



OCORRÊNCIAS HIDROMINERAIS DO NORDESTE TRANSMONTANO origens das mineralizações e modelos de circulação

Alberto S. Lima ¹, Luís P. Fernandes ² e Rui P. Santos ³

- ¹ Doutor em Hidrogeologia, Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos, Departamento de Ciências da Terra, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal, aslima@pct.uminho.pt
- ² Doutor em Hidrogeologia, Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos, Escola Superior de Educação, Instituto Politécnico de Bragança, 5301-856 Bragança, Portugal, lfilipe@ipb.pt
- ³ Doutor em Química, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I. P., Rua Amieira, Apartado 1089, 4465-956 S. Mamede de Infesta, Portugal, ru.santos@ineg.pt

Palavras-chave: recursos hidrominerais, águas sulfúreas, nordeste transmuntano, interação água-rocha, isótopos estáveis, água mineral natural, modelo conceptual, termalismo.

Tema: Água e meio ambiente pela busca do balanço entre as necessidades do homem e dos ecossistemas terrestres e aquáticos.

Tipo de comunicação: comunicação oral.

Resumo

O presente estudo centra-se na caracterização físico-química e isotópica de quatro ocorrências hidrominerais sulfúreas da região de Trás-os-Montes Oriental (NE de Portugal), visando a elaboração de modelos conceptuais do funcionamento hidrogeológico, numa perspetiva de avaliação do potencial hidromineral do nordeste transmuntano. As ocorrências em questão localizam-se nos concelhos de Bragança (Alfaião), Vinhais (Santa Cruz) e Vimioso (Terronha e Angueira), áreas geográficas situadas num extenso planalto, que deverá corresponder ao prolongamento, em território português, da grande superfície da meseta norte apresentando, nesta região, altitudes médias entre os 700 m e os 800 m. As águas foram submetidas a análises físico-químicas das componentes maioritária e vestigiária, tendo sido também analisados os isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio, verificando-se que, de acordo com a classificação adotada na Carta das Nascentes Minerais, as ocorrências em estudo são consideradas águas sulfúreas, o tipo hidroquímico mais abundante em Portugal continental, cuja característica mais marcante é a presença de espécies químicas reduzidas de enxofre que, em condições de pH favoráveis, lhes conferem um odor fétido. A mineralização das águas está essencialmente relacionada com o processo de interação água-rocha e, em consequência, dependente da tipologia das formações geológicas enquadrantes. Embora composicionalmente distintas, as quatro ocorrências hidrominerais estudadas apresentam semelhanças hidrogeoquímicas que permitem distribuí-las por dois grupos distintos: um formado por Santa Cruz e Alfaião e o outro constituído pelas ocorrências de Terronha e Angueira. Em cada um dos grupos, observa-se evolução hidrogeoquímica, provavelmente relacionada com diferentes graus de mistura entre os fluidos profundos e águas superficiais ou subterráneas de circulação local. Independentemente da profundidade e do grau de mistura, os fluidos hidrominerais são de origem meteórica, mas os efeitos do fracionamento isotópico são pouco marcados, sobretudo devido à uniformidade das características geográficas da região onde se inserem.

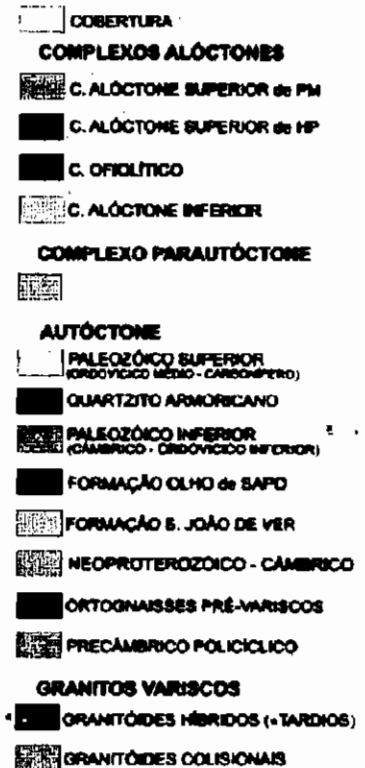


c)- Complexo Alóctone Inferior;

d)- Complexo Parautóctone.

Na envoltura dos maciços de Bragança e Morais encontram-se ainda unidades autóctones.

As unidades do Complexo Alóctone Superior apresentam uma distribuição espacial distinta nas duas sinformas. Na sinforma de Espinhosela-Baçal predominam os gnaisses e micaxistos com intercalações lenticulares de eclogitos. Por sua vez, na sinforma de V. Boa de Ousilhão-Samil predominam as rochas máficas e ultramáficas (granulitos e metaperidotitos). Os gnaisses com eclogitos ocorrem na bordadura sudoeste desta sinforma (Meireles, 2000).



1 - Santa Cruz | 2 - Alfaião | 3 - Terronha | 4 - Anqueira

Figura1- Geologia Geral da região Noroeste da península Ibérica (adaptado de Pereira, 2008).

No maciço de Bragança, a sequência original da unidade ofiolítica está desmantelada por diversas escamas de carreamento e pela retrogradação intensa (fácies de xistos verdes) que atinge esta unidade. É constituída por bandas descontínuas nos bordos das duas sinformas, do alóctone superior, de Ousilhão e Espinhosela. Em Ribeiro (1974) esta unidade aparece designada por unidade de Soeira. Em Meireles e Ribeiro (1990) é apresentada uma nova interpretação deste complexo. Assim, estes autores defendem a existência da Unidade de Soeira-Nogueira, Unidade de Santa Cruz e a Unidade de Carragosa como as componentes principais deste complexo ofiolítico.

A Unidade de Soeira-Nogueira é uma unidade extremamente tectonizada com rumo NW-SE, bastante estreita para W e alargando-se entre Paçó e Soeira, estendendo-se até Castrelos. Rejeitada pela falha E-W de Vinhais, continua pela janela tectónica de Lagomar. Tectonicamente instalados nestes xistos com textura milonítica, ocorrem diversos corpos boudinados de dimensão variada e composição distinta, desde serpentinitos, anfibólitos, flaser gabros e gabros melanocráticos (Meireles, 2000).

A unidade de Santa Cruz é constituída essencialmente por xistos cloríticos com abundante esfena e epidoto e com texturas miloníticas. Apresentam intercalações de rocha verde escura, de granulometria fina (Meireles, 2000).



A Unidade de Carragosa é constituída por anfibolitos castanho pardo, de grão fino, com uma foliação bem marcada.

O Complexo alóctone inferior (Centro transmontano) é constituído essencialmente por xistos verdes e vulcanitos básicos e por quartzofilitos cinzentos e quartzovaques.

