIRA, J. e NEEDHAM, H. D. (1998) - Morpho-tectonic analysis of the Azores Volcanic Plateau from

a new bathymetric compilation of the area. *Marine Geophysical Researches*, 20: 141-156.

LUO, Y. e ZHOU, X. (2006) - *Soil respiration and the environment*. Academic Press, San Diego, 316p.

LUPTON, J.; RONDE, C.; SPROVIERI, M.; BAKER, E. T.; BRUNO, P. P.; ITALIANO, F.; WALKER, S.; FAURE, K.; LEYBOURNE, M.; BRITTEN, K. e GREENE, R. (2011) - Active hydrothermal discharge on the submarine Aeolian Arc. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 116, B02102, doi:10.1029/2010JB007738.

MACHADO, F. (1949) - O terramoto de S. Jorge, em 1757. *Açoreana*, 4(4), 331-324.

MACHADO, F. (1959) - Submarine pits of the Azores Plateau. *Bulletin of Volcanology* (série II), 21, 109-116.

MADEIRA, J. (1998) - *Estudos de neotectónica nas ilhas do Faial, Pico e S. Jorge: uma contribuição para o conhecimento geodinâmico da junção tripla dos Açores*. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 428 p.

MADEIRA, J.; BRUM DA SILVEIRA, A.; HIPÓLITO, A. e CARMO, R. (2015) - Active tectonics in the Central and Eastern Azores islands along the Eurasia-Nubia boundary: a review. In: Gaspar, J. L., Guest, J. E., Duncan, A. M., Barriga, F. J. A. S. e Chester, D. K. (Eds.), *Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago)*, Geological Society of London Memoir, 44, 15-32, doi:10.1144/M44.3.

MANIKANDAN, N. M.; SELVASEKARAPANDIAN, S.; SIVAKUMAR, R.; RAGHUNATH, V. M.; SUNDARAM, V. M. e SANTHANAM, S. (2002) - Radon and thoron progeny levels in air

- samples at Udagamandalam region of Nilgiris in India. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252, 249–254.
- MARCOS, M. (2006) - *Estudo dos processos de desgaseificação difusa nos Açores, com base na análise de variações espaciais de CO<sub>2</sub> e temporais de <sup>222</sup>Rn*. Dissertação de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos. Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 127p.
- MARCOS, M.; GASPAR, J. L.; FERREIRA, T. e VIVEIROS, F. (2003) - *Cartografia da zona de desgaseificação difusa de CO<sub>2</sub> na área geotérmica do Pico Vermelho (ilha de S. Miguel, Açores)*. Proceedings do “3º Simpósio de Meteorologia e Geofísica da APMG, 4º Encontro Luso Espanhol de Meteorologia”.
- MARQUES, R. (2013) - *Estudo de movimentos de vertente no concelho da Povoação (Ilha de São Miguel, Açores): Inventariação, caracterização e análise da susceptibilidade*. Tese de Doutoramento em Geologia, na especialidade de Riscos Geológicos, Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 644p.
- MARTINI, M. (1996) - Chemical characters of the gaseous phase in different stages of volcanism: precursors and volcanic activity. In Scarpa, R. e Tilling, R. I. (Eds.), *Monitoring and mitigation of volcano hazards*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 199-217.
- MATIAS, D.; ANTLAUF, M.; VIVEIROS, F.; MORENO, L.; SILVA, C. e OLIVEIRA, S. (2024) - Monitoring hydrothermal fumaroles in the Azores archipelago-Applications and sources of analytical uncertainties. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108076.
- MCNUTT, S.; RYMER, H. e STIX, J. (2000) - Synthesis of Volcano Monitoring. In Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.; Rymer, H. e Stix, J., (Eds.) – *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Diego, 1165-1183.

- MEDEIROS, A. (2009) - *Base de dados para a divulgação da geologia dos Açores*. Tese de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos, Departamento de Geociências, Universidade dos Açores: 207p.
- MEDEIROS, J. (2018) - *Avaliação do impacto de erupções explosivas no vulcão do Fogo na economia do turismo do concelho de Vila Franca do Campo (Ilha de São Miguel, Açores)*. Dissertação de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade dos Açores, 129p.
- MEDEIROS, J; CARMO, R; PIMENTEL, A; VIEIRA, J. C e QUEIROZ, G. (2021) - Assessing the impact of explosive eruptions of Fogo volcano (São Miguel, Azores) on the tourism economy. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 21, 417–437.
- MOORE, R. B. e RUBIN, M. (1991) - Radiocarbon dates for lava flows and pyroclastic deposits on São Miguel, Azores. *Radiocarbon*, 33(1), 151-164.
- MORENO, L.; VIVEIROS, F.; COUTO, R.; SILVA, C.; RANGE, P.; GERALDES, D. e PACHECO, J. E. (2016) - Chemical composition of submarine degassing areas in São Miguel Island (Azores archipelago). In *4.<sup>as</sup> Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, Lisboa, 21 a 23 de junho de 2016.
- MUECKE, G. K.; ADE-HALL, J. M.; AUMENTO, F.; MACDONALD, A.; REYNOLDS, P. H.; HYNDMAN, R. D.; QUINTINO, J.; OPDYKE, N. e LOWRIE, W. (1974) - Deep drilling in an active geothermal area in the Azores. *Nature*, Vol. 252, 5481, 281-285.
- NAKADAI, T.; YOKOZAWA, M.; IKEDA, H. e KOIZUMI, H. (2002) - Diurnal changes of carbon dioxide flux from bare soil in agricultural field in Japan. *Applied Soil Ecology*, 19: 161-171.

- NEEDHAM, H. D. e FRANCHETEAU, J. (1974) - Some characteristics of the rift valley in the Atlantic Ocean near 36°48' north. *Earth and Planetary Science Letters*, 22(1), 29-43.
- NERI, M.; BEHNCKE, B.; BURTON, M.; GALLI, G.; GIAMMANCO, S.; PECORA, E.; PRIVITERA, E. e REITANO, D. (2006) - Continuous soil radon monitoring during the July 2006 Etna eruption, *Geophysical Research Letters*, 33, L24316, doi:10.1029/2006GL028394.
- NIOSH. (2007) - *Niosh Pocket Guide to Chemical Hazards*. DHHS (NIOSH) Publication, No. 2005-149. US Government Printing Office, Washington DC.
- NORMAN, J. M.; GARCIA, R. e VERMA, S. B. (1992) - Soil surface CO<sub>2</sub> fluxes and the carbon budget of a grassland. *Journal of Geophysical Research*, 97(D17), 18845-18853.
- NUNES, J. e OLIVEIRA, C. (1998) - Actividade sísmica do Vulcão do Fogo, Ilha de São Miguel (Açores). *Actas do I Simpósio de Meteorologia e Geofísica - As Ciências da Terra e os Riscos Naturais, Algarve, Lagos*, 55-60.
- OLIVEIRA, S.; VIVEIROS, F.; SILVA, C. e PACHECO, J. E., (2018) - Automatic filtering of soil CO<sub>2</sub> flux data: different statistical approaches applied to long time series. *Frontiers in Earth Science* 6, 208. doi:10.3389/feart.2018.00208.
- Ordenamento do Território, Açores (2023, set., 19). Ocupação do Solo. <http://ot.azores.gov.pt/COSA-2018.aspx>
- PACHECO, J. M. (2001) - *Processos associados ao desenvolvimento de erupções vulcânicas hidromagmáticas explosivas na ilha do Faial e a sua interpretação numa perspectiva de avaliação do hazard e minimização do risco*. Tese de doutoramento no ramo de Geologia, especialidade de Vulcanologia, Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 330p.

- PACHECO, J. M.; FERREIRA, T.; QUEIROZ, G.; ALLENSTEIN, N.; COUTINHO, R.; CRUZ, J. V.; PIMENTEL, A.; SILVA, R.; GASPAR, J. L. e GOULART, C. (2013) - Notas sobre a Geologia do Arquipélago dos Açores, *In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J. C. (Eds.), Geologia de Portugal, Vol. 2, Escolar Editora: 595-690.*
- PALLISTER, J. e MCNUTT, S. R. (2015) - Synthesis of Volcano Monitoring. *In: Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.R.; Rymer, H.; Stix, J. (Eds.), The Encyclopedia of Volcanoes, Second Edition, Academic Press: 1150-1171.*
- PAPASTEFANOU, C. (2010) - Variation of radon flux along active fault zones in association with earthquake occurrence. *Radiation Measurements, 79, 25-37.*
- PENSA, A.; CAR, R.; GIORDANO, G.; PORRECA, M. e WALLENSTEIN, N. (2015) - Transition from steady to unsteady Plinian eruption column: the VEI 5, 4.6 ka Fogo A Plinian eruption, São Miguel, Azores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research, 305, 1-18.*
- PEREIRA, A. J.; GODINHO, M. M. e NEVES, L. J. (2010) - On the influence of faulting on small-scale soil-gas radon variability: a case study in the Iberian Uranium Province. *Journal of Environmental Radioactivity, 101, 875-882.*
- PEREIRA, M. L.; MATIAS, D.; VIVEIROS, F.; MORENO, L.; SILVA, C.; ZANON, V. e UCHÔA, J. (2022) - The contribution of hydrothermal mineral alteration analysis and gas geothermometry for understanding high-temperature geothermal fields – The case of Ribeira Grande geothermal field, Azores. *Geothermics, 105, 102519, doi:10.1016/j.geothermics.2022.102519.*
- PGRH (2021) - *Plano de Gestão da Região Hidrográfica dos Açores (rh9), 2022-2027. Relatório Técnico, Parte 2 – Caracterização da Situação de Referência e Diagnóstico. Secretaria*

- Regional do Ambiente e Alterações Climáticas, Direção Regional do Ordenamento do Território e dos Recursos Hídricos, 234p.
- PLANINIC, J.; RADOLIC, V. e LAZANIN, Z. (2001) - Temporal variations of radon in soil related to earthquakes. *Applied Radiation and Isotopes*, 55, 267-272.
- QUEIROZ, G.; GASPAR, J. L.; COLE, P. D.; GUEST, J.; WALLENSTEIN, N.; DUNCAN, A. e PACHECO, J. M. (1995) - Erupções vulcânicas no vale das Furnas (ilha de S. Miguel, Açores) na primeira metade do século XV. *Açoreana*, Vol. III (1), 159-168.
- RESING, J. A.; BAKER, E. T.; LUPTON, J. E.; WALKER, S. L.; BUTTERFIELD, D. A.; MASSOTH, G. J. e NAKAMURA, K. (2009) - Chemistry of hydrothermal plumes above submarine volcanoes of the Mariana Arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10, Q02009, doi:10.1029/2008GC002141.
- RIZZO, A. L.; CARACAUSI, A.; CHAVAGNAC, V.; NOMIKOU, P.; POLYMENAKOU, P. N.; MANDALAKIS, M.; KOTOULAS, G.; MAGOULAS, A.; CASTILLO, A.; LAMPRIDOU, D.; MARUSCZA, N. e SONKE, J. E. (2019) - Geochemistry of CO<sub>2</sub>-Rich Gases Venting From Submarine Volcanism: The Case of Kolumbo (Hellenic Volcanic Arc, Greece). *Frontiers in Earth Science.*, Vol. 7, 2019, doi:10.3389/feart.2019.00060.
- SAKODA, A.; ISHIMORI, Y. e YAMAOKA, K. (2011) - A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash. *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 1422-1435.
- SANO, Y. e PILLINGER, C. T. (1990) - Nitrogen isotopes and N<sub>2</sub>/Ar ratios in chests: An attempt to measure time evolution of atmospheric  $\delta^{15}\text{N}$  value. *Geochemical Journal*, Vol. 24, pp. 315 to 325, 1990.

- SCHUMANN, R. R. e GUNDERSEN, L. C. S. (1996) - Geologic and climatic controls on the radon emanation coefficient. *Environment International*, 22(Suppl. 1), S439–S446.
- SEARLE, R. (1980) - Tectonics pattern of the Azores spreading centre and triple junction. *Earth and Planetary Science Letters*, 51(2), 415-434.
- SILVA, C. (2006) - *Estudo da desgaseificação difusa no vulcão das Furnas (Ilha de S. Miguel): o caso do  $^{222}\text{Rn}$* . Tese de mestrado, Universidade dos Açores, 167p.
- SILVA, C. (2013) - *Estudo da desgaseificação difusa de  $^{222}\text{Rn}$ : Implicações em termos de monitorização sismovulcânica, recursos geotérmicos e saúde pública*. Tese de doutoramento no ramo de Geologia, especialidade de Vulcanologia, Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 346p.
- SILVA, C.; FERREIRA, T.; VIVEIROS, F. e ALLARD, P. (2014) - Monitorização dos teores de radão ( $^{222}\text{Rn}$ ) no ar interior de edifícios das freguesias das Furnas e Ribeira Quente (Vulcão das Furnas, Açores): avaliação do risco para a saúde pública. *Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP, Comunicações Geológicas* (2014) 101, Especial II, 927-931.
- SILVA, C.; VIVEIROS, F.; FERREIRA, T.; GASPAR, J. L. e ALLARD, P. (2015a) - Diffuse soil emanations of radon and hazard implications at Furnas Volcano, São Miguel Island (Azores). In: Gaspar et al. (eds). *Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores archipelago)*, Geological Society, London, Memoirs, 44, 197-211.
- SILVA, C.; FERREIRA, T.; VIVEIROS, F. e ALLARD, P. (2015b) - Soil radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) monitoring at Furnas Volcano (São Miguel, Azores): applications and challenges. *The European Physical Journal Special Topics*, 224, 659–686.