Os terrenos parautoctones e autóctones incluem os terrenos definidos por Ribeiro (1974) como peri-transmontanos e do Domínio do Douro inferior. Os terrenos peri-transmontanos são, de baixo para cima, constituídos por:

- 1- Xistos inferiores;
- 2- Grés quartzítico inferior, associado a liditos e metavulcanitos ácidos;
- 3- Complexo de xistos, grauvaques e grés;
- 4- Grés quartzítico superior;
- 5- Xistos superiores;
- 6- Xistos e grauvaques culminantes.

Para as unidades do Domínio do Douro Inferior, Ribeiro (1974) refere-se a terrenos do Ordovício, constituídos por alternâncias de quartzito e xistos e terrenos do Silúrio, constituídos essencialmente por alternâncias de xistos de vários tipos.

Na região de Trás-os-Montes Oriental afloram também rochas intrusivas hercínicas, predominando as rochas granitóides. Estas localizam-se preferencialmente no exterior dos cavalgamentos.

A fracturação tardi-hercínica está bem representada por um sistema de desligamentos esquerdos orientados NNE-SSW, onde se distingue o grande acidente Manteigas-Milariça-Bragança.

A localização das nascentes estudadas encontra-se assinalada na carta da Figura 1 e a sua descrição, em termos das principais unidades litológicas presentes nas suas imediações, é feita de seguida.

A nascente de Santa Cruz localiza-se no contacto entre a unidade de Santa Cruz (ofiolito) e as unidades do complexo alóctone inferior (centrotransmontano). No que respeita ao complexo alóctone inferior, na zona da nascente contactam também duas unidades: os xistos verdes e vulcanitos básicos (a sul) e os quartzofilitos e filitos cinzentos (a Norte).

A nascente de Alfaião situa-se no contacto entre o complexo inferior com unidades formadas por xistos verdes e vulcanitos básicos situados a W e unidades silúricas do parautoctone (subdomínio Peri-transmontano), constituídas essencialmente pelas formações de xistos superiores onde prevalecem os xistos sericíticos de cor castanha clara a rosada, muito finos e com xistosidade bem marcada (Meireles, 2000). O contacto é efetuado por falha ativa com direcção NNE-SSW (Cabral, 1985).

A ocorrência hidromineral de Terronha encontra-se próximo do lugar denominado de Quinta da Furna, na margem direita da Ribeira de Angueira, a SE de Virmoso. Do ponto de vista geológico, este local situa-se nos terrenos subautoctones (Meireles, 2000), coincidentes com o domínio do Douro Inferior definidos por Ribeiro (1974). A captação encontra-se junto ao leito da ribeira num local onde esta se encaixa no contacto entre os xistos desta unidade e os granitos alcalinos de duas micas de Caçarelhos.

A nascente de Angueira encontra-se localizada em formações do Ordovício denominadas por Ribeiro (1974) por formações de xistos intermédios, constituídas por alternância, à escala centimétrica, de xistos com intercalações pouco espessas de quartzitos. A algumas dezenas de metros da nascente encontra-se o contacto com a unidade, também definida pelo mesmo autor, dos quartzitos superiores, que é constituída por quartzitos de grão médio, apresentando-se em camadas métricas, podendo apresentar intercalações de bancadas xistentas.

3. Metodologia

O presente estudo tem como base dados relativos à composição química das ocorrências hidrominerais antes referidas, tanto no que respeita aos elementos principais como à componente vestigiária. Para o efeito, foi colhida uma amostra de água em cada uma das captações, tendo-se utilizado dois recipientes distintos: um em vidro para a determinação das espécies reduzidas de enxofre e outro em plástico para os restantes parâmetros físico-químicos. No momento da colheita foram medidos *in-situ* os seguintes parâmetros: condutividade elétrica,



temperatura, pH e Eh. As amostras foram prontamente transportadas para a Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral do Laboratório Nacional de Energia e Geologia, em S. Mamede de Infesta (Portugal), onde foram analisadas em relação aos seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, alcalinidade, dureza total, sílica, silício total, CO₂ total, sulfuração total, resíduo seco a 180 °C, fluoreto, cloreto, hidrogenocarbonato, carbonato, hidrogenossulfureto, sulfato, silicato, nitrato, nitrito, lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, amónio, berílio, boro, alumínio, vanádio, cromo, ferro, manganês, cobalto, níquel, cobre, zinco, arsénio, selénio, rubídio, estrôncio, ítrio, zircónio, nióbio, molibdénio, prata, cádmio, estanho, antimónio, telúrio, cério, bário, tântalo, tungsténio, mercúrio, tálio, chumbo, bismuto e urânio. Os valores de alguns destes parâmetros são obtidos por cálculo a partir de outros.

Além das análises físico-químicas antes referidas, foram ainda colhidas amostras para análise dos isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio das próprias moléculas de água. As determinações analíticas foram efetuadas no Laboratório de Isótopos Ambientais do Departamento de Geociências da Universidade de Arizona (EUA). Os resultados analíticos estão expressos em desvio em relação ao padrão internacional VSMOW e apresentam uma precisão de 0,08‰ para o δ¹⁸O e 0,9‰ para o δ²H.

4. Resultados e discussão

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados analíticos das águas em estudo. Os dados de temperatura são medições de campo e os restantes resultam de determinações laboratoriais.

Tabela 1 – Resultados analíticos das amostras estudadas. As linhas sombreadas indicam parâmetros cujos resultados são inferiores aos limites de deteção em todas as amostras.

	Parâmetro	Unidade	Santa Cruz	Alfalão	Terronha	Anguelra
Parâmetros globais	Temperatura	°C	11,3	8,4	17,5	12,7
	pH	Escala de Sørensen	9,08	7,60	8,96	8,07
	Condutividade	µS/cm (25 °C)	871	749	625	422
	Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	462,5	368,0	156,5	144,5
	Dureza total	mg/L CaCO ₃	9,0	164	10	65
	Sílica	mg/L SiO ₂	16,7	16,2	26,3	21,3
	Silício total	mg/L SiO ₂	18,7	16,2	29,2	21,3
	CO ₂ total	mmol/L CO ₂	9,33	8,74	2,86	3,32
	Sulfuração total	mL/L 1:0,01N	1,2	<0,35	42,0	5,2
	Resíduo seco	mg/L (180 °C)	561	488	368	262
Componente maioritária	Fluoreto	mg/L F ⁻	2,8	2,2	17,8	6,3
	Cloreto	mg/L Cl ⁻	14,7	19,7	66,7	37,2
	Hidrogenocarbonato	mg/L HCO ₃ ⁻	549	500	169	196
	Carbonato	mg/L CO ₃ ²⁻	20,0	-	5,5	-
	Hidrogenossulfureto	mg/L HS ⁻	0,33	-	6,9	1,0
	Sulfato	mg/L SO ₄ ²⁻	<0,7	18,3	11,6	3,2
	Silicato	mg/L H ₂ SiO ₄ ⁻	3,1	-	4,6	-
	Nitrato	mg/L NO ₃ ⁻	<0,20	0,44	<0,20	<0,20
	Nitrito	mg/L NO ₂ ⁻	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Lítio	mg/L Li ⁺	0,20	0,17	0,46	0,34
	Sódio	mg/L Na ⁺	222	126	136	70,0
	Potássio	mg/L K ⁺	2,9	2,8	2,3	2,2
	Magnésio	mg/L Mg ²⁺	0,94	19,7	0,33	5,2
Cálcio	mg/L Ca ²⁺	2,1	33,2	3,5	17,2	
Amónio	mg/L NH ₄ ⁺	0,27	<0,06	1,7	0,56	
Componente vestigial	Berílio	µg/L Be	<0,08	<0,08	0,24	<0,08
	Boro	µg/L B	563	930	2180	932
	Alumínio	µg/L Al	17,4	7,2	3,1	4,0
	Vanádio	µg/L V	0,32	0,42	0,92	0,23
	Cromo	µg/L Cr	1,8	1,5	<0,82	<0,82
	Ferro	µg/L Fe	<52,7	292	<52,7	<52,7
	Manganês	µg/L Mn	30,7	179	1,1	67,0



	Cobalto	µg/L Co	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
	Níquel	µg/L Ni	<7,1	<7,1	<7,1	<7,1
	Cobre	µg/L Cu	1,9	0,37	0,35	0,18
	Zinco	µg/L Zn	1,8	6,4	0,58	0,34
	Arsénio	µg/L As	<0,55	<0,55	1,6	<0,55
	Selénio	µg/L Se	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
	Rubídio	µg/L Rb	6,3	7,0	34,0	11,3
	Estrôncio	µg/L Sr	178	239	111	159
	Ítrio	µg/L Y	0,41	0,03	<0,03	<0,03
	Zircónio	µg/L Zr	<0,38	<0,38	<0,38	<0,38
	Níbio	µg/L Nb	<0,03	<0,03	<0,03	0,04
	Molibdénio	µg/L Mo	0,60	<0,35	<0,35	<0,35
	Prata	µg/L Ag	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
	Cádmio	µg/L Cd	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
	Estanho	µg/L Sn	<0,12	<0,12	0,32	<0,12
	Antimónio	µg/L Sb	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
	Telúrio	µg/L Te	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
	Césio	µg/L Cs	5,2	3,6	228	49,1
	Bário	µg/L Ba	29,2	137	0,64	3,2
	Tântalo	µg/L Ta	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Tungsténio	µg/L W	<5,7	<5,7	305	95,1
	Mercurio	µg/L Hg	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
	Télio	µg/L Tl	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Chumbo	µg/L Pb	0,06	0,04	<0,01	0,01
	Bismuto	µg/L Bi	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
	Urânio	µg/L U	0,05	0,08	0,07	0,11
isótopos	δ ¹⁸ O	‰ VSMOW	-8,5	-7,9	-8,3	-8,1
	δ ² H	‰ VSMOW	-53	-52	-57	-52

4.1. Componente maioritária

Projetando a composição química principal das amostras no diagrama de Piper (Figura 2), verifica-se que todas elas se localizam nas imediações do polo sódico-potássico, em particular as de Santa Cruz e Terronha. Por sua vez, no triângulo aniónico observa-se uma maior dispersão, embora globalmente se projetem no sentido do polo bicarbonatado. Neste caso, as ocorrências de Alfaião e Santa Cruz são claramente bicarbonatadas, verificando-se que Terronha se dirige para o polo clorinado. A mineralização das águas, traduzida pelos valores de condutividade elétrica, é superior na ocorrência de Santa Cruz, seguindo-se Alfaião, Terronha e, por último, Angueira. Aliás, esta última apresenta um valor de condutividade significativamente inferior aos das restantes.