- 
- SILVA, R.; HAVSKOV, J.; BEAN, C. e WALLENSTEIN, N. (2012) - Seismic swarms, fault plane solutions and stress tensors for São Miguel Island central region (Azores). *Journal of Seismology*, 16, 389–407, doi:10.1007/s10950-012-9275-x.
- SILVA, R.; FERREIRA, T.; MEDEIROS, A.; CARMO, R.; LUÍS, R.; WALLENSTEIN, N.; BEAN, C. e SOUSA, R. (2015) - Seismic activity on São Miguel Island volcano-tectonic structures (Azores archipelago). *In: Gaspar, J. L., Guest, J. E., Duncan, A. M., Barriga, F. J. A. S. e Chester, D. K. (Eds.), Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago), Geological Society of London Memoir, 44: 227-238, doi:10.1144/M44.17.*
- SILVA, R.; CARMO, R. e MARQUES, R. (2020) - Characterization of the tectonic origins of historical and modern seismic events and their societal impact on the Azores Archipelago, Portugal. *Geological Society, London, Special Publications, Volume 501 Pages 245 – 267 doi:10.1144/SP501-2019-106.*
- SINCLAIR, A. J. (1974) - Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3, 129-149
- SOUSA, F. (2003) - *Cartografia das anomalias geoquímicas associadas a processos de desgaseificação difusa no Vulcão das Furnas (S. Miguel, Açores): contribuição para a avaliação de riscos geológicos*. Tese de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos, Universidade dos Açores, 106p.
- SPENCER, J. E. (1992) - *Radon gas – A Geologic Hazard in Arizona*. Arizona Geological Survey, Down-to-Earth, Series 2, 17p.
- STIX, J. e GAONAC'H, H. (2000) - Gas, Plume and Thermal Monitoring. *In Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.; Rymer, H. e Stix, J., (Eds.) – Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Diego, 1141-1163.

- SWAKON, J.; KOZAK, K.; PASZKOWSKI, M.; GRADZINSKI, R.; LOSKIEWICZ, J.; MAZUR, J.; JANIK, M.; BOGACZ, J.; HORWACIK, T. e OLKO, P. (2005) - Radon concentration in soil gas around local disjunctive tectonic zones in the Krakow area. *Journal of Environmental Radioactivity*, 78, 137-149.
- TAMBURELLO, G.; PONDRELLI, S.; CHIODINI, G. e ROUWET, D. (2018) - Global-scale control of extensional tectonics on CO<sub>2</sub> earth degassing. *Nature Communications*, 9,4608 | doi:10.1038/s41467-018-07087-z.
- TARAN, Y. A.; INGUAGGIATO, S.; MARIN, M. e YUROVA, L. M. (2002) - Geochemistry of fluids from submarine hot springs at Punta de Mita, Nayarit, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, 329-338.
- TEDESCO, D. (1995) - Monitoring fluids and gases at active volcanoes. In McGuire, B.; Kilburn, C. e Murray, J. (Eds.), *Monitoring active volcanoes*. UCL Press, 315-345.
- TOUTAIN, J. P. e BAUBRON, J. C. (1999) - Gas geochemistry and seismotectonics: a review. *Tectonophysics*, 304, 1-27.
- TROTA, A. (2008) - *Crustal deformation studies in S. Miguel and Terceira Islands (Azores). Volcanic unrest evaluation in Fogo/Congro area (S. Miguel)*. Ph.D. thesis, University of Azores, 281 pp.
- TWOHEY III, R. J.; ROBERTS, L. M. e STUDER, A. J. (2019) - Leaf stable carbon isotope composition reflects transpiration efficiency in *Zea mays*. *The Plant Journal*, 97(3), 475-484.

- UCHÔA, J.; VIVEIROS, F.; TIENGO, R. e GIL, A. (2023) - Detection of Geothermal Anomalies in Hydrothermal Systems Using ASTER Data: The Caldeiras da Ribeira Grande Case Study (Azores, Portugal). *Sensors* 2023, 23, 2258. doi:10.3390/s23042258.
- UDÍAS, A. (1980) - Seismic stresses in the region Azores-Spain-Western Mediterranean. *Rock Mechanics*, Suppl.9, 75-84.
- UDÍAS, A.; LÓPEZ ARROYO, A. e MEZCUA, J. (1976) - Seismotectonic of the Azores-Alboran region. *Tectonophysics*, 31, 259-289.
- VENTURI, S.; TASSI, F.; VASELLI, O. *et al.* (2018) - Active hydrothermal fluids circulation triggering small-scale collapse events: the case of the 2001–2002 fissure in the Lakki Plain (Nisyros Island, Aegean Sea, Greece). *Natural Hazards*, 93, 601–626. doi:10.1007/s11069-018-3318-8.
- VERNOOIJ, R.; DUSEK, U.; POPA, M. E.; YAO, P.; SHAIKAT, A.; QIU, C.; ... e VAN DER WERF, G. (2021) - Stable carbon isotopic composition of biomass burning emissions—implications for estimating the contribution of C3 and C4 plants. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1-35
- VIVEIROS, F. (2003) - *Contribuição para o estudo dos processos de desgaseificação difusa nos Açores no âmbito da monitorização sismovulcânica e da avaliação do risco: discriminação de factores que influenciam a variação do fluxo de CO<sub>2</sub>*. Dissertação de Mestrado em Vulcanologia e Riscos Geológicos. Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 140p.
- VIVEIROS, F. (2010) - *Soil CO<sub>2</sub> flux variation at Furnas Volcano (S. Miguel Island, Azores)*. Tese de doutoramento no ramo de Geologia, especialidade de Vulcanologia, Universidade dos Açores, 262p.

- VIVEIROS, F.; FERREIRA, T.; SILVA, C.; CARDELLINI, C.; WALLENSTEIN, N.; HIPÓLITO, A. e SILVA, R. (2008a) - Soil CO<sub>2</sub> degassing at Fogo-Congro volcanic systems (S. Miguel Island, Azores) – Correlation with Seismovolcanic activity and tectonic lineaments. *IAVCEI General Assembly*, August 17<sup>th</sup> – 22<sup>nd</sup> Reykjavík-Iceland.
- VIVEIROS, F., FERREIRA, T., CABRAL VIEIRA, J., SILVA, C. e GASPAR, J. L. (2008b) - Environmental influences on soil CO<sub>2</sub> degassing at Furnas and Fogo volcanoes (São Miguel Island, Azores archipelago). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177, 883-893.
- VIVEIROS, F.; FERREIRA, T.; SILVA, C. e GASPAR, J. L. (2009) - Meteorological factors controlling soil gases and indoor CO<sub>2</sub> concentration: a permanent risk in degassing areas. *Science of the Total Environment*, 407, 1362-1372.
- VIVEIROS, F.; CARDELLINI, C.; FERREIRA, T.; CALIRO, S.; CHIODINI, G. e SILVA, C. (2010) - Soil CO<sub>2</sub> emissions at Furnas volcano, São Miguel Island, Azores archipelago: volcano monitoring perspectives, geomorphologic studies, and land use planning application. *Journal of Geophysical Research*, 115, B12208, doi:10.1029/2010JB007555.
- VIVEIROS, F.; CARDELLINI, C.; FERREIRA, T. e SILVA, C. (2012) - Contribution of CO<sub>2</sub> emitted to the atmosphere by diffuse degassing from volcanoes: The Furnas Volcano case study. *International Journal of Global Warming*, Vol. 4, Nos. 3-4, 287-304.
- VIVEIROS, F.; GASPAR, J. L.; FERREIRA, T.; SILVA, C.; MARCOS, M. e HIPÓLITO, A. (2015) - Mapping of soil CO<sub>2</sub> diffuse degassing at São Miguel Island and its public health implications. *Geological Society of London Memoir*, 44: 185-195. doi:10.1144/M44.14.
- VIVEIROS, F.; MORENO, L.; CARREIRO-SILVA, M.; COUTO, R.; SILVA, C.; RANGE, P.; GERALDES, D.; PARRA, H.; FERREIRA, T. e PACHECO, J. (2016) - Volcanic gas emissions offshore of

- São Miguel and Faial islands (Azores archipelago). In *4.<sup>as</sup> Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, Lisboa, 21 a 23 de junho de 2016.
- VIVEIROS, F.; CHIODINI, G.; CARDELLINI, C.; CALIRO, S.; ZANON, V.; SILVA, C.; RIZZO, A.; HIPÓLITO, A. e MORENO, I. (2020) - Deep CO<sub>2</sub> emitted at Furnas do Enxofre geothermal area (Terceira Island, Azores archipelago). An approach for determining CO<sub>2</sub> sources and total emissions using carbon isotopic data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 401, 106968.
- VIVEIROS, F.; BALDONI, E.; MASSARO, S.; STOCCHI, M.; COSTA, A.; CALIRO, S.; CHIODINI, G. e ANDRADE, C. (2023a) - Quantification of CO<sub>2</sub> degassing and atmospheric dispersion at Caldeiras da Ribeira Grande (São Miguel Island, Azores), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 438, 107807, doi:10.1016/j.jvolgeores.2023.107807.
- VIVEIROS, F.; SILVA, C.; MORENO, L.; MEDEIROS, B.; OLIVEIRA, S.; MATIAS, D.; CRUZ, H.; MONTALVO, A. e PRIMO, C. (2023b) - Rede permanente de monitorização de gases vulcânicos do arquipélago dos Açores. *Resumos do XI Congresso Nacional de Geologia*, Coimbra.
- WALKER, G. P. L. e CROASDALE, R. (1971) - Two plinian-type eruptions in the Azores. *Journal of Geological Society of London*, 127, 17-55.
- WALLACE, P. e ANDERSON, A.T. (2000) - Volatiles in Magmas. In Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.; Rymer, H. e Stix, J., (Eds.) – *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Diego, 149-170.
- WALLACE, P. J.; PLANK, T.; EDMONDS, M. e HAURI, E. H. (2015) - Volatiles in Magmas. In: Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.R.; Rymer, H.; Stix, J. (Eds.), *The Encyclopedia of Volcanoes*, Second Edition, Academic Press: 163-183.

- WALLENSTEIN, N. (1999) - *Estudo da história eruptiva recente e do comportamento eruptivo do vulcão do Fogo (S. Miguel, Açores). Avaliação preliminar do hazard*. Tese de Doutoramento no ramo de Geologia, especialidade de Vulcanologia, Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 266p.
- WALLENSTEIN, N.; DUNCAN, A.; GUEST, J. E. e ALMEIDA, M. H. (2015) - Eruptive history of Fogo Vulcano, São Miguel, Azores. In: Gaspar *et al.* (eds). *Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago)*, Geological Society, London, Memoirs, 44, pp. 105–123.
- WATSON, D. F. e PHILIP, G. M. (1985) - A Refinement of Inverse Distance Weighted Interpolation. *Geoprocessing*, 2, 315-327.
- WEINSTEIN, P. e COOK, A. (2005) - Volcanic emissions and Health. In Selinus, O.; Alloway, B.; Centeno, J. A.; Finkelman, R. B.; Fuge, R.; Lindh, U. e Smedley, P. (Eds.), *Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier Academic Press, 203-226.
- WERNER, C.; BRANTLEY, S. L. e BOOMER, K. (2000) - CO<sub>2</sub> emissions related to the Yellowstone volcanic system. Statistical sampling, total degassing, and transport mechanisms. *Journal of Geophysical Research.*, 105, 10831-10846.
- WERNER, C.; HURWITZ, S.; EVANS, W. C.; LOWENSTERN, J. B.; BERGFELD, D.; HEASLER, H.; JAWOROWSKI, C. e HUNT, A. (2008) - Volatile emissions and gas geochemistry of Hot Spring Basin, Yellowstone National Park, USA. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178, 751-762.
- WERNER, C.; FISCHER, T.; AIUPPA, A.; EDMONDS, M.; CARDELLINI, C.; CARN, S.; CHIODINI, G.; COTTRELL, E.; BURTON, M.; SHINOHARA, H. e ALLARD, P. (2019) - Carbon Dioxide Emissions from Subaerial Volcanic Regions: Two Decades in Review. In B. Orcutt, I.

Daniel, & R. Dasgupta (Eds.), *Deep Carbon: Past to Present* (pp. 188-236). Cambridge: Cambridge University Press.

WEST SYSTEMS (2014) - Portable Diffuse Flux Meter with LI-COR CO<sub>2</sub> Detector Handbook.  
<https://www.westsystems.com>

WILLIAMS-JONES, G. e RYMER, H. (2000) - Hazards of volcanic gases. In Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.; Rymer, H. e Stix, J., (Eds.) – *Encyclopedia of Volcanoes*. 1<sup>st</sup> Edition, Academic Press, San Diego, 997-1004.

WILLIAMS-JONES, G. e RYMER, H. (2015) - Hazards of volcanic gases. In: Sigurdsson, H.; Houghton, B.; McNutt, S.R.; Rymer, H.; Stix, J. (Eds.), *The Encyclopedia of Volcanoes*, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press: 985-992.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) (2010) - *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants*. World Health Organization, 454p.

YANG, T. F.; WALIA, V.; CHYI, L. L.; FU, C. C.; CHEN, C.-H.; LIU, T. K.; SONG, S. R.; LEE, C. Y. e LEE, M. (2005) - Variations of soil radon and thoron concentrations in a fault zone and prospective earthquakes in SW Taiwan. *Radiation Measurements*, 40, 496-502.

ZANON, V. (2015) - Conditions for mafic magma storage beneath fissure zones at oceanic islands. The case of São Miguel Island (Azores archipelago), *Geological Society, London, Special Publications*, 422, 85-104.