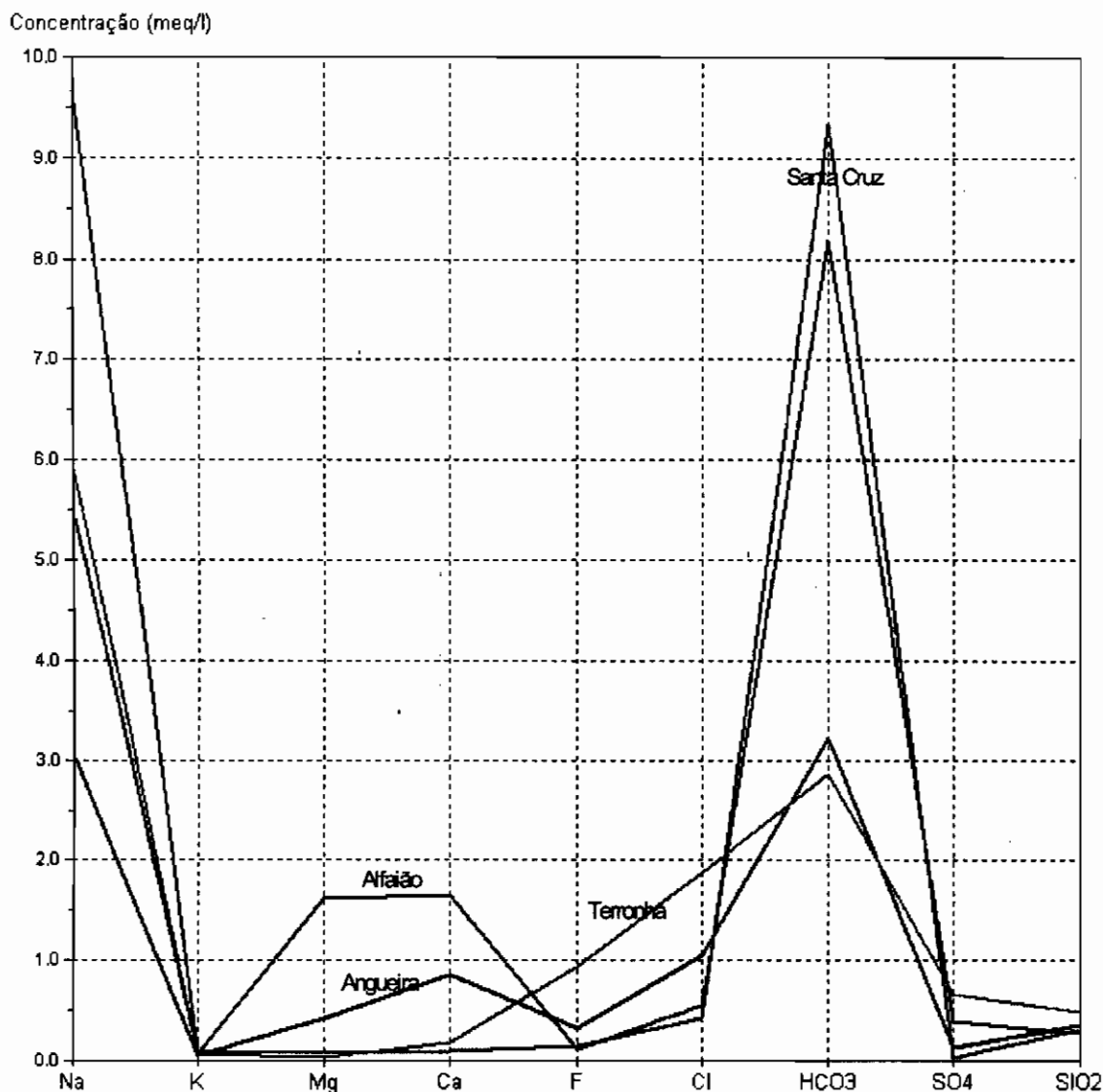


Figura 3 – Composição química (componente maioritária) das águas minerais naturais em estudo. Os teores de sílica estão expressos em mmol/L.

O comportamento do cálcio não é muito distinto do do magnésio, embora os teores sejam, em todos os casos, mais elevados. Sendo um elemento cuja concentração está essencialmente controlada pelos minerais de solubilidade retrógrada, como a calcite e a anidrite, a pressão parcial de CO_2 é o fator mais importante neste processo. Como tal, as concentrações mais elevadas ocorrem nas águas com pH menos alcalino (Alfaião e Angueira), pois é nestas que aquele gás atinge maior fugacidade. De facto, como se observa na Figura 4 A, estabelece-se uma correlação linear negativa entre os teores de cálcio e o pH das diferentes amostras, o que se relaciona, embora de forma menos evidente, com os teores de CO_2 , desta vez através de uma correlação positiva com o cálcio (Figura 4 B).

Os teores de fluoreto nas águas em estudo são anormalmente elevados, sobretudo na ocorrência de Terronha, que apresenta uma concentração (17,8 mg/L) característica de águas de regiões vulcânicas (Nicholson, 1993). A solubilidade da fluorite (CaF_2) parece controlar os teores de fluoreto nas águas subterrâneas, condicionando também os teores de cálcio. Na Figura 5 A projetam-se os teores de flúor e cálcio, observando-se



que as águas das ocorrências de Terronha e Angueira se localizam acima da reta de solubilidade da fluorite, mostrando-se sobressaturadas em relação a esta espécie mineral. Por sua vez, a água de Alfaião está subsaturada e em relação à fluorite, não obstante os teores elevados de cálcio. A ocorrência de Santa Cruz está longe do equilíbrio em relação à fluorite, possuindo teores baixos de cálcio e flúor. Contudo, esta água encontra-se sobressaturada relativamente à calcite (Figura 5 B), sendo aliás a única que se apresenta neste estado de saturação.

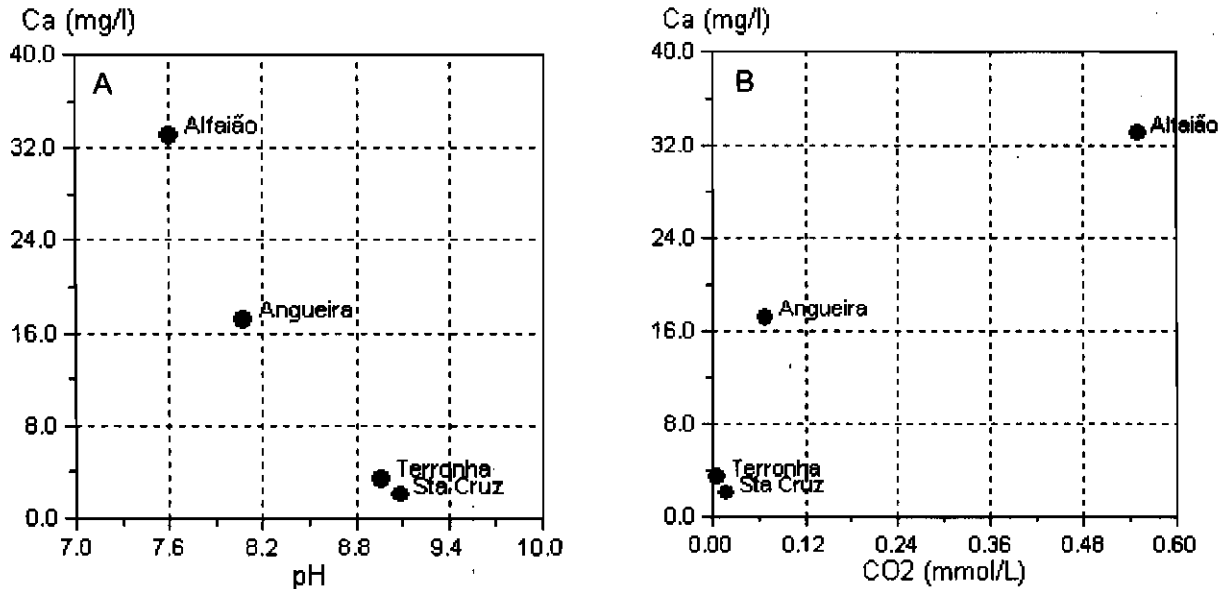


Figura 4 – Diagramas de dispersão dos teores de cálcio em função do pH (A) e em função do CO₂ (B).

A posição da água de Santa Cruz no diagrama da Figura 5 B põe em destaque a referida sobressaturação em relação à calcite e o elevado índice de subsaturação relativamente à fluorite. No primeiro caso, aparentemente contraintuitivo face aos baixos teores em cálcio, pode ser explicado pelo elevado teor em carbono inorgânico dissolvido, em particular da espécie resultante da segunda dissociação do ácido carbónico, resultante do equilíbrio ácido-base relacionado com o pH da solução. Repare-se que a água de Santa Cruz apresenta o maior valor de pH das quatro ocorrências estudadas. As amostras de Angueira, Terronha e Alfaião estão em equilíbrio com a calcite, sendo que, nesta situação, os teores de cálcio passam a ser controlados pela solubilidade da fluorite e, portanto, pelos teores de flúor. Nesta perspetiva, Alfaião aproxima-se do equilíbrio e Angueira e Terronha posicionam-se paralelamente à reta de declive unitário dos equilíbrios em relação à fluorite e à calcite, sugerindo um processo hidrogeoquímico evolutivo que culmina na ocorrência de Terronha. Assim, não obstante eventuais influências litológicas, estas ocorrências poderão, pelo menos em parte, ser consideradas como manifestações de um mesmo sistema hidromineral.

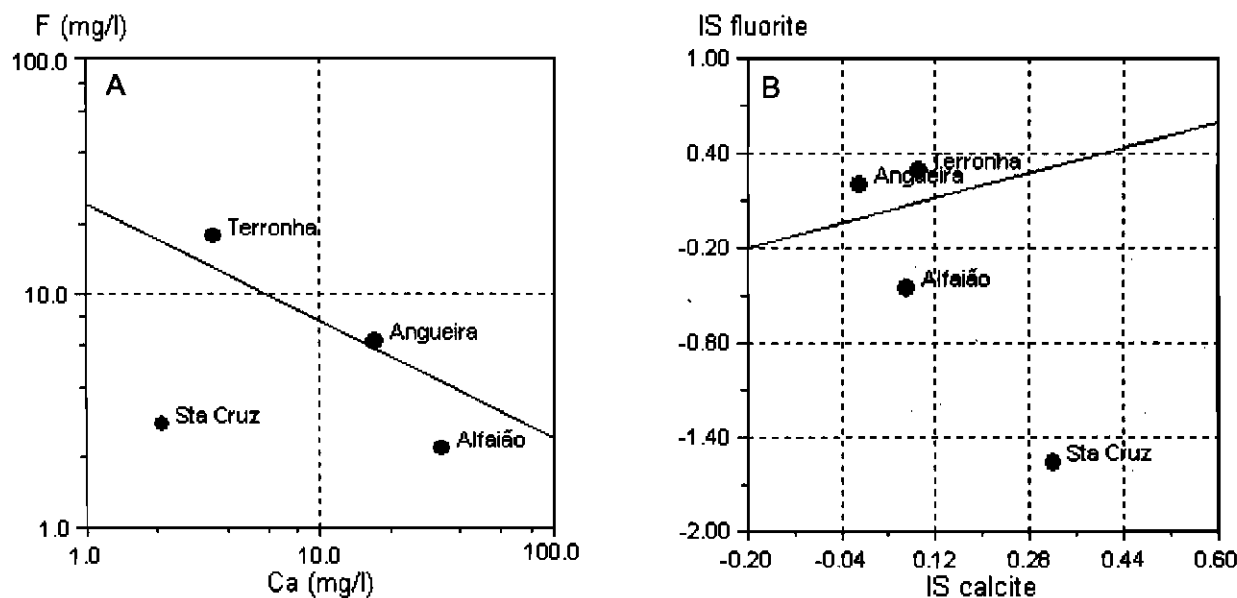


Figura 5 – (A) - Diagrama de dispersão dos teores de flúor em função dos teores de cálcio, indicando-se a reta de solubilidade da fluorite com base em $K_{fluorite} = 10^{-10.40}$ (Krauskopf e Bird, 1995); (B) – Diagrama de dispersão dos valores dos índices de saturação em relação à calcite e à fluorite, representando-se a reta de declive unitário.

Nas ocorrências hidrominerais estudadas, a abundância relativa do cloro é semelhante à do flúor (Figura 6 A), verificando-se que o teor mais elevado (66,7 mg/L) pertence a Terronha, seguindo-se Angueira, mas com uma concentração bastante inferior (37,2 mg/L). Alfaião e Santa Cruz possuem teores substancialmente mais baixos (19,7 mg/l e 14,7 mg/L, respetivamente) que as restantes ocorrências. Pelo seu caráter conservativo, o ião cloreto é considerado um dos melhores traçadores no estudo dos mecanismos e processos envolvidos na mineralização das águas subterrâneas. A sua origem está relacionada com a própria precipitação atmosférica e com a dissolução de minerais como a halite (NaCl) e a Silvite (KCl), para além de minerais acessórios dos granitos, como a apatite. Considerando a razão entre o flúor e o cloro na água do mar, verifica-se que as águas em estudo se encontram seriamente empobrecidas neste último elemento, sugerindo uma origem adicional para o flúor que deverá estar relacionada com a interação água-rocha. No entanto, os próprios teores de cloro, sobretudo nas ocorrências de Terronha e Angueira, são anormalmente elevados e não podem ser explicados por simples concentração por evaporação das águas de infiltração a partir da precipitação atmosférica. Também neste caso é necessário invocar uma outra proveniência para o cloro que, de acordo com a correlação entre os dois elementos (cloro e flúor), poderá ser comum, ou seja, a dissolução de minerais. Nos granitos, a abundância de flúor é cerca de quatro vezes superior à do cloro, o que não se verifica na razão entre os elementos nas águas em estudo (Figura 6 A), a qual, situando-se em torno de 0,3, sugere um forte enriquecimento em cloro e, eventualmente, a necessidade de invocar uma terceira origem para este elemento. Contudo, importa relembrar que a concentração de flúor na água está controlada pela solubilidade da fluorite e é portanto muito limitada (Figura 5), enquanto o cloro pode atingir concentrações muito superiores, já que os sais de cloro são muito solúveis. Além disso, o cloro estabelece uma correlação semelhante com a sílica (Figura 6 B), apoiando a hipótese da fonte geogénica de cloro.

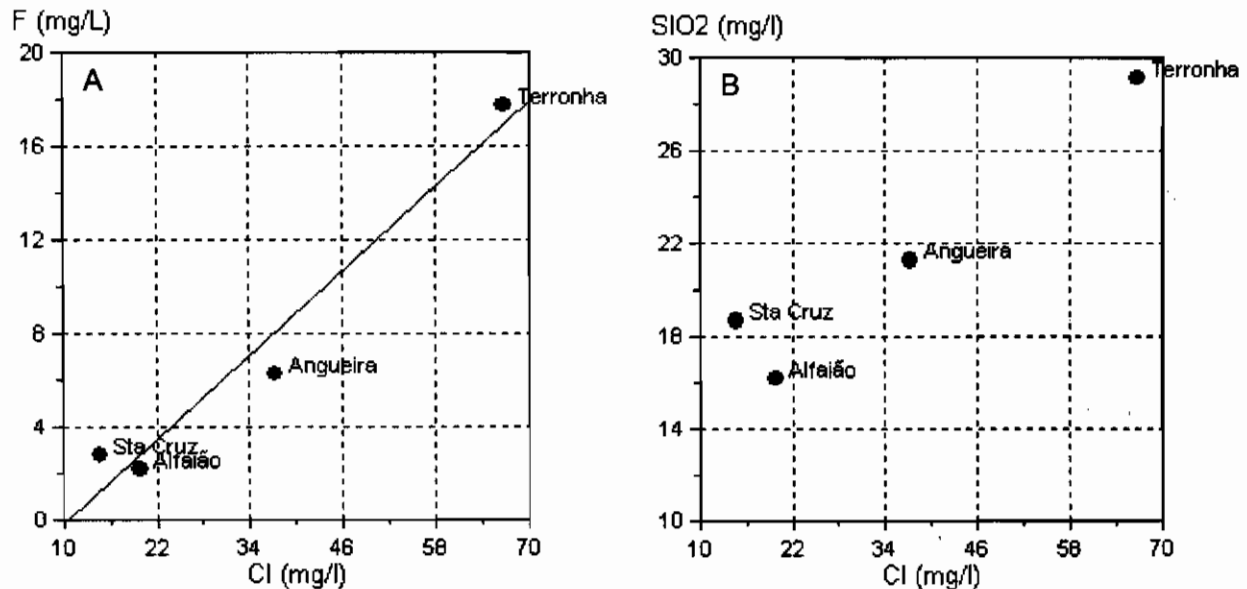


Figura 6 – Diagramas de dispersão dos teores de flúor em função dos teores de cloro (A) e dos teores de sílica em função dos teores de cloro (B).