## ANEXOS

**ANEXO I**

**BASE DE DADOS DAS MEDIÇÕES DE FLUXO DE CO<sub>2</sub> NO SOLO NO PERÍODO  
COMPREENDIDO ENTRE 2022 E 2023**

Data	Ponto n°	Fluxo de CO <sub>2</sub> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Fluxo de CO <sub>2</sub> (ppm s <sup>-1</sup> )	Temperatura do solo (°C)	Temperatura do ar (°C)	Pressão barométrica (hPa)	Coordenada M	Coordenada P
11/11/2022	1	9,33	0,669	16,7	20,7	996	631769	4176444
11/11/2022	2	9,59	0,684	17,1	19,3	996	631760	4176452
11/11/2022	3	15,60	1,113	18,1	19,4	996,5	631750	4176459
11/11/2022	4	21,91	1,561	18,1	19,1	996,7	631737	4176452
11/11/2022	5	12,07	0,861	17,1	19,5	996,6	631749	4176446
11/11/2022	6	14,91	1,070	17,4	21,1	996,2	631758	4176437
11/11/2022	7	17,12	1,228	17,1	20,9	996,1	631769	4176430
11/11/2022	8	17,86	1,279	17,2	20,5	996,2	631765	4176423
11/11/2022	9	16,86	1,208	18,3	20,7	996,6	631750	4176429
11/11/2022	10	19,07	1,370	18,3	21,5	996,7	631735	4176425
11/11/2022	11	18,39	1,325	18,4	22,5	997	631721	4176427
11/11/2022	12	25,73	1,852	18,5	22,1	996,7	631711	4176414
11/11/2022	13	20,24	1,454	18	21,5	996,6	631724	4176405
11/11/2022	14	15,08	1,083	17,8	21,5	996,7	631736	4176396
11/11/2022	15	17,36	1,246	17,3	21,2	996,3	631749	4176388
11/11/2022	16	21,47	1,546	17	22	996	631760	4176378
11/11/2022	17	24,41	1,762	17,9	22,9	996,6	631745	4176381
11/11/2022	18	26,06	1,878	18,2	22,4	996,4	631727	4176381
11/11/2022	19	19,65	1,412	18,8	21,5	996,6	631714	4176377
11/11/2022	20	25,06	1,798	18,4	21,1	996,4	631704	4176370
11/11/2022	21	18,41	1,310	18	18,7	996,7	631714	4176364
11/11/2022	22	16,45	1,179	18,6	20,9	996,8	631728	4176360
11/11/2022	23	15,79	1,120	18,5	17,7	996,5	631742	4176353
11/11/2022	24	12,96	0,915	18	16,3	996,5	631734	4176338
11/11/2022	25	17,09	1,210	18,6	17,2	996,5	631722	4176343
11/11/2022	26	21,14	1,498	19,5	17,4	996,5	631707	4176353
11/11/2022	27	23,22	1,657	19,7	19,5	996,6	631694	4176357

11/11/2022	28	20,43	1,449	20,8	20,4	1005,6	633011	4175453
11/11/2022	29	7,22	0,509	19,5	18,8	1005,6	632987	4175453
11/11/2022	30	10,54	0,745	19,7	19,2	1005,4	632972	4175451
11/11/2022	31	10,66	0,752	18,8	18,8	1005,4	632956	4175451
11/11/2022	32	12,71	0,892	19,8	17,3	1005,7	632956	4175442
11/11/2022	33	5,81	0,410	18,8	18,7	1005,7	632941	4175437
11/11/2022	34	6,20	0,438	18,3	19,3	1005,3	632938	4175454
11/11/2022	35	21,66	1,527	19,8	18,5	1005,3	632923	4175442
11/11/2022	36	14,04	0,990	21	18,5	1005,1	632922	4175451
11/11/2022	37	9,44	0,668	19,2	19,5	1005,1	632906	4175450
11/11/2022	38	7,29	0,512	18,5	17,3	1005	632895	4175451
11/11/2022	39	9,08	0,642	20,5	19,1	1004,6	632888	4175431
11/11/2022	40	14,51	1,020	20,7	17,5	1004,6	632869	4175445
11/11/2022	41	16,18	1,141	18,6	18,5	1004,7	632880	4175460
11/11/2022	42	8,07	0,567	19,1	17,5	1004,7	632863	4175445
11/11/2022	43	8,38	0,592	18,3	18,7	1004,1	632851	4175481
11/11/2022	44	2,63	0,185	18,1	18	1004,1	632823	4175491
11/11/2022	45	11,19	0,786	18,6	17,2	1004,1	632805	4175509
11/11/2022	46	2,66	0,187	18,4	17,4	1004	632777	4175508
11/11/2022	47	4,87	0,342	18,6	17,2	1004	632762	4175503
11/11/2022	48	2,67	0,188	18	17,7	1004	632801	4175491
11/11/2022	49	11,87	0,836	18,6	18	1004,6	632847	4175442
11/11/2022	50	18,67	1,314	18,7	17,8	1004,6	632854	4175439
11/11/2022	51	17,36	1,221	19,5	17,8	1005	632860	4175431
11/11/2022	52	15,29	1,074	19,7	17,4	1005	632876	4175422
11/11/2022	53	16,43	1,157	19,9	18,3	1005,4	632891	4175408
13/11/2022	54	5,40	0,380	15	17,8	1004	633044	4175989
13/11/2022	55	13,71	0,969	15,4	17,8	1000	633030	4176001
13/11/2022	56	114,81	8,084	15,6	17,6	1003,4	633026	4176013

13/11/2022	57	15,43	1,088	15,8	18	1003,4	633022	4176018
13/11/2022	58	37,69	2,658	15,8	18	1003,2	633016	4176037
13/11/2022	59	8,92	0,629	15	18	1003,3	633024	4176060
13/11/2022	60	20,87	1,470	15,3	17,7	1003,4	633032	4176076
13/11/2022	61	11,73	0,826	15	17,7	1003,3	633042	4176094
13/11/2022	62	18,53	1,301	15,3	16,8	1003,3	633052	4176108
13/11/2022	63	12,48	0,879	15,5	17,4	1002,7	633050	4176127
13/11/2022	64	7,61	0,536	16	17,6	1002,9	633034	4176146
13/11/2022	65	41,40	2,920	15,5	17,9	1002,7	633014	4176157
13/11/2022	66	29,62	2,089	16,1	17,8	1002,6	633028	4176174
13/11/2022	67	8,72	0,614	15,1	17,3	1002,8	633039	4176160
13/11/2022	68	31,24	2,199	15,2	17,3	1002,5	633052	4176144
13/11/2022	69	30,26	2,130	15,1	17,3	1002,7	633064	4176127
13/11/2022	70	11,18	0,787	14,6	17,4	1003,2	633067	4176109
13/11/2022	71	33,31	2,343	15,1	17,4	1003,8	633060	4176085
13/11/2022	72	20,73	1,459	15,2	17,5	1003,4	633051	4176066
13/11/2022	73	32,46	2,288	15,4	18	1003,6	633042	4176049
13/11/2022	74	74,54	5,253	15,6	18	1003,9	633048	4176029
13/11/2022	75	59,42	4,192	15,7	18,3	1003,9	633058	4176011
13/11/2022	76	26,43	1,866	15,7	18,6	1004,3	633081	4176005
13/11/2022	77	57,54	4,066	15,6	18,8	1003,9	633079	4176026
13/11/2022	78	30,08	2,130	16,7	19,3	1003,4	633077	4176044
13/11/2022	79	50,51	3,577	16,3	19,2	1003,2	633070	4176067
13/11/2022	80	27,40	1,941	16,5	19,2	1002,8	633080	4176085
13/11/2022	81	67,35	4,773	16,9	19,3	1002,8	633090	4176103
13/11/2022	82	35,76	2,546	16,7	20,5	1002,3	633081	4176124
13/11/2022	83	35,21	2,502	16,7	19,9	1002,2	633071	4176142
13/11/2022	84	13,70	0,971	16,7	19,2	1002,6	633065	4176163
13/11/2022	85	21,46	1,524	17	19,8	1002,4	633058	4176182

13/11/2022	86	12,54	0,889	16	19,4	1002,5	633071	4176159
13/11/2022	87	12,08	0,853	16,1	18,3	1002,6	633086	4176144
13/11/2022	88	31,11	2,203	15,2	19,1	1002,9	633094	4176129
13/11/2022	89	27,12	1,919	14,6	18,8	1002,4	633107	4176113
13/11/2022	90	29,13	2,069	14,5	19,8	1002,4	633116	4176093
13/11/2022	91	15,08	1,069	15	19,3	1002,6	633115	4176072
13/11/2022	92	11,06	0,782	15,1	18,8	1003,2	633112	4176054
13/11/2022	93	74,67	5,276	15,3	18,6	1003,3	633111	4176035
13/11/2022	94	37,33	2,633	15,8	18	1003,1	633131	4176026
13/11/2022	95	11,02	0,782	16,9	19,6	1002,7	633138	4176045
13/11/2022	96	22,49	1,600	17	20,2	1002	633145	4176066
13/11/2022	97	21,03	1,496	16,6	20	1001,4	633158	4176054
13/11/2022	98	12,29	0,875	16,3	20,2	1001,6	633152	4176070
13/11/2022	99	11,41	0,812	16,7	20,1	1001,6	633143	4176089
13/11/2022	100	21,40	1,519	17,3	19,5	1001,9	633128	4176102
13/11/2022	101	31,29	2,221	17,7	19,5	1001,9	633122	4176123
13/11/2022	102	16,78	1,193	17,2	20,1	1002,2	633105	4176139
13/11/2022	103	30,94	2,203	15,7	20,5	1002,1	633087	4176152
13/11/2022	104	12,86	0,916	17,2	20,6	1001,8	633073	4176223
13/11/2022	105	23,94	1,691	17,9	18	1001,6	633069	4176247
13/11/2022	106	14,96	1,058	18	18,2	1001,2	633071	4176267
13/11/2022	107	5,96	0,425	18,1	20,7	1000,8	633077	4176282
13/11/2022	108	9,04	0,644	17,9	20,2	1000,4	633064	4176292
13/11/2022	109	6,03	0,431	17,4	21,1	1000,2	633061	4176320
18/11/2022	110	11,94	0,842	17,4	19,3	1007,9	633075	4176465
18/11/2022	111	11,87	0,835	17,4	18,9	1008,6	633068	4176452
18/11/2022	112	19,31	1,359	17,3	18,9	1008,6	633050	4176459
18/11/2022	113	16,53	1,165	18,8	19,2	1008,2	633059	4176475
18/11/2022	114	4,10	0,289	18,4	19,4	1007,6	633052	4176493

18/11/2022	115	18,70	1,319	18	19,4	1007,9	633035	4176495
18/11/2022	116	15,55	1,097	18,1	19,2	1007,3	633041	4176510
18/11/2022	117	5,98	0,422	17	19,4	1008,1	633024	4176520
18/11/2022	118	9,72	0,686	17,3	19,7	1007,9	633018	4176534
18/11/2022	119	27,16	1,915	17,4	19,2	1007,6	633019	4176558
18/11/2022	120	11,27	0,795	18,4	19	1006,8	633026	4176563
18/11/2022	121	10,01	0,705	17,5	18,8	1007	633038	4176556
18/11/2022	122	8,86	0,625	18	19,1	1006,3	633043	4176589
18/11/2022	123	22,48	1,588	17,3	19,3	1005,9	633051	4176570
18/11/2022	124	6,69	0,472	17,8	18,8	1006,1	633063	4176541
18/11/2022	125	8,06	0,570	17,1	19,5	1005,1	633081	4176543
18/11/2022	126	17,35	1,226	17,6	18,8	1004,1	633093	4176554
18/11/2022	127	7,15	0,505	17,4	18,9	1005,2	633061	4176569
18/11/2022	128	8,34	0,590	17,9	19,3	1004,9	633052	4176589
18/11/2022	129	14,30	1,012	18,8	19,5	1004,7	633051	4176615
18/11/2022	130	11,83	0,837	17,6	19,3	1004,7	633070	4176605
18/11/2022	131	9,74	0,690	17,5	19,4	1003,7	633091	4176592
18/11/2022	132	18,04	1,272	17	18,3	1004,3	633151	4176484
18/11/2022	133	14,19	1,000	17,6	18	1004,1	633166	4176485
18/11/2022	134	19,46	1,372	17,8	18,1	1003,6	633184	4176491
18/11/2022	135	20,32	1,429	17,3	17,2	1003,2	633187	4176508
18/11/2022	136	10,89	0,765	17,7	16,9	1003,4	633168	4176514
18/11/2022	137	14,11	0,992	17,7	17,3	1003,6	633149	4176523
18/11/2022	138	13,22	0,932	17,3	18	1003,7	633128	4176529
18/11/2022	139	18,51	1,302	17,7	17,5	1003,8	633107	4176534
18/11/2022	140	16,24	1,146	17	18,2	1003,3	633102	4176551
18/11/2022	141	12,12	0,852	17,8	17	1003,3	633125	4176546
18/11/2022	142	18,16	1,276	17,7	17	1003,3	633147	4176541
18/11/2022	143	18,69	1,314	17,2	17	1002,8	633168	4176536

18/11/2022	144	18,80	1,326	17	17,8	1002,4	633190	4176535
18/11/2022	145	7,41	0,521	17,3	17	1002,1	633185	4176553
18/11/2022	146	16,26	1,147	17,3	17,8	1002,3	633166	4176566
18/11/2022	147	23,93	1,684	17,7	17,2	1002,4	633146	4176572
18/11/2022	148	21,21	1,493	17,5	17,3	1002,5	633125	4176582
18/11/2022	149	14,73	1,036	17,6	17,1	1002,8	633108	4176591
18/11/2022	150	15,15	1,067	17,2	17,4	1002,7	633095	4176610
18/11/2022	151	10,81	0,761	17,8	17,4	1002,5	633097	4176618
18/11/2022	152	15,86	1,118	17,5	17,6	1002,2	633117	4176610
18/11/2022	153	13,07	0,922	17,4	17,8	1002,1	633136	4176602
18/11/2022	154	5,59	0,394	17,3	17,6	1002,1	633157	4176593
18/11/2022	155	14,55	1,025	17,4	17,2	1001,5	633183	4176582
18/11/2022	156	14,23	1,004	17,6	17,5	1000,9	633186	4176599
18/11/2022	157	23,01	1,622	17,5	17,3	1001,3	633169	4176607
18/11/2022	158	10,22	0,720	17,9	17,4	1001,8	633149	4176617
18/11/2022	159	31,81	2,241	17,3	17,3	1001,8	633130	4176627
18/11/2022	160	17,71	1,246	17,4	17	1002	633102	4176639
18/11/2022	161	30,94	2,180	16,1	17,1	1001,1	633192	4176603
18/11/2022	162	15,66	1,105	17,6	17,6	1001,3	633172	4176610
18/11/2022	163	27,36	1,929	17,8	17,4	1001,3	633152	4176620
18/11/2022	164	11,94	0,842	17,6	17,5	1001,9	633134	4176629
18/11/2022	165	32,91	2,318	17,7	17,3	1002,1	633104	4176644
19/11/2022	166	6,82	0,479	16,7	18	1007,4	633131	4176483
19/11/2022	167	10,23	0,720	16,7	18,6	1007,4	633127	4176506
19/11/2022	168	9,88	0,699	18,1	20	1006,7	633114	4176517
19/11/2022	169	8,70	0,615	18,1	19,8	1007,5	633108	4176494
19/11/2022	170	15,13	1,072	17,9	19,3	1003	633192	4176622
19/11/2022	171	17,42	1,237	17,4	20	1003,1	633173	4176631
19/11/2022	172	9,97	0,707	17,8	19,7	1003,4	633154	4176641