Da análise dos teores de bicarbonato (Figura 3), facilmente se reconhece a existência de dois grupos de águas: o primeiro, mais enriquecido, é formado pelas ocorrências de Alfaião e Santa Cruz, sendo o segundo constituído por Angueira e Terronha. Esta separação hidrogeoquímica está relacionada com o contexto geológico distinto nos dois grupos, sendo o primeiro dominado por formações básicas e ultrabásicas e o segundo caracterizado por litologias mais ácidas.

De um modo geral, os teores de sulfato (enxofre total) são relativamente baixos, considerando que se trata de águas sulfúreas. Este facto é particularmente evidente em Santa Cruz, onde o enxofre não ultrapassa 0,01 meq/L (Figura 3). Não obstante, excluindo a ocorrência de Alfaião, observa-se uma correlação positiva entre os teores de sulfato e de sílica (Figura 7 A), sugerindo uma origem comum para os dois constituintes. A exceção da ocorrência de Alfaião deverá estar relacionada com o substrato geológico, pobre em sílica. Comportamento semelhante é identificado entre o boro e o sulfato, embora, neste caso, Alfaião se aproxime mais da tendência geral (Figura 7 B). Sendo um elemento muito leve, o boro constitui compostos voláteis e, por isso, pode ser libertado em gases vulcânicos, pelo que algumas nascentes termais possuem elevados teores neste elemento. Além disso, o boro entra na composição de diversos minerais, quer como constituinte principal (e. g. na turmalina), quer como elemento acessório (e. g. nos feldspatos). Este comportamento geoquímico, realçando o contributo do processo de interação água-rocha na mineralização das águas minerais em estudo, não deixa de suportar também a hipótese da ascensão de fluidos profundos, os quais, misturando-se com as águas meteóricas, conferem-lhes uma mineralização distinta das restantes águas subterrâneas regionais.

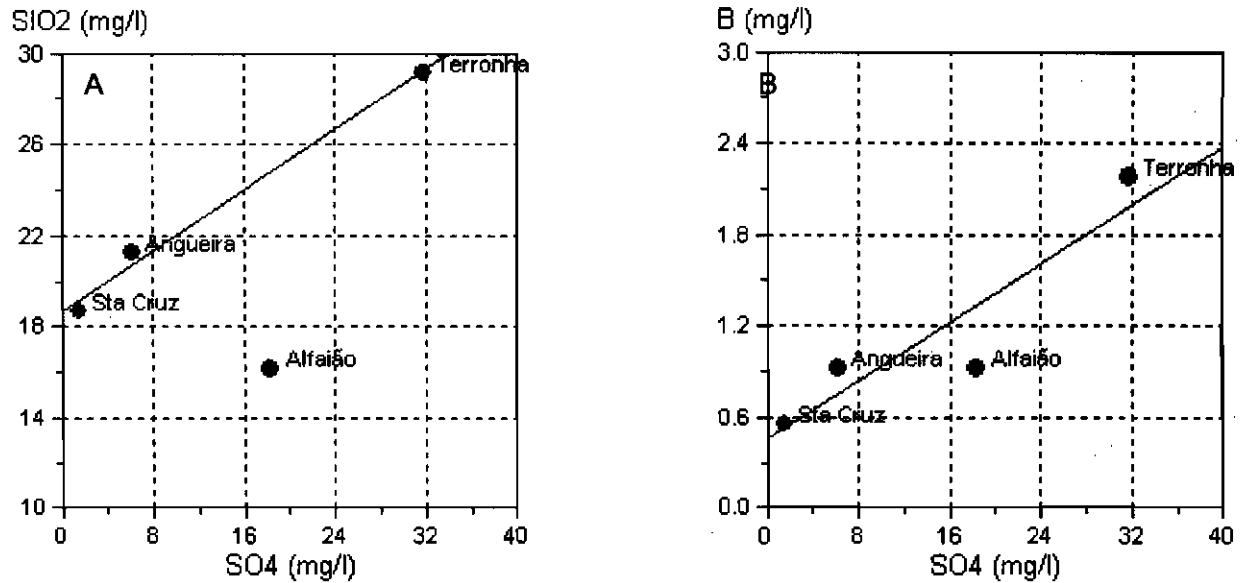


Figura 7 – Diagramas de dispersão dos teores de sílica em função dos teores de sulfato (A) e dos teores de boro em função dos teores de sulfato (B).

A concentração de silício nas águas subterrâneas está controlada pela solubilidade do quartzo ou outros polimorfos de sílica, estando assim relacionada com o pH e com a temperatura das soluções aquosas (Figura 8).