19/11/2022	173	15,69	1,112	17,8	19,6	1003,4	633134	4176650
19/11/2022	174	12,77	0,904	17,4	19,2	1003,7	633102	4176661
19/11/2022	175	12,81	0,909	17,8	19,9	1003,5	633100	4176680
19/11/2022	176	9,85	0,701	17,8	20,6	1003,2	633177	4176675
19/11/2022	177	15,77	1,120	17,9	20	1002,7	633137	4176669
19/11/2022	178	14,77	1,050	17,3	20,2	1002,5	633158	4176660
19/11/2022	179	10,88	0,771	17,7	19,1	1002,3	633180	4176650
19/11/2022	180	12,23	0,869	17,9	19,7	1001,9	633185	4176665
19/11/2022	181	8,86	0,630	17,8	20,2	1002,1	633167	4176678
19/11/2022	182	9,72	0,690	17,6	19,5	1001,8	633149	4176689
19/11/2022	183	17,33	1,230	17,3	19,5	1001,9	633132	4176699
19/11/2022	184	11,90	0,846	18	19,8	1001,4	633143	4176709
19/11/2022	185	9,92	0,708	17,4	21	1001,4	633157	4176700
19/11/2022	186	17,57	1,248	17,1	19,5	1001,3	633171	4176696
19/11/2022	187	9,77	0,693	17,7	19,5	1002,2	633124	4176702
19/11/2022	188	7,13	0,507	17,6	20	1002,3	633117	4176716
19/11/2022	189	18,77	1,333	18,1	19,8	1002,5	633100	4176736
19/11/2022	190	16,54	1,174	17,1	19,6	1002	633098	4176755
19/11/2022	191	14,48	1,026	17,5	18,8	1001,5	633098	4176775
19/11/2022	192	15,13	1,074	17,1	19,4	1001,3	633097	4176796
19/11/2022	193	9,63	0,690	17,8	21,8	1000,3	633110	4176806
19/11/2022	194	6,88	0,489	17,5	19,5	1000,3	633119	4176790
19/11/2022	195	19,90	1,413	17,7	19,1	1000,3	633122	4176771
19/11/2022	196	12,99	0,924	18	19,8	1000,4	633135	4176750
19/11/2022	197	10,82	0,767	17,6	19	1001,1	633145	4176727
19/11/2022	198	3,27	0,231	16,7	19,3	1004,6	633074	4176648
19/11/2022	199	1,71	0,121	17,3	20	1004,3	633075	4176666
19/11/2022	200	8,36	0,593	17,5	20	1003,7	633081	4176694
19/11/2022	201	4,86	0,346	17,3	21	1003,2	633083	4176713

19/11/2022	202	6,42	0,458	17,8	20,9	1001,5	633080	4176733
19/11/2022	203	11,39	0,811	18	20,9	1003,2	633070	4176746
19/11/2022	204	4,74	0,337	17,1	20,4	1003,9	633063	4176729
19/11/2022	205	19,98	1,425	17,6	21,5	1004,1	633060	4176710
19/11/2022	206	11,00	0,781	17,9	20,5	1004,6	633055	4176688
19/11/2022	207	7,33	0,521	17,4	20,6	1004,7	633046	4176664
19/11/2022	208	4,13	0,292	17,9	19,6	1005,5	633026	4176663
19/11/2022	209	17,53	1,250	18,4	21,7	1004,9	633035	4176683
19/11/2022	210	14,26	1,018	17,6	21,9	1004,5	633042	4176704
19/11/2022	211	13,53	0,966	18,2	21,9	1004,2	633041	4176725
19/11/2022	212	5,07	0,363	18,9	23	1004,2	633043	4176755
19/11/2022	213	11,32	0,806	19,3	21,2	1004,4	633013	4176767
19/11/2022	214	3,91	0,278	19,1	20,5	1004,6	633014	4176748
19/11/2022	215	9,47	0,674	19,2	21	1004,7	633014	4176728
19/11/2022	216	6,65	0,473	19,6	20,9	1005,1	633010	4176706
19/11/2022	217	18,59	1,320	18,5	20,8	1005,7	633005	4176682
27/11/2022	218	13,11	0,915	14	16,3	1008,1	631654	4176292
27/11/2022	219	12,67	0,884	14,7	16,3	1008,1	631664	4176313
27/11/2022	220	34,59	2,412	15,1	16,1	1008	631674	4176336
27/11/2022	221	9,45	0,661	14,5	17	1008,1	631677	4176344
27/11/2022	222	13,70	0,960	15,4	17,6	1008	631645	4176349
27/11/2022	223	18,63	1,300	14,7	16,4	1008,1	631643	4176337
27/11/2022	224	5,80	0,405	14,5	16,5	1008,3	631635	4176318
27/11/2022	225	2,95	0,205	14,5	15,5	1008,2	631654	4176361
27/11/2022	226	9,55	0,664	15,6	15,3	1008,1	631658	4176374
27/11/2022	227	9,95	0,694	15,5	16,1	1007,9	631660	4176404
27/11/2022	228	6,72	0,470	15,4	17,1	1008,1	631661	4176431
27/11/2022	229	8,76	0,611	15,1	16,1	1007,9	631670	4176450
27/11/2022	230	9,98	0,696	14,8	16	1007,9	631683	4176467

27/11/2022	231	22,80	1,589	14,5	16	1008	631702	4176457
27/11/2022	232	9,73	0,680	14,1	16,7	1008,2	631703	4176438
27/11/2022	233	14,07	0,988	14,6	18	1007,8	631702	4176419
27/11/2022	234	25,01	1,758	15	18,4	1007,9	631696	4176396
27/11/2022	235	16,76	1,174	15,1	17,4	1008,2	631688	4176372
27/11/2022	236	3,24	0,227	14	17,5	1008,4	631681	4176360
27/11/2022	237	12,74	0,894	14,1	18	1007,9	631715	4176457
27/11/2022	238	25,99	1,824	14,6	18	1007,9	631720	4176480
27/11/2022	239	23,73	1,669	14,3	18,6	1007,9	631726	4176501
27/11/2022	240	15,56	1,096	14,7	19	1007,7	631735	4176427
27/11/2022	241	29,01	2,040	14	18,4	1007,6	631764	4176523
27/11/2022	242	26,26	1,850	14,2	17,9	1004	631777	4176517
27/11/2022	243	15,08	1,061	13,9	18,7	1007,7	631776	4176491
27/11/2022	244	15,26	1,069	14,5	17,3	1007,8	631759	4176486
27/11/2022	245	27,76	1,953	14,9	18,5	1007,4	631740	4176476
27/11/2022	246	18,19	1,279	14,4	18,6	1008	631711	4176499
27/11/2022	247	1,66	0,116	14,8	17,3	1008,1	631718	4176516
27/11/2022	248	3,18	0,224	15	18,6	1007,7	631722	4176531
27/11/2022	249	15,51	1,089	14,1	18	1007,7	631731	4176553
27/11/2022	250	11,86	0,836	15,6	19,2	1007,8	631735	4176573
27/11/2022	251	7,08	0,499	15,5	19,3	1007,7	631741	4176599
27/11/2022	252	10,65	0,751	14,4	19,3	1007,6	631742	4176623
27/11/2022	253	7,15	0,504	15,2	19	1007,5	631734	4176642
02/01/2023	254	13,78	0,963	13	18,2	1013,4	635194	4175256
02/01/2023	255	12,58	0,871	12,6	15,7	1013,6	635203	4175250
02/01/2023	256	6,20	0,430	12,9	16,3	1013,8	635212	4175255
02/01/2023	257	3,34	0,231	13,3	15	1013,6	635224	4175257
02/01/2023	258	23,29	1,620	13,3	17	1013,6	635203	4175277
02/01/2023	259	5,02	0,349	13,3	16,7	1014	635247	4175242

02/01/2023	260	6,49	0,450	14,1	15,9	1013,7	635244	4175259
02/01/2023	261	12,24	0,848	13,9	16	1013,8	635257	4175261
02/01/2023	262	6,45	0,447	14,8	15,7	1013,4	635255	4175278
02/01/2023	263	8,40	0,582	13,5	15,9	1013,6	635269	4175282
02/01/2023	264	18,56	1,287	13,9	16,1	1013,5	635279	4175286
02/01/2023	265	16,27	1,127	14,2	15,7	1013,2	635254	4175289
02/01/2023	266	18,81	1,310	13,7	17,3	1013,5	635202	4175293
02/01/2023	267	12,96	0,895	14	15	1013,6	635203	4175299
02/01/2023	268	5,64	0,391	13,1	15,9	1013,3	635218	4175283
02/01/2023	269	4,43	0,307	14,2	15,7	1012,7	635217	4175288
02/01/2023	270	41,18	2,868	13,7	17,1	1012,7	635258	4175346
02/01/2023	271	39,25	2,738	14,5	17,6	1012,7	635257	4175335
02/01/2023	272	26,02	1,824	14,3	19	1012,9	635257	4175324
02/01/2023	273	21,31	1,476	13,2	15,6	1013	635256	4175303
02/01/2023	274	42,87	2,973	12,8	16	1013,1	635268	4175300
02/01/2023	275	28,49	2,001	14,5	19,5	1012,6	635269	4175309
02/01/2023	276	58,45	4,101	14,6	19,3	1012,8	635274	4175326
02/01/2023	277	32,94	2,297	14,3	17,4	1012,5	635298	4175329
02/01/2023	278	45,66	3,182	14	17,3	1012,7	635292	4175319
02/01/2023	279	43,27	3,026	13,8	18,3	1012,7	635285	4175308
02/01/2023	280	7,76	0,541	14,4	17,1	1011,8	635237	4175310
02/01/2023	281	13,44	0,938	15,5	17,4	1011,7	635238	4175322
02/01/2023	282	11,46	0,801	15,8	17,8	1011,6	635238	4175338
02/01/2023	283	20,26	1,424	15,4	19,4	1011,4	635237	4175362
02/01/2023	284	12,04	0,842	16,3	17,8	1011,2	635222	4175373
02/01/2023	285	4,72	0,331	14,2	19	1011,6	635220	4175355
02/01/2023	286	12,54	0,880	13,9	19	1011,9	635221	4175338
02/01/2023	287	7,52	0,526	13,5	18,3	1011,9	635219	4175317
02/01/2023	288	12,66	0,879	13,6	16,2	1012,4	635206	4175312

02/01/2023	289	9,37	0,657	15,3	18,8	1011,9	635199	4175326
02/01/2023	290	8,58	0,603	16	19,5	1011,6	635192	4175344
02/01/2023	291	7,91	0,555	14,8	19	1011,6	635195	4175365
02/01/2023	292	13,03	0,914	15,6	18,7	1010,9	635258	4175370
02/01/2023	293	11,17	0,787	15,2	20	1011,3	635272	4175365
02/01/2023	294	14,39	1,012	15	19,4	1010,7	635287	4175358
02/01/2023	295	19,38	1,359	15,1	18,6	1011	635300	4175353
02/01/2023	296	8,74	0,612	15,2	18	1010,8	635301	4175366
02/01/2023	297	9,19	0,648	16,6	20	1010,6	635288	4175374
02/01/2023	298	12,72	0,891	16	18,3	1010,9	635269	4175382
02/01/2023	299	29,72	2,085	17	18,6	1010,6	635253	4175383
13/01/2023	300	13,69	0,965	18,8	19,5	1008,7	635503	4175780
13/01/2023	301	10,62	0,747	18,3	19	1008,8	635511	4175762
13/01/2023	302	15,36	1,082	18,7	19,3	1008,7	635497	4175764
13/01/2023	303	11,39	0,802	17,9	19	1008,3	635495	4175747
13/01/2023	304	20,66	1,463	17,5	21	1009,3	635547	4175616
13/01/2023	305	14,38	1,015	17,6	19,9	1009,2	635540	4175627
13/01/2023	306	22,83	1,619	17,5	21,4	1009,5	635558	4175634
13/01/2023	307	14,36	1,019	17,4	21,7	1009,6	635561	4175650
13/01/2023	308	22,32	1,576	17	20	1009	635547	4175648
13/01/2023	309	4,54	0,320	18,1	19,7	1009,1	635538	4175646
13/01/2023	310	31,37	2,215	17,7	19,9	1008,6	635532	4175665
13/01/2023	311	35,61	2,514	17,6	20	1009,1	635546	4175677
13/01/2023	312	28,43	2,011	17,8	20,5	1008,8	635543	4175695
13/01/2023	313	19,83	1,400	17,8	20	1008,8	635530	4175691
13/01/2023	314	10,15	0,718	18	20,4	1008,7	635518	4175694
13/01/2023	315	25,08	1,778	17,9	21,1	1008,7	635526	4175698
13/01/2023	316	16,19	1,147	17,6	21	1008,8	635538	4175711
13/01/2023	317	16,68	1,177	17,9	19,7	1008,6	635527	4175714

13/01/2023	318	16,18	1,138	18,2	18,7	1008,5	635513	4175712
13/01/2023	319	14,50	1,024	17,3	19,8	1008,2	635496	4175689
13/01/2023	320	19,91	1,406	17,9	19,9	1008,2	635500	4175703
13/01/2023	321	29,80	2,108	17,7	20,3	1007,9	635506	4175721
13/01/2023	322	20,47	1,444	17,5	19,6	1008,3	635490	4175724
13/01/2023	323	24,63	1,740	18,3	20,2	1008,9	635483	4175713
13/01/2023	324	12,85	0,908	17,4	20,1	1008,6	635478	4175695
13/01/2023	325	8,12	0,573	16,9	19,6	1008,6	635464	4175692
13/01/2023	326	11,67	0,825	17	20,2	1008,5	635465	4175706
13/01/2023	327	11,33	0,801	18	20,1	1008,1	635456	4175719
13/01/2023	328	20,11	1,425	18,1	20,8	1007,9	635441	4175727
13/01/2023	329	27,91	1,974	17,6	20,3	1008,1	635439	4175712
13/01/2023	330	13,49	0,954	17,6	20,3	1008,3	635439	4175688
13/01/2023	331	8,09	0,571	17,5	19,9	1008,3	635425	4175684
13/01/2023	332	9,95	0,704	17,6	20,2	1007,9	635420	4175704
13/01/2023	333	23,52	1,663	17,5	20	1007,6	635420	4175722
13/01/2023	334	8,46	0,599	17,9	20,6	1007,7	635426	4175748
13/01/2023	335	11,81	0,838	17,5	21	1007,5	635408	4175756
13/01/2023	336	11,50	0,814	17,7	20,3	1007,2	635386	4175758
13/01/2023	337	7,71	0,544	17,7	19,5	1007,5	635379	4175731
13/01/2023	338	6,24	0,440	17,9	19,1	1007,5	635383	4175708
13/01/2023	339	28,92	2,040	18,4	19,4	1007,8	635388	4175683
13/01/2023	340	15,74	1,115	19,3	20,6	1007,8	635366	4175677
13/01/2023	341	19,25	1,362	19	20,3	1007,6	635360	4175692
13/01/2023	342	11,83	0,838	18,6	20,5	1007,2	635363	4175717
13/01/2023	343	7,72	0,547	18,5	20,6	1007,1	635363	4175743
13/01/2023	344	10,17	0,720	17,5	20,2	1006,9	635352	4175764
13/01/2023	345	9,75	0,691	18,5	20,5	1006,9	635341	4175744
13/01/2023	346	16,70	1,183	18	20,3	1006,8	635332	4175723

13/01/2023	347	11,91	0,843	17,8	20,1	1007	635322	4175702
13/01/2023	348	25,00	1,767	17,6	19,9	1007,3	635315	4175679
13/01/2023	349	9,22	0,651	17,4	19,5	1007,6	635306	4175657
13/01/2023	350	12,93	0,914	17,5	20	1007,5	635279	4175662
13/01/2023	351	19,26	1,360	17,4	19,9	1008,2	635251	4175656
13/01/2023	352	16,61	1,171	18,5	19,1	1007,3	635278	4175682
13/01/2023	353	7,90	0,558	18,8	19,7	1006,9	635296	4175698
13/01/2023	354	7,03	0,495	18,4	18,6	1006,7	635305	4175718
13/01/2023	355	8,56	0,602	18,2	18,3	1006,6	635305	4175739
13/01/2023	356	10,14	0,715	18	18,9	1006,4	635303	4175760
13/01/2023	357	9,43	0,666	17,8	19,2	1006,3	635295	4175780
18/01/2023	358	7,06	0,488	11,3	16	1016,3	635459	4175777
18/01/2023	359	5,53	0,382	10,9	15,5	1016,2	635456	4175785
18/01/2023	360	9,77	0,672	10	14,3	1016	635468	4175789
18/01/2023	361	7,30	0,500	11,8	13,5	1016,3	635476	4175778
18/01/2023	362	11,20	0,774	10,9	15,7	1016,1	635480	4175794
18/01/2023	363	5,65	0,389	12	14,6	1016,3	635490	4175789
18/01/2023	364	17,50	1,212	11,7	16,5	1016,1	635496	4175802
18/01/2023	365	4,37	0,303	12,4	17	1016,1	635502	4175796
18/01/2023	366	2,91	0,200	12,4	14,5	1016,7	635519	4175791
18/01/2023	367	6,14	0,423	12,4	15	1016,9	635531	4175797
18/01/2023	368	4,83	0,332	12,2	14,7	1016,7	635538	4175791
18/01/2023	369	7,34	0,503	12,5	13,6	1017,1	635548	4175806
18/01/2023	370	5,97	0,412	12,3	15,5	1017	635532	4175809
18/01/2023	371	8,03	0,553	13,2	15,1	1016,9	635549	4175819
18/01/2023	372	4,13	0,285	12,7	15,6	1016,7	635558	4175827
18/01/2023	373	6,10	0,421	12,5	15,5	1016,6	635563	4175818
18/01/2023	374	11,08	0,764	12,2	15,4	1016,8	635572	4175803
18/01/2023	375	5,35	0,369	12,2	15,7	1017	635583	4175806

18/01/2023	376	9,15	0,632	12,4	16	1017,1	635574	4175821
18/01/2023	377	6,26	0,433	12,3	16,1	1016,8	635567	4175835
18/01/2023	378	7,40	0,512	12,5	16,3	1016,7	635580	4175822
18/01/2023	379	3,17	0,219	12,2	16	1017,4	635582	4175833
18/01/2023	380	8,15	0,563	12,4	16,1	1017,2	635590	4175843
18/01/2023	381	5,11	0,353	12,9	16	1016,7	635507	4175816
18/01/2023	382	7,64	0,527	12,6	15,5	1016,7	635517	4175822
18/01/2023	383	5,96	0,411	12,1	15,5	1016,9	635530	4175829
18/01/2023	384	8,73	0,603	12,9	16	1017	635546	4175833
18/01/2023	385	5,60	0,387	12,4	16	1016,5	635562	4175842
18/01/2023	386	4,84	0,336	12,7	17,4	1016,8	635583	4175855
18/01/2023	387	7,69	0,535	13,1	18	1016,3	635571	4175865
18/01/2023	388	6,12	0,426	12,8	18,1	1016	635558	4175858
18/01/2023	389	10,06	0,702	13,5	18,8	1016,4	635546	4175851
18/01/2023	390	10,67	0,742	13,1	17,6	1016,4	635539	4175850
18/01/2023	391	25,65	1,785	12,7	18	1016,5	635528	4175845
18/01/2023	392	12,85	0,896	12,6	18,6	1016,4	635516	4175840
18/01/2023	393	10,49	0,731	12,8	18,5	1016,6	635502	4175834
18/01/2023	394	9,16	0,640	13	19	1016	635489	4175828
18/01/2023	395	5,93	0,413	13,5	18,2	1016,3	635477	4175820
18/01/2023	396	34,45	2,401	14,8	18,4	1016,6	635458	4175811
18/01/2023	397	11,36	0,790	12,7	17,8	1016,2	635438	4175804
18/01/2023	398	9,07	0,631	12,9	17,9	1016,1	635428	4175804
18/01/2023	399	12,11	0,843	13,7	17,9	1015,7	635442	4175816
18/01/2023	400	12,94	0,898	13,8	17	1015,7	635453	4175819
18/01/2023	401	10,87	0,756	13,5	17,4	1015,6	635467	4175826
18/01/2023	402	9,79	0,680	13,5	17	1015,5	635482	4175833
18/01/2023	403	5,70	0,395	14,1	16,5	1015,8	635497	4175843
18/01/2023	404	10,50	0,724	14,4	15	1015,9	635512	4175850

18/01/2023	405	8,29	0,574	14,2	16,2	1015,8	635527	4175855
18/01/2023	406	8,81	0,608	14,4	15,2	1015,7	635540	4175862
18/01/2023	407	23,46	1,624	14,5	16,2	1015,5	635557	4175875
18/01/2023	408	21,98	1,520	13,8	16	1016,1	635548	4175887
18/01/2023	409	24,57	1,701	14	16,2	1015,5	635533	4175882
18/01/2023	410	7,60	0,527	13,9	16,7	1015,8	635518	4175875
18/01/2023	411	9,39	0,652	14,2	17	1015,7	635503	4175868
18/01/2023	412	7,52	0,523	14,2	17,5	1015,7	635489	4175867
18/01/2023	413	4,97	0,345	13,5	17,1	1015,4	635474	4175861
18/01/2023	414	4,33	0,301	13,7	17	1015,1	635461	4175853
18/01/2023	415	9,34	0,648	13,1	16,5	1015	635448	4175850
18/01/2023	416	7,65	0,530	12,9	16,3	1015,4	635431	4175842
18/01/2023	417	10,84	0,750	13	16	1015,4	635415	4175839
18/01/2023	418	10,60	0,732	13,2	15,5	1015,6	635394	4175824
18/01/2023	419	7,08	0,489	13	15,6	1015,4	635377	4175817
18/01/2023	420	4,51	0,312	14,6	15,7	1015,3	635360	4175803
18/01/2023	421	4,51	0,314	16,8	17,1	1013,3	635321	4175798
18/01/2023	422	9,55	0,667	17,6	18,1	1013,5	635329	4175807
18/01/2023	423	9,07	0,634	17,1	18,5	1013,9	635344	4175814
18/01/2023	424	12,24	0,854	16,7	18	1013,8	635357	4175820
18/01/2023	425	18,39	1,279	17,3	17	1013,9	635372	4175827
18/01/2023	426	11,63	0,809	16,7	17,2	1014,2	635386	4175832
18/01/2023	427	9,83	0,685	17,2	17,7	1014,5	635402	4175836
18/01/2023	428	9,70	0,674	17,3	16,9	1014,4	635417	4175839
18/01/2023	429	10,04	0,696	17	16,2	1014,6	635432	4175847
18/01/2023	430	5,94	0,412	16,8	16,3	1014,3	635450	4175851
18/01/2023	431	8,49	0,587	16,2	15,6	1014,3	635463	4175857
18/01/2023	432	10,53	0,729	17	15,7	1014,3	635479	4175863
18/01/2023	433	13,25	0,919	17,2	16,3	1014,4	635491	4175870

18/01/2023	434	17,23	1,193	16,7	15,9	1014,5	635505	4175876
18/01/2023	435	13,74	0,953	16,1	16,4	1014,6	635517	4175886
18/01/2023	436	11,44	0,792	16,3	15,9	1014,4	635527	4175895
18/01/2023	437	13,63	0,947	16	17	1014,5	635534	4175904
18/01/2023	438	4,63	0,319	14,3	15,9	1018,7	635659	4175663
18/01/2023	439	3,28	0,226	13,5	16,1	1019	635647	4175672
18/01/2023	440	5,72	0,395	15,8	16,3	1018,8	635636	4175684
18/01/2023	441	22,89	1,581	16	16,5	1018,9	635627	4175699
18/01/2023	442	6,08	0,419	15,6	15,7	1019	635637	4175714
18/01/2023	443	11,68	0,807	15,6	16,4	1018,5	635651	4175705
18/01/2023	444	28,61	1,971	16,1	15,5	1018,2	635667	4175696
18/01/2023	445	13,62	0,942	15,5	16,6	1018	635681	4175689
18/01/2023	446	11,06	0,763	15,3	15,9	1018	635700	4175704
18/01/2023	447	11,08	0,764	15,6	15,8	1018,3	635684	4175719
18/01/2023	448	10,17	0,703	15,7	16,5	1018,6	635663	4175727
18/01/2023	449	6,08	0,420	15,5	16,3	1018,8	635633	4175741
18/01/2023	450	12,80	0,885	16,2	16,4	1017,8	635747	4175668
18/01/2023	451	6,95	0,480	15,9	16	1017,8	635746	4175648
18/01/2023	452	5,17	0,358	16,5	16,7	1017,7	635770	4175658
18/01/2023	453	4,44	0,307	15,7	16,7	1018,1	635777	4175642
18/01/2023	454	15,06	1,043	15,5	17	1018	635748	4175632
18/01/2023	455	17,74	1,228	16	17,1	1018,6	635756	4175613
18/01/2023	456	12,46	0,862	16,5	16,8	1018,6	635781	4175619
18/01/2023	457	11,12	0,771	16,3	17,5	1018,5	635784	4175606
18/01/2023	458	8,87	0,612	16	16,3	1019,4	635754	4175594
18/01/2023	459	10,77	0,742	16,2	15,8	1019,3	635726	4175582
18/01/2023	460	14,27	0,980	16,3	15	1019,3	635728	4175556
18/01/2023	461	11,64	0,803	16	16,4	1019,5	635743	4175561
18/01/2023	462	12,17	0,842	17,5	17	1019,3	635763	4175571

18/01/2023	463	7,56	0,524	17	17,5	1019,4	635779	4175575
18/01/2023	464	9,56	0,661	18	16,9	1019,2	635797	4175582
18/01/2023	465	10,73	0,741	15,5	16,5	1018,8	635726	4175602
19/01/2023	466	16,15	1,111	15,5	15	1017,8	635734	4175541
19/01/2023	467	10,21	0,705	16,5	16,1	1018,1	635742	4175546
19/01/2023	468	13,84	0,958	16,8	16,9	1018,5	635752	4175554
19/01/2023	469	16,07	1,113	14,7	17,1	1018,5	635772	4175560
19/01/2023	470	11,90	0,820	16,1	15,8	1018,6	635733	4175539
19/01/2023	471	17,20	1,185	17,5	15,7	1018,7	635746	4175542
19/01/2023	472	9,27	0,642	15,6	17,4	1019	635764	4175544
19/01/2023	473	11,71	0,809	14,9	16,6	1019,1	635776	4175547
19/01/2023	474	15,52	1,077	14,5	17,7	1018,4	635800	4175549
19/01/2023	475	15,83	1,088	13,9	15	1018,5	635802	4175537
19/01/2023	476	7,81	0,539	14,5	16,3	1019,2	635818	4175537
19/01/2023	477	15,08	1,040	14,4	15,9	1018,5	635797	4175535
19/01/2023	478	13,88	0,957	14,4	16	1018,7	635786	4175535
19/01/2023	479	14,56	1,005	15,6	16,2	1018,8	635771	4175530
19/01/2023	480	16,97	1,168	16,3	15,7	1019,8	635757	4175527
19/01/2023	481	17,08	1,177	17	16,1	1019,8	635738	4175520
19/01/2023	482	13,39	0,925	17,6	16,7	1019,7	635742	4175513
19/01/2023	483	15,12	1,044	16	16,7	1019,8	635757	4175515
19/01/2023	484	14,33	0,990	13,9	16,7	1019,4	635774	4175514
19/01/2023	485	20,42	1,410	14,5	16,5	1019,1	635783	4175517
19/01/2023	486	12,82	0,884	14,2	16	1019	635799	4175521
19/01/2023	487	5,62	0,387	14,7	15,5	1019	635820	4175525
19/01/2023	488	5,15	0,355	14,9	16,1	1019	635823	4175508
19/01/2023	489	5,14	0,355	14,8	16,4	1018,8	635840	4175511
19/01/2023	490	6,49	0,449	13	17	1018,6	635867	4175504
19/01/2023	491	7,60	0,526	13,7	17,5	1019,9	635878	4175491