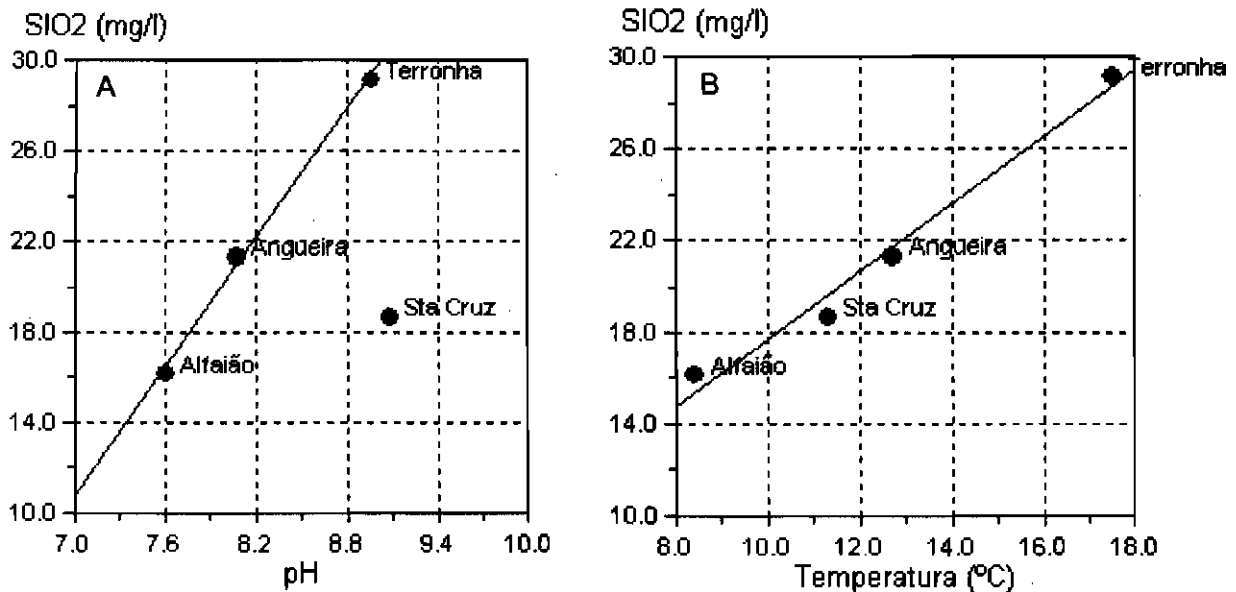


Figura 8 – Diagramas de dispersão dos teores de sílica em função do pH (A) e da temperatura (B) das águas em estudo.

O pH das águas minerais em estudo cai no domínio alcalino e, à exceção de Santa Cruz, mostra uma boa correlação positiva com os teores de sílica (Figura 8 A). Para o valor de pH da ocorrência de Santa Cruz, a concentração de sílica deveria ascender a cerca de 30 mg/L, o que não se verifica. Este empobrecimento em sílica deverá estar relacionado com a génese de minerais secundários, como a corite, ilite, caulinite e sepiolite, o que



justificaria também o baixo teor de magnésio, atendendo ao contexto geológico em que ocorre. O estudo do equilíbrio desta água em relação aos minerais referidos mostra um estado de sobressaturação, compatível com a sua precipitação. Não obstante, todas as águas em estudo encontram-se sobressaturadas em relação ao quartzo mas subsaturadas relativamente à sílica amorfa.

A correlação positiva que se estabelece entre os teores de sílica e a temperatura das águas (Figura 8 B) está de acordo com a dependência da solubilidade dos polimorfos de sílica relativamente à temperatura, verificando-se um aumento de aproximadamente 1,5 mg/L de SiO_2 por cada $^{\circ}\text{C}$ de incremento na temperatura.

4.2. Componente vestigiária

Em relação à componente vestigiária, particular destaque é dado aos seguintes elementos: boro, manganês, rubídio, estrôncio, céσιο e bário.

Como se referiu oportunamente, o boro entra na constituição de diversos minerais, quer como constituinte principal, quer substituindo outros elementos nas estruturas cristalinas. É o elemento da componente vestigiária que surge em maior concentração nas águas em estudo, atingindo um teor de 2,18 mg/l na ocorrência da Terronha, que pode ser justificado pelas características ácidas do substrato geológico, constituído por rochas graníticas. De salientar que nas restantes águas estudadas o boro surge em concentrações muito inferiores, abaixo de 1 mg/L.

Ao contrário do boro, o manganês surge com um teor muito baixo em Terronha, aparecendo especialmente concentrado na ocorrência de Alfaião. Este elemento não é um constituinte principal dos silicatos, mas pode substituir o ferro e o magnésio na estrutura de minerais como as granadas, as olivinas, as piroxenas, as anfíbolas e as micas. Desta forma, está essencialmente concentrado em rochas básicas e ultrabásicas, o que justifica os teores elevados registados na ocorrência de Alfaião e o baixo teor de Terronha (Figura 9 A).

Sendo um elemento litófilo, o rubídio encontra-se essencialmente concentrado na porção mais superficial da crosta terrestre, particularmente em rochas de estádios finais de evolução magmática. A semelhança do potássio, o rubídio tende a ser retido pelos minerais argilosos, daí resultando uma concentração baixa nas águas subterrâneas. O rubídio, o lítio e o céσιο constituem o grupo dos chamados metais alcalinos raros, os quais são usados para caracterizar águas com a mesma origem. A Figura 9 B mostra a relação existente entre os teores de rubídio e de céσιο nas águas em estudo, observando-se que as ocorrências de Alfaião e Santa Cruz formam um grupo provavelmente com a mesma filiação. Nestas ocorrências, a razão Rb/Cs é superior à unidade (1,9 e 1,2, respetivamente), verificando-se que nas águas de Angueira e Terronha tal razão é inferior à unidade (0,23 e 0,15, respetivamente). Em consequência, poderá também admitir-se para estas últimas ocorrências uma origem comum, embora em estádios evolutivos distintos.

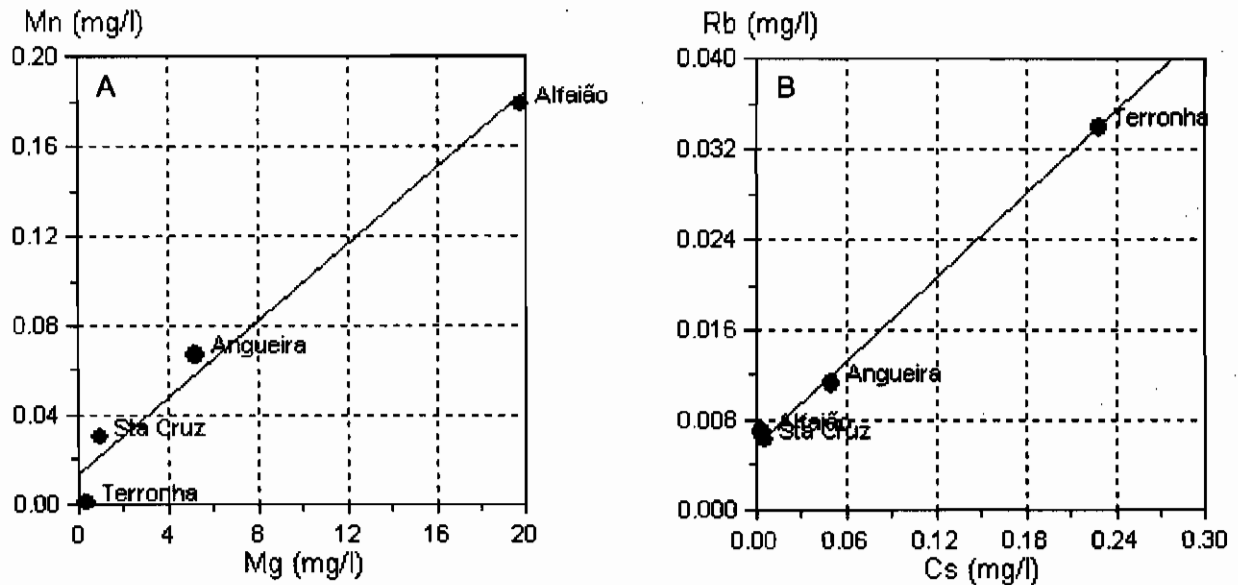


Figura 9 – Diagramas de dispersão dos teores de manganês em função dos teores de magnésio (A) e dos teores de rubídio em função dos teores de céσιο (B).