19/01/2023	492	6,02	0,416	14,5	16,5	1019,2	635794	4175500
19/01/2023	493	27,70	1,912	14,9	16,4	1019,3	635793	4175493
19/01/2023	494	9,76	0,672	15,7	16	1020	635777	4175492
19/01/2023	495	14,93	1,029	15,5	16,2	1020,2	635752	4175486
19/01/2023	496	7,39	0,509	13,2	16	1020,3	635756	4175463
19/01/2023	497	32,23	2,218	14,6	15,8	1020,4	635793	4175460
19/01/2023	498	21,92	1,517	14,1	16,9	1018,3	635714	4175531
19/01/2023	499	21,59	1,494	14	16,9	1018,5	635710	4175510
19/01/2023	500	11,30	0,782	14,3	17	1018,4	635699	4175499
19/01/2023	501	25,39	1,755	14,5	16,5	1018,1	635692	4175516
01/02/2023	502	41,21	2,859	15	16,3	1013,8	635694	4175506
01/02/2023	503	22,41	1,547	15	15	1014,1	635688	4175488
01/02/2023	504	15,23	1,056	14,1	16,2	1014	635673	4175508
01/02/2023	505	14,38	0,995	14,4	15,5	1014	635661	4175531
01/02/2023	506	3,67	0,255	13,3	16,6	1013,8	635657	4175555
01/02/2023	507	10,88	0,754	14	16,1	1013,9	635627	4175527
01/02/2023	508	12,96	0,898	14,1	16,1	1014,1	635647	4175496
01/02/2023	509	8,02	0,556	14	16,2	1013,9	635628	4175478
01/02/2023	510	11,88	0,823	14,2	15,8	1013,3	635609	4175494
01/02/2023	511	6,58	0,457	14	16,5	1013,7	635613	4175463
01/02/2023	512	11,46	0,797	13,9	17	1013,9	635597	4175452
01/02/2023	513	8,02	0,558	13,5	17,3	1014,1	635620	4175422
01/02/2023	514	6,79	0,470	13,7	15,6	1014,4	635628	4175405
01/02/2023	515	6,79	0,470	14,2	16	1015	635636	4175385
01/02/2023	516	3,82	0,263	14,5	14,7	1015,1	635653	4175362
01/02/2023	517	4,76	0,330	13,7	16,4	1015,1	635672	4175335
01/02/2023	518	20,28	1,404	14,5	16	1015	635685	4175313
01/02/2023	519	7,15	0,495	13,8	16,4	1015,6	635704	4175266
01/02/2023	520	8,70	0,602	14,1	16	1015,6	635709	4175295

01/02/2023	521	10,36	0,716	13,9	15,7	1015,3	635704	4175330
01/02/2023	522	13,38	0,926	13,8	15,9	1015,2	635682	4175365
01/02/2023	523	8,61	0,596	14,1	16	1014,6	635667	4175393
01/02/2023	524	8,70	0,603	14,4	16,1	1014,4	635649	4175425
01/02/2023	525	16,15	1,116	14,1	14	1009,6	635696	4175872
01/02/2023	526	8,92	0,616	15,2	13,8	1009,6	635709	4175877
01/02/2023	527	13,32	0,918	14,6	13	1009,1	635752	4175902
01/02/2023	528	8,37	0,577	14,8	13	1009,1	635776	4175918
01/02/2023	529	12,94	0,892	15	13,1	1009	635803	4175933
01/02/2023	530	12,79	0,881	15,2	12,8	1009	635833	4175951
01/02/2023	531	32,18	2,220	15,6	13	1008	635812	4175990
01/02/2023	532	12,25	0,847	14,2	13,7	1008	635803	4175982
01/02/2023	533	22,72	1,568	13,7	13	1007,3	635785	4175972
01/02/2023	534	40,97	2,829	14	13,2	1007,6	635767	4175963
01/02/2023	535	14,68	1,013	13,9	13,1	1008	635749	4175954
01/02/2023	536	10,92	0,754	13,9	13,2	1007,8	635733	4175944
01/02/2023	537	9,23	0,637	13,9	13,1	1008	635716	4175935
01/02/2023	538	11,33	0,782	14,2	13,2	1008,3	635694	4175921
01/02/2023	539	19,65	1,360	14,3	13,9	1007,9	635715	4175947
01/02/2023	540	20,98	1,450	14	13,4	1007,6	635745	4175958
01/02/2023	541	12,83	0,887	13,7	13,6	1007,6	635762	4175969
01/02/2023	542	27,47	1,900	13,7	13,6	1007,4	635780	4175982
01/02/2023	543	20,59	1,428	14	14,6	1008,4	635822	4175973
01/02/2023	544	17,64	1,224	13,4	14,7	1008,1	635802	4175962
01/02/2023	545	18,15	1,255	13,3	13,7	1008,2	635763	4175939
01/02/2023	546	37,52	2,596	13,2	13,9	1008,2	635730	4175921
01/02/2023	547	30,04	2,080	13,1	14,2	1008,3	635708	4175908
16/02/2023	548	15,40	1,075	16,3	18,6	1015,6	636224	4175587
16/02/2023	549	12,65	0,882	15,9	18,3	1016	636215	4175598

16/02/2023	550	16,05	1,120	16,1	18,5	1015,5	636202	4175610
16/02/2023	551	12,86	0,895	16,5	17,7	1015,5	636188	4175620
16/02/2023	552	17,35	1,207	16	17,6	1015,4	636175	4175635
16/02/2023	553	14,90	1,037	16,3	17,6	1015,4	636161	4175643
16/02/2023	554	15,73	1,095	16,2	17,8	1015,3	636152	4175653
16/02/2023	555	6,86	0,477	16	17,5	1015,3	636144	4175667
16/02/2023	556	9,30	0,646	14,7	17	1015,1	636130	4175677
16/02/2023	557	4,67	0,325	16,5	17,5	1015,3	636121	4175686
16/02/2023	558	5,07	0,353	16,3	17,6	1014,9	636112	4175701
16/02/2023	559	3,87	0,270	16,3	18	1014,9	636104	4175712
16/02/2023	560	4,32	0,301	16,5	17,9	1014,6	636095	4175727
16/02/2023	561	6,26	0,437	15,9	18,2	1014,7	636090	4175737
16/02/2023	562	11,30	0,789	16,5	18,2	1014,2	636104	4175750
16/02/2023	563	4,80	0,334	17	17,3	1014,2	636114	4175742
16/02/2023	564	6,94	0,483	17,2	17,2	1014,4	636117	4175733
16/02/2023	565	4,27	0,298	16,9	18,1	1014,3	636133	4175731
16/02/2023	566	7,95	0,554	16,7	17,6	1014,2	636146	4175724
16/02/2023	567	5,98	0,417	16	18	1014,1	636158	4175708
16/02/2023	568	8,64	0,602	16,5	17,8	1014,3	636156	4175697
16/02/2023	569	4,06	0,283	17,7	18	1014,4	636165	4175688
16/02/2023	570	10,75	0,750	18	18,2	1014,5	636170	4175675
16/02/2023	571	11,53	0,804	17,7	18	1014,5	636182	4175659
16/02/2023	572	22,60	1,575	16,9	17,8	1014,7	636194	4175648
16/02/2023	573	16,26	1,133	17,3	17,8	1014,9	636211	4175638
16/02/2023	574	13,78	0,961	17,2	18,2	1014,8	636225	4175622
16/02/2023	575	17,46	1,218	17,6	18,2	1014,7	636231	4175613
16/02/2023	576	4,32	0,301	16,9	17,7	1014,1	636122	4175770
16/02/2023	577	6,41	0,446	16,2	17	1014	636123	4175816
16/02/2023	578	2,00	0,138	20,8	16,8	1021,6	635490	4175419

16/02/2023	579	3,42	0,236	21,3	16,7	1021,6	635477	4175414
16/02/2023	580	4,29	0,296	21,3	17,1	1021,9	635460	4175408
16/02/2023	581	1,89	0,131	21,5	17,6	1021,5	635445	4175405
16/02/2023	582	3,75	0,260	22	18	1021,4	635425	4175400
16/02/2023	583	3,50	0,242	21,1	17,3	1021,6	635406	4175390
16/02/2023	584	4,11	0,284	21,2	17	1021,3	635387	4175379
16/02/2023	585	2,91	0,200	20,7	16,2	1021,6	635375	4175370
16/02/2023	586	4,22	0,290	21	15,7	1021,5	635355	4175356
16/02/2023	587	7,99	0,553	22,7	17,8	1021,3	635356	4175377
16/02/2023	588	11,43	0,792	23,5	18	1021,2	635377	4175393
16/02/2023	589	5,61	0,389	24,4	18,1	1021	635404	4175416
16/02/2023	590	195,10	13,546	23	18,7	1021,4	635456	4175430
16/02/2023	591	210,07	14,582	22,9	18,6	1021,3	635454	4175432
16/02/2023	592	276,59	19,206	23,4	18,7	1021,3	635456	4175432
16/02/2023	593	240,75	16,727	24	18,9	1021,4	635466	4175427
16/02/2023	594	25,43	1,765	23,5	18,5	1021,2	635471	4175426
16/02/2023	595	15,74	1,092	23,5	18,4	1021,2	635468	4175421
16/02/2023	596	75,12	5,207	23,5	18,2	1021,3	635463	4175429
16/02/2023	597	29,47	2,041	23,5	18	1021,4	635458	4175433
16/02/2023	598	76,58	5,305	23,5	18	1021,3	635453	4175437
17/02/2023	599	20,63	1,455	17,8	17,6	1001,9	634866	4176152
17/02/2023	600	8,21	0,579	18,6	17,7	1001,9	634846	4176155
17/02/2023	601	11,74	0,827	17,1	17,1	1001,6	634829	4176160
17/02/2023	602	24,88	1,755	17	17,4	1001,1	634863	4176166
17/02/2023	603	13,98	0,985	19,5	17,1	1001,1	634847	4176176
17/02/2023	604	26,79	1,891	18,5	17,7	1001,2	634829	4176179
17/02/2023	605	24,87	1,755	17,7	17,5	1001	634806	4176186
17/02/2023	606	14,05	0,988	17,2	16,6	1001,2	634786	4176193
17/02/2023	607	15,95	1,120	17,1	16,2	1001	634762	4176200

17/02/2023	608	17,04	1,203	17,3	17,6	1000,6	634766	4176217
17/02/2023	609	45,31	3,191	18,6	16,6	999,8	634777	4176247
17/02/2023	610	13,46	0,945	18,4	15,8	1000,1	634756	4176259
17/02/2023	611	9,08	0,637	17,6	15,8	1000,3	634745	4176246
17/02/2023	612	14,77	1,034	17,2	15,1	1000,8	634735	4176222
17/02/2023	613	18,06	1,270	17,5	16,5	1000,9	634736	4176191
17/02/2023	614	19,50	1,372	18,2	16,8	1001,4	634750	4176173
17/02/2023	615	11,17	0,786	17,8	16,8	1001,5	634772	4176160
17/02/2023	616	14,81	1,042	17,1	16,8	1001,7	634795	4176149
17/02/2023	617	26,03	1,830	17,7	16,6	1001,6	634821	4176137
17/02/2023	618	17,33	1,220	19,3	17,2	1002,2	634852	4176127
17/02/2023	619	7,21	0,507	19,8	16,8	1002,4	634873	4176133
17/02/2023	620	18,74	1,317	18,8	16,6	1002	634894	4176160
17/02/2023	621	5,73	0,404	16,9	17,6	1002,5	634842	4176103
17/02/2023	622	6,70	0,471	18,6	16,9	1002,7	634824	4176093
17/02/2023	623	4,57	0,321	20	16,9	1002,9	634804	4176080
17/02/2023	624	6,63	0,467	17,8	17,3	1002,6	634777	4176083
17/02/2023	625	10,13	0,712	17,7	16,9	1002,4	634760	4176098
17/02/2023	626	13,54	0,950	19	16,2	1002,2	634757	4176120
17/02/2023	627	11,44	0,805	16,9	17	1001,6	634746	4176140
17/02/2023	628	12,68	0,891	17	16,6	1001,8	634729	4176160
17/02/2023	629	8,77	0,615	17,5	15,9	1001,2	634722	4176175
17/02/2023	630	10,11	0,711	17,9	16,5	1000,7	634702	4176217
17/02/2023	631	5,87	0,413	17,5	16,4	1000,5	634714	4176261
17/02/2023	632	4,41	0,310	17,2	16,3	1000,3	634719	4176282
17/02/2023	633	8,83	0,621	17,4	16,2	1000,2	634856	4176187
17/02/2023	634	7,29	0,512	17,2	16	1000,2	634818	4176207
17/02/2023	635	11,23	0,789	17,5	16,1	1000,1	634788	4176222
01/04/2023	636	15,54	1,110	20,7	24,2	1011,6	634822	4176251

01/04/2023	637	14,71	1,050	20,1	24,0	1011,6	634815	4176267
01/04/2023	638	32,06	2,291	20,6	24,1	1010,9	634803	4176283
01/04/2023	639	29,09	2,079	19,3	24,0	1010,3	634791	4176302
01/04/2023	640	27,27	1,938	18,1	22,3	1010,2	634778	4176320
01/04/2023	641	31,78	2,266	19,7	23,2	1009,9	634762	4176338
01/04/2023	642	24,60	1,750	20,4	22,6	1010,2	634743	4176363
01/04/2023	643	50,62	3,595	22,3	22,0	1009,9	634727	4176382
01/04/2023	644	24,21	1,725	21,9	23,0	1010,0	634716	4176402
01/04/2023	645	16,38	1,167	20,6	22,8	1009,4	634702	4176425
01/04/2023	646	17,60	1,251	20,5	22,0	1009,2	634691	4176443
01/04/2023	647	18,67	1,327	20,7	22,3	1009,9	634678	4176467
01/04/2023	648	32,12	2,296	22,1	24,0	1010,2	634648	4176470
01/04/2023	649	20,57	1,466	18,8	23,2	1010,4	634649	4176451
01/04/2023	650	14,07	0,999	20,3	22,1	1010,1	634656	4176431
01/04/2023	651	48,19	3,422	21,3	22,4	1011,4	634643	4176422
01/04/2023	652	28,43	2,020	21,6	22,5	1011,1	634658	4176407
01/04/2023	653	42,50	3,020	22,0	22,4	1010,6	634676	4176417
01/04/2023	654	32,26	2,298	21,6	23,2	1010,8	634687	4176395
01/04/2023	655	20,73	1,477	22,1	23,3	1011,0	634702	4176379
01/04/2023	656	35,90	2,558	22,8	23,2	1010,7	634718	4176353
01/04/2023	657	34,09	2,424	21,3	22,5	1010,3	634738	4176332
01/04/2023	658	30,05	2,150	20,0	24,3	1010,2	634750	4176318
01/04/2023	659	27,58	1,964	20,0	23,0	1010,5	634760	4176298
01/04/2023	660	21,63	1,540	19,6	22,9	1010,6	634776	4176281
01/04/2023	661	7,91	0,566	21,2	24,2	1009,5	634651	4176536
01/04/2023	662	51,16	3,664	18,0	24,4	1009,5	634642	4176566
01/04/2023	663	46,10	3,298	20,6	24,0	1009,2	634632	4176590
01/04/2023	664	35,84	2,559	21,0	23,3	1009,0	634605	4176613
01/04/2023	665	15,88	1,126	22,1	21,0	1008,3	634593	4176584

01/04/2023	666	14,80	1,055	22,5	22,5	1007,7	634566	4176593
01/04/2023	667	28,19	2,005	24,9	21,6	1007,1	634558	4176603
01/04/2023	668	14,57	1,036	24,5	21,6	1007,4	634532	4176638
01/04/2023	669	21,78	1,559	26,0	23,2	1006,2	634512	4176663
01/04/2023	670	22,32	1,601	23,5	23,9	1006,1	634498	4176687
01/04/2023	671	19,90	1,426	24,0	23,4	1005,6	634482	4176725
01/04/2023	672	19,83	1,411	26,0	21,5	1006,2	634507	4176738
01/04/2023	673	21,69	1,551	26,3	22,8	1005,8	634533	4176746
02/04/2023	674	25,52	1,795	20,5	18,4	1007,1	634535	4176773
02/04/2023	675	15,65	1,101	25,4	18,5	1007,3	634512	4176769
02/04/2023	676	27,77	1,955	22,3	18,6	1006,9	634488	4176765
02/04/2023	677	22,61	1,597	25,2	19,4	1006,6	634463	4176760
02/04/2023	678	6,78	0,478	19,7	18,9	1006,3	634447	4176781
02/04/2023	679	14,26	1,001	24,9	17,7	1006,6	634467	4176793
02/04/2023	680	17,51	1,235	23,1	18,8	1006,0	634500	4176803
02/04/2023	681	16,96	1,195	22,0	18,6	1006,1	634532	4176816
02/04/2023	682	13,24	0,930	23,0	17,8	1006,4	634530	4176832
02/04/2023	683	13,72	0,965	21,4	18,1	1005,9	634496	4176839
02/04/2023	684	12,59	0,888	20,7	18,7	1005,6	634468	4176838
02/04/2023	685	19,69	1,388	21,0	18,9	1006,5	634432	4176830
02/04/2023	686	23,32	1,635	24,6	17,2	1006,4	634429	4176800
02/04/2023	687	24,78	1,742	21,4	18,1	1006,9	634404	4176795
02/04/2023	688	23,81	1,676	23,1	18,4	1006,5	634394	4176818
02/04/2023	689	21,89	1,537	22,6	17,7	1006,6	634380	4176786
02/04/2023	690	14,27	1,003	23,7	17,8	1006,1	634350	4176815
02/04/2023	691	16,38	1,148	22,9	17,1	1006,1	634333	4176810
02/04/2023	692	20,64	1,447	22,3	17,2	1006,5	634358	4176785
02/04/2023	693	26,32	1,842	23,2	16,9	1006,9	634391	4176761
02/04/2023	694	38,54	2,706	22,9	17,8	1007,0	634419	4176740

02/04/2023	695	16,74	1,174	22,4	17,7	1007,6	634444	4176717
02/04/2023	696	29,63	2,073	23,0	17,2	1008,3	634464	4176681
02/04/2023	697	22,38	1,564	20,4	16,9	1008,5	634474	4176624
02/04/2023	698	30,64	2,140	20,7	16,7	1008,5	634436	4176622
02/04/2023	699	15,93	1,110	23,1	15,9	1008,1	634419	4176651
02/04/2023	700	17,42	1,217	22,8	16,5	1007,7	634406	4176686
02/04/2023	701	12,57	0,878	21,5	16,3	1007,3	634379	4176725
02/04/2023	702	18,22	1,274	21,7	16,6	1006,7	634342	4176768
02/04/2023	703	25,35	1,780	24,9	17,5	1006,0	634308	4176790
02/04/2023	704	26,82	1,875	23,2	16,5	1006,7	634330	4176746
02/04/2023	705	16,08	1,126	22,7	17,1	1007,0	634337	4176705
02/04/2023	706	18,96	1,327	23,6	17,0	1007,4	634364	4176670
02/04/2023	707	23,16	1,623	21,2	17,7	1008,5	634389	4176620
02/04/2023	708	23,62	1,649	20,8	16,7	1008,9	634401	4176595
02/04/2023	709	11,67	0,816	25,4	17,4	1009,8	634406	4176564
02/04/2023	710	10,49	0,734	23,6	17,9	1010,9	634418	4176529
02/04/2023	711	32,31	2,260	23,7	18,1	1011,7	634409	4176485
02/04/2023	712	19,81	1,380	25,8	17,1	1012,2	634465	4176469
02/04/2023	713	24,65	1,728	22,8	18,9	1012,4	634493	4176460
02/04/2023	714	18,78	1,313	22,2	18,2	1012,8	634526	4176463
02/04/2023	715	11,23	0,785	22,2	18,1	1012,7	634561	4176477
02/04/2023	716	26,27	1,838	21,4	18,2	1012,0	634594	4176516
02/04/2023	717	15,83	1,110	23,0	18,6	1011,2	634577	4176548
02/04/2023	718	14,66	1,024	24,0	17,5	1011,1	634542	4176547
02/04/2023	719	22,40	1,563	22,8	17,2	1011,1	634501	4176538
02/04/2023	720	12,91	0,900	23,2	17,0	1011,3	634456	4176532
02/04/2023	721	11,97	0,835	24,7	17,0	1010,6	634431	4176580
02/04/2023	722	20,51	1,441	24,8	18,9	1009,9	634466	4176593
02/04/2023	723	13,05	0,916	24,2	18,4	1009,5	634503	4176615

02/04/2023	724	10,88	0,762	22,9	18,0	1010,3	634524	4176585
02/04/2023	725	16,92	1,203	23,2	21,6	1007,2	634533	4176721
02/04/2023	726	15,45	1,102	24,1	22,4	1007,1	634543	4176687
02/04/2023	727	20,97	1,499	23,9	23,1	1007,0	634561	4176660
02/04/2023	728	14,31	1,020	24,2	22,1	1006,5	634578	4176633
15/04/2023	729	12,54	0,902	17,8	24,0	1003,7	632161	4176695
15/04/2023	730	10,93	0,780	16,4	21,5	1003,7	632138	4176705
15/04/2023	731	8,38	0,597	17,4	21,4	1004,3	632153	4176721
15/04/2023	732	32,13	2,290	17,8	21,4	1004,1	632152	4176752
15/04/2023	733	24,01	1,714	17,5	21,8	1003,9	632139	4176777
15/04/2023	734	10,60	0,761	18,7	23,5	1003,9	632146	4176801
15/04/2023	735	12,19	0,873	19,7	22,3	1002,8	632172	4176815
15/04/2023	736	34,03	2,428	18,5	21,3	1002,7	632190	4176808
15/04/2023	737	36,97	2,637	18,1	21,2	1002,9	632188	4176785
15/04/2023	738	26,16	1,864	18,6	21,0	1003,2	632188	4176764
15/04/2023	739	25,49	1,824	18,2	22,4	1003,6	632190	4176740
15/04/2023	740	19,20	1,371	17,8	21,8	1003,5	632180	4176716
15/04/2023	741	13,22	0,950	20,2	23,6	1003,2	632203	4176808
15/04/2023	742	23,84	1,708	19,4	22,4	1002,6	632206	4176837
15/04/2023	743	31,08	2,223	20,0	21,6	1001,5	632224	4176863
15/04/2023	744	26,43	1,888	19,8	21,5	1002,2	632253	4176859
15/04/2023	745	18,01	1,280	18,4	20,2	1002,7	632272	4176829
15/04/2023	746	9,34	0,663	18,9	19,8	1002,7	632250	4176806
15/04/2023	747	17,72	1,251	20,0	20,0	1009,1	632487	4177006
15/04/2023	748	19,06	1,344	21,0	19,7	1009,4	632498	4176980
15/04/2023	749	10,23	0,721	20,2	19,8	1009,8	632504	4176953
15/04/2023	750	36,65	2,587	21,6	20,4	1010,6	632512	4176900
15/04/2023	751	36,49	2,570	23,1	19,8	1010,8	632527	4176856
15/04/2023	752	11,96	0,841	22,1	20,0	1013,0	632538	4176793

15/04/2023	753	5,98	0,420	20,3	19,2	1012,2	632545	4176825
15/04/2023	754	15,81	1,111	19,4	19,1	1010,8	632538	4176868
15/04/2023	755	13,36	0,939	20,7	19,4	1011,5	632542	4176895
15/04/2023	756	7,57	0,534	19,5	20,0	1009,9	632559	4176931
15/04/2023	757	17,03	1,200	23,3	19,6	1009,8	632539	4176949
15/04/2023	758	16,66	1,173	18,8	19,4	1009,6	632568	4176980
15/04/2023	759	13,69	0,965	23,9	19,4	1008,6	632593	4177013
15/04/2023	760	11,76	0,829	23,7	19,6	1008,8	632536	4177002
15/04/2023	761	36,11	2,567	20,8	20,4	1003,4	632858	4177000
15/04/2023	762	19,26	1,370	22,1	20,1	1002,0	632822	4177040
15/04/2023	763	30,95	2,202	22,2	20,1	1001,6	632798	4177075
15/04/2023	764	25,77	1,826	23,0	19,6	1004,0	632793	4177026
15/04/2023	765	41,17	2,930	21,7	20,6	1003,0	632861	4176965
15/04/2023	766	10,63	0,750	18,7	18,8	1005,1	632879	4176931
15/04/2023	767	12,79	0,907	23,2	20,0	1004,5	632854	4176932
15/04/2023	768	44,26	3,133	23,3	19,6	1005,0	632744	4176834
15/04/2023	769	40,99	2,903	22,1	19,8	1005,1	632846	4176882
15/04/2023	770	59,35	4,207	22,0	20,1	1005,3	632761	4176809
15/04/2023	771	49,03	3,472	21,9	20,1	1006,3	632731	4176787
15/04/2023	772	32,61	2,326	21,8	22,2	1006,3	632710	4176792
15/04/2023	773	27,90	1,973	20,6	20,0	1007,3	632781	4176769
15/04/2023	774	29,41	2,080	20,0	20,0	1007,1	632735	4176762
15/04/2023	775	26,13	1,850	21,3	20,4	1007,4	632692	4176763
15/04/2023	776	45,89	3,241	22,0	20,1	1009,0	632764	4176715
15/04/2023	777	22,05	1,554	21,8	19,7	1009,7	632731	4176693
15/04/2023	778	18,79	1,328	19,8	20,6	1010,1	632683	4176682
15/04/2023	779	18,64	1,310	22,0	19,8	1012,7	632665	4176639
15/04/2023	780	43,41	3,063	21,8	20,9	1012,6	632717	4176620
15/04/2023	781	23,77	1,680	19,5	21,7	1013,6	632738	4176593

15/04/2023	782	21,53	1,527	19,9	21,4	1009,2	632806	4176689
15/04/2023	783	28,10	1,987	22,7	20,2	1007,9	632820	4176750
15/04/2023	784	19,56	1,389	21,0	21,2	1007,3	632808	4176805
15/04/2023	785	17,34	1,223	21,0	19,3	1007,5	632857	4176841
15/04/2023	786	19,75	1,402	22,2	20,5	1005,4	632755	4176865
15/04/2023	787	36,33	2,580	21,6	20,6	1005,2	632721	4176841
15/04/2023	788	29,61	2,091	18,3	19,2	1005,9	632678	4176800
15/04/2023	789	28,41	2,013	21,2	20,2	1005,9	632691	4176907
15/04/2023	790	22,30	1,579	22,1	20,0	1005,8	632645	4176831
15/04/2023	791	13,93	0,987	23,0	20,1	1005,4	632791	4176931
16/04/2023	792	14,63	1,034	19,4	18,2	1001,8	634924	4176997
16/04/2023	793	10,95	0,772	20,0	17,7	1002,6	634944	4176962
16/04/2023	794	9,44	0,666	19,8	18,0	1003,3	634944	4176922
16/04/2023	795	29,50	2,077	20,1	18,0	1004,7	634965	4176881
16/04/2023	796	11,91	0,838	20,5	17,9	1005,0	634971	4176848
16/04/2023	797	20,82	1,465	20,4	18,1	1005,6	634976	4176817
16/04/2023	798	24,13	1,698	19,9	18,0	1005,4	634961	4176825
16/04/2023	799	25,99	1,831	19,9	18,1	1004,6	634960	4176860
16/04/2023	800	19,79	1,396	19,3	18,4	1004,1	634950	4176897
16/04/2023	801	21,67	1,531	19,0	18,3	1002,5	634918	4176935
16/04/2023	802	31,55	2,227	20,4	17,9	1002,0	634894	4176973
16/04/2023	803	16,04	1,133	19,8	18,3	1002,6	634886	4177020
16/04/2023	804	11,25	0,794	20,1	17,9	1002,4	634859	4177062
16/04/2023	805	19,49	1,376	19,7	17,9	1001,8	634835	4177100
16/04/2023	806	11,34	0,800	19,5	17,7	1001,6	634806	4177123
16/04/2023	807	6,58	0,465	19,2	18,0	1001,1	634801	4177224
16/04/2023	808	8,40	0,594	19,6	18,0	1000,8	634793	4177267
16/04/2023	809	16,56	1,170	18,8	17,7	1000,3	634909	4177286
16/04/2023	810	14,00	0,990	19,2	17,8	999,6	634886	4177326

16/04/2023	811	7,53	0,533	18,3	17,8	999,2	634930	4177364
16/04/2023	812	14,14	0,999	19,4	17,3	999,0	634869	4177393
16/04/2023	813	7,32	0,518	18,7	17,7	998,9	634909	4177436
16/04/2023	814	11,13	0,787	18,4	17,4	998,1	634898	4177496
16/04/2023	815	9,70	0,686	17,3	17,3	997,6	634913	4177529
16/04/2023	816	15,55	1,101	17,5	17,2	996,7	634906	4177586
16/04/2023	817	12,82	0,908	18,1	17,2	996,3	634931	4177615
16/04/2023	818	15,01	1,061	18,3	17,4	999,0	634861	4177539
16/04/2023	819	7,37	0,521	18,1	17,4	999,4	634833	4177475
16/04/2023	820	18,94	1,337	19,1	17,5	1000,4	634817	4177379
23/05/2023	821	7,06	0,507	28,0	25,7	1010,6		
23/05/2023	822	5,00	0,359	29,7	25,7	1010,6		
23/05/2023	823	10,32	0,742	31,4	25,8	1010,6		
23/05/2023	824	11,25	0,809	29,9	25,8	1010,6		
23/05/2023	825	8,85	0,636	28,8	25,7	1010,6		
23/05/2023	826	18,58	1,336	27,4	25,9	1010,6		
23/05/2023	827	13,42	0,964	28,9	25,7	1010,6		
23/05/2023	828	17,67	1,270	27,4	25,8	1010,6		
23/05/2023	829	16,90	1,214	29,8	25,6	1010,6		
23/05/2023	830	1060,48	74,490	28,7	21,7	1020,0	635455	4175419
23/05/2023	831	751,42	52,835	28,9	22	1020,0	635458	4175422
23/05/2023	832	785,54	55,103	28,6	21,3	1020,0	635462	4175424
23/05/2023	833	403,01	28,481	29,4	23,5	1020,0	635466	4175424
23/05/2023	834	23,07	1,622	29,3	22	1020,0	635470	4175426
23/05/2023	835	221,62	15,609	29,3	22,5	1020,0	635473	4175426
23/05/2023	836	463,30	32,411	29,5	20,5	1020,0	635475	4175427
23/05/2023	837	660,15	46,370	29,0	21,7	1020,0	635478	4175429
23/05/2023	838	765,67	53,837	28,0	22	1020,0	635484	4175430
23/05/2023	839	35,37	2,481	28,2	21,3	1020,0	635489	4175430

23/05/2023	840	193,69	13,688	28,1	23,5	1020,0	635492	4175423
23/05/2023	841	277,98	19,546	28,1	22	1020,0	635489	4175421
23/05/2023	842	78,60	5,536	28,8	22,5	1020,0	635485	4175420
23/05/2023	843	66,26	4,635	29,2	20,5	1020,0	635480	4175419
23/05/2023	844	18,76	1,318	29,2	21,7	1020,0	635476	4175418
23/05/2023	845	35,36	2,486	28,1	22	1020,0	635471	4175417
23/05/2023	846	59,67	4,186	28,2	21,3	1020,0	635467	4175415
23/05/2023	847	45,22	3,196	28,2	23,5	1020,0	635 462	4175414
23/05/2023	848	27,65	1,944	28,2	22	1020,0	635457	4175412
23/05/2023	849	30,57	2,153	27,5	22,5	1020,0	635454	4175410
23/05/2023	850	32,95	2,305	27,7	20,5	1020,0	635449	4175408
23/05/2023	851	43,83	3,086	27,9	22,4	1020,0	635443	4175406
23/05/2023	852	30,78	2,156	27,0	20,9	1020,0	635439	4175404
23/05/2023	853	45,33	3,167	27,2	20,1	1020,0	635434	4175402
23/05/2023	854	49,49	3,468	27,3	21	1020,0	635429	4175399
23/05/2023	855	24,26	1,698	27,6	20,7	1020,0	635425	4175398
23/05/2023	856	25,49	1,788	27,5	21,3	1020,0	635420	4175396
23/05/2023	857	24,96	1,745	27,9	20,3	1020,0	635416	4175393
23/05/2023	858	51,73	3,619	27,5	20,5	1020,0	635410	4175391
23/05/2023	859	51,46	3,607	27,7	21,1	1020,0	635405	4175388
23/05/2023	860	56,04	3,919	27,8	20,4	1020,0	635401	4175385
23/05/2023	861	80,85	5,660	26,6	20,7	1020,0	635397	4175383
23/05/2023	862	107,51	7,534	28,8	21,0	1020,0	635393	4175380
23/05/2023	863	120,19	8,422	27,9	21,0	1020,0	635390	4175378
23/05/2023	864	117,05	8,241	27,9	22,4	1020,0	635385	4175375
23/05/2023	865	49,96	3,500	27,0	20,9	1020,0	635382	4175372
23/05/2023	866	30,53	2,133	27,2	20,1	1020,0	635378	4175370
23/05/2023	867	23,60	1,654	27,3	21	1020,0	635375	4175368
23/05/2023	868	19,30	1,351	27,6	20,7	1020,0	635372	4175366

23/05/2023	869	12,13	0,851	27,5	21,3	1020,0	635369	4175363
23/05/2023	870	9,31	0,651	27,9	20,3	1020,0	635366	4175361
23/05/2023	871	11,16	0,781	27,5	20,5	1020,0	635363	4175359
23/05/2023	872	5,63	0,395	27,7	21,1	1020,0	635360	4175356
23/05/2023	873	10,71	0,749	27,8	20,4	1020,0	635358	4175354
23/05/2023	874	5,39	0,377	26,6	20,7	1020,0	635355	4175352
23/05/2023	875	2,74	0,192	28,8	21,0	1020,0	635352	4175349
23/05/2023	876	1,14	0,080	27,9	21,0	1020,0	635349	4175346
23/05/2023	877	48,90	3,431	26,5	21,4	1020,0		
23/05/2023	878	58,70	4,119	26,5	21,4	1020,0		
23/05/2023	879	32,37	2,273	26,4	21,6	1020,0		
23/05/2023	880	23,04	1,618	26,4	21,6	1020,0		
23/05/2023	881	4,63	0,325	27,2	21,4	1020,0	635474	4175403
23/05/2023	882	4,63	0,325	27,2	21,4	1020,0	635494	4175408
23/05/2023	883	5,28	0,370	26,6	21,0	1020,0	635354	4175359
23/05/2023	884	11,28	0,792	28,8	21,5	1020,0	635357	4175362
23/05/2023	885	8,72	0,612	27,9	21,4	1020,0	635360	4175365
23/05/2023	886	5,60	0,392	27,2	20,6	1020,0	635363	4175368
23/05/2023	887	3,16	0,221	27,7	20,5	1020,0	635366	4175371
23/05/2023	888	0,90	0,063	27,7	20,0	1020,0	635370	4175374
23/05/2023	889	5,69	0,399	27,1	21,2	1020,0	635374	4175377
23/05/2023	890	12,84	0,898	27,8	20,4	1020,0	635377	4175379
23/05/2023	891	15,41	1,081	27,8	21,4	1020,0	635381	4175382
23/05/2023	892	40,50	2,838	27,7	21,0	1020,0	635385	4175385
23/05/2023	893	34,92	2,451	27,4	21,5	1020,0	635388	4175387
23/05/2023	894	61,69	4,329	27,5	21,4	1020,0	635391	4175388
23/05/2023	895	19,73	1,381	26,7	20,6	1020,0	635394	4175390
23/05/2023	896	58,85	4,117	27,3	20,5	1020,0	635397	4175392
23/05/2023	897	35,81	2,501	27,8	20,0	1020,0	635402	4175394

23/05/2023	898	13,50	0,947	27,2	21,2	1020,0	635405	4175397
23/05/2023	899	12,45	0,871	27,5	20,4	1020,0	635409	4175399
23/05/2023	900	21,35	1,498	27,2	21,4	1020,0	635412	4175401
23/05/2023	901	22,56	1,581	27,3	21,0	1020,0	635417	4175403
23/05/2023	902	17,98	1,262	27,2	21,5	1020,0	635421	4175405
23/05/2023	903	10,15	0,712	27,1	21,4	1020,0	635424	4175406
23/05/2023	904	1,60	0,112	27,4	20,6	1020,0	635428	4175408
23/05/2023	905	198,42	13,881	27,5	20,5	1020,0	635432	4175410
23/05/2023	906	230,49	16,097	27,6	20,0	1020,0	635436	4175412
23/05/2023	907	298,55	20,935	27,8	21,2	1020,0	635439	4175413
23/05/2023	908	353,07	24,691	27,6	20,4	1020,0	635442	4175414
23/05/2023	909	268,39	18,833	27,7	21,4	1020,0	635446	4175415
23/05/2023	910	503,49	35,282	27,9	21,0	1020,0	635450	4175418
29/05/2023	911	4,43	0,324	19,8	21,4	978,0	635167	4177113
29/05/2023	912	12,67	0,927	21,6	21,4	978,0	635195	4177127
29/05/2023	913	8,35	0,610	22,5	21,0	978,0	635226	4177145
29/05/2023	914	8,62	0,631	22,2	21,6	978,0	635263	4177163
29/05/2023	915	9,06	0,663	20,4	21,4	978,0	635295	4177178
29/05/2023	916	13,03	0,953	21,8	21,3	978,0	635330	4177194
29/05/2023	917	12,37	0,906	21,5	21,7	978,0	635314	4177139
29/05/2023	918	16,53	1,211	24,6	21,7	978,0	635280	4177125
29/05/2023	919	6,72	0,497	27,3	24,3	978,0	635208	4177098
29/05/2023	920	59,98	4,433	24,2	24,3	978,0	635176	4177086
29/05/2023	921	13,33	0,985	23,0	24,3	978,0	635172	4177100
29/05/2023	922	7,35	0,543	23,3	24,3	978,0	635177	4177072
29/05/2023	923	19,44	1,445	23,4	26,0	978,0	635159	4177083
29/05/2023	924	23,09	1,716	22,8	26,0	978,0	635163	4177101
29/05/2023	925	33,69	2,485	21,1	23,7	978,0	635657	4177020
29/05/2023	926	52,10	3,843	21,0	23,7	978,0	635651	4177013

29/05/2023	927	26,94	1,987	23,3	23,7	978,0	635632	4176963
29/05/2023	928	11,84	0,873	24,5	23,5	978,0	635667	4176953
29/05/2023	929	10,44	0,769	19,3	23,2	978,0	635709	4176939
29/05/2023	930	10,53	0,773	21,2	22,4	978,0	635748	4176919
29/05/2023	931	123,15	9,043	24,2	22,4	978,0	635682	4176908
29/05/2023	932	88,67	6,500	24,3	23,1	982,0	635702	4176877
29/05/2023	933	37,61	2,746	21,9	21,9	982,0	635588	4177013
29/05/2023	934	31,12	2,288	21,3	24,0	982,0	635528	4177011
29/05/2023	935	35,19	2,553	24,5	20,0	982,0	635503	4177004
29/05/2023	936	33,00	2,445	24,2	26,3	982,0	635496	4177051
29/05/2023	937	29,38	2,152	24,9	22,6	981,0	635455	4177078
29/05/2023	938	11,24	0,829	22,1	24,7	981,0	635610	4177016
29/05/2023	939	18,36	1,346	23,3	22,8	981,0	635628	4177066
29/05/2023	940	29,94	2,211	23,0	25,0	981,0	635607	4177107
16/12/2023	941	30,14	2,095	17,9	20,7	1027,2	633038	4176009
16/12/2023	942	19,42	1,350	18,6	20,7	1027,2	633043	4176014
16/12/2023	943	24,48	1,702	19,2	20,7	1027,2	633059	4176022
16/12/2023	944	24,96	1,746	18,7	18,3	1012,5	635686	4176910
16/12/2023	945	17,38	1,215	18,5	18,2	1012,5	635684	4176903
16/12/2023	946	7,04	0,492	18,6	18,1	1012,5	635682	4176899
16/12/2023	947	28,11	1,965	18,7	18,1	1012,5	635678	4176890
16/12/2023	948	39,64	2,771	18,3	18,1	1012,5	635686	4176884
16/12/2023	949	13,15	0,919	18,3	18,1	1012,5	635702	4176880
16/12/2023	950	13,72	0,959	18,5	18,0	1012,5	635550	4177038
16/12/2023	951	7,17	0,502	17,3	18,0	1010,8	635404	4177124
16/12/2023	952	5,26	0,369	17,7	18,5	1010,8	635389	4177155
16/12/2023	953	9,53	0,668	17,3	18,5	1010,8	635307	4177249

**ANEXO II**

**BASE DE DADOS DAS MEDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE  $^{222}\text{Rn}$  NO SOLO EM  
2023**

Data	Ponto n.º	Concentração de $^{222}\text{Rn}$ ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	Ciclo 3 ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	Ciclo 4 ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	Temperatura do solo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura do ar ( $^{\circ}\text{C}$ )	Humidade (%)	Coordenada M	Coordenada P
29/05/2023	1	51350	50300	52400	22,8	25	8 %	635165	4177101
27/06/2023	2	3725	3710	3740	20,3	23	10 %	632760	4175506
27/06/2023	3	13200	13100	13300	23,3	25,5	7 %	632843	4175486
27/06/2023	4	4960	4880	5040	24,3	27,3	7 %	632922	4175445
27/06/2023	5	2930	2660	3200	24,9	27,7	6 %	632989	4175447
27/06/2023	6	9235	9470	9000	27,5	30,7	7 %	633018	4176045
27/06/2023	7	24600	22600	26600	25,2	29,8	6 %	633084	4176051
27/06/2023	8	3510	3430	3590	27,2	32	6 %	633161	4176053
28/06/2023	9	21800	20100	23500	22,2	27,2	7 %	634682	4176705
28/06/2023	10	20300	20000	20600	22,7	26,5	7 %	634613	4176657
28/06/2023	11	16250	15600	16900	23,5	26,7	7 %	634555	4176611
28/06/2023	12	14550	14500	14600	24,1	27	6 %	634424	4176518
28/06/2023	13	15800	15200	16400	24,3	28,1	6 %	634472	4176555
28/06/2023	14	34050	33300	34800	24,4	26,8	6 %	634522	4176593
28/06/2023	15	2720	2690	2750	20,3	30,1	6 %	635157	4177182
28/06/2023	16	25300	24600	26000	27,5	30,4	5 %	635214	4177161
28/06/2023	17	33650	34100	33200	27,2	28,9	5 %	635268	4177140
28/06/2023	18	40250	38200	42300	26	31,1	5 %	635329	4177112
08/07/2023	19	27700	27400	28000	29,8	29	7 %	635640	4176977
08/07/2023	20	40650	40900	40400	21,5	27,4	7 %	635703	4176956
08/07/2023	21	24350	23000	25700	22,4	26,3	7 %	635472	4177064
08/07/2023	22	22250	21900	22600	23,2	25	6 %	635527	4177037
08/07/2023	23	12500	11800	13200	24,2	24,4	6 %	635580	4177018
10/07/2023	24	11850	11900	11800	24,5	33	7 %	635282	4175335
10/07/2023	25	25600	24500	26700	29,5	24,8	7 %	635461	4175422
10/07/2023	26	14800	14200	15400	37,5	24,4	7 %	635415	4175400
10/07/2023	27	1775	1860	1690	32,3	23,8	6 %	635359	4175360

**UNIVERSIDADE DOS AÇORES**

**Faculdade de Ciências e Tecnologia**

Rua da Mãe de Deus

9500-321 Ponta Delgada

Açores, Portugal



2024

DM

# Estudo das emissões gasosas permanentes no flanco do Fogo

João Paulo Pacheco Pimentel