As propriedades químicas do estrôncio são semelhantes às do cálcio e às do bário, podendo portanto substituir parcialmente estes elementos em diversos minerais, nomeadamente silicatos como os feldspatos e as micas ou carbonatos, como a aragonite e a dolomite. Desta forma, é expectável a existência de uma correlação positiva entre estes elementos, como mostra a Figura 10 A em relação ao estrôncio e ao bário. A reta de regressão apresentada foi obtida sem os dados da ocorrência de Terronha, pois o teor de bário é muito baixo, próximo do limite de deteção do método analítico.

A concentração de bário nas águas naturais parece estar controlada pela solubilidade da barite ($BaSO_4$) e pela adsorção a óxidos e hidróxidos metálicos. De facto, como mostra a Figura 10 B, existe uma correlação positiva entre os teores de bário e os índices de saturação das águas em relação à barite, verificando-se que todas as águas se encontram subsaturadas, à exceção da ocorrência de Alfaião, que está próxima do equilíbrio. Esta água é a que apresenta, simultaneamente, teores mais elevados de bário e de sulfato.

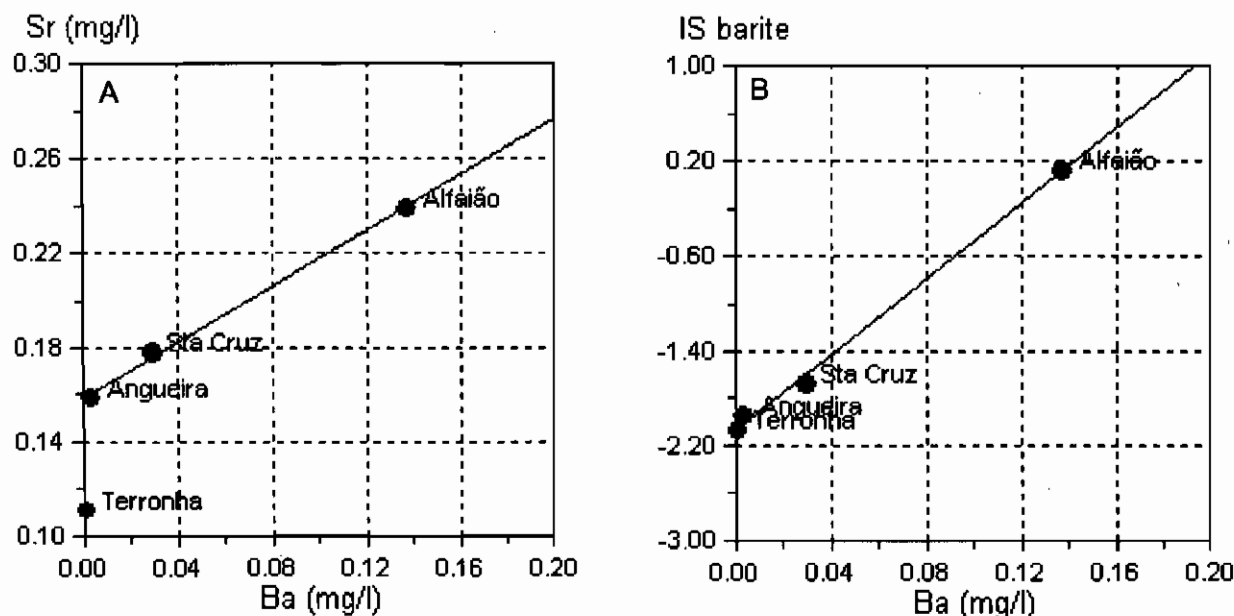


Figura 10– Diagramas de dispersão dos teores de estrôncio em função dos teores de bário (A) e dos valores dos índices de saturação em relação à barite em função dos teores de bário (B).

4.3. Isótopos estáveis

Os conteúdos isotópicos das diferentes ocorrências em estudo não diferem de modo significativo, embora as amostras de Alfaião e Angueira apresentem um certo enriquecimento em isótopos pesados. Tal enriquecimento não parece resultar do fracionamento isotópico associado à componente atmosférica do ciclo hidrológico, nomeadamente o decorrente de fatores geográficos como a altitude e a distância ao litoral. De facto, situando-se no extenso planalto transmontano, as diferentes ocorrências localizam-se a cotas relativamente próximas, variando entre os 700 m e os 800 m. Da mesma forma, o afastamento ao litoral é também semelhante e situa-se entre 180 km e 200 km. Além disso, a ocorrência de Santa Cruz é a mais próxima do litoral mas é também a mais empobrecida em isótopo pesado, o que contraria a tendência natural na evolução isotópica. Como tal, considera-se que as pequenas diferenças identificadas devem estar relacionadas com fenómenos de mistura dos fluidos profundos com águas subterrâneas de circulação mais superficial. De salientar que os teores isotópicos mais pesados referem-se a águas associadas a nascentes (Alfaião e Angueira), enquanto as águas mais leves são captadas em furos (Santa Cruz e Terronha).

De um modo geral, as amostras projetam-se sobre ou nas imediações da reta meteórica regional definida por Oliveira e Lima (2010), sendo portanto águas de origem meteórica (Figura 11 A). No entanto, os águas mostram-se empobrecidas em isótopos pesados em relação à precipitação atmosférica regional, sugerindo que a recarga ocorre em terrenos relativamente afastados dos pontos de emergência. Não obstante, reafirma-se que a variabilidade isotópica deve estar dependente do grau de mistura dos fluidos profundos com águas superficiais ou de circulação pouco profundo, como mostra o diagrama da Figura 11 B, que relaciona os teores isotópicos ($\delta^{18}O$) com o pH das amostras. A correlação negativa que se estabelece entre as duas variáveis indica que as águas mais enriquecidas em isótopo pesado possuem valores de pH inferiores. Ora, os fluidos profundos, particularmente os do tipo sulfúreo, possuem caracteristicamente pH no domínio alcalino, quase sempre com valores superiores a 8. Por sua vez, o fracionamento isotópico devido ao efeito de altitude conduz a uma depleção em isótopos pesados com o incremento altimétrico. Como tal, a água das áreas de recarga dos sistemas



hidrominerais é mais leve que as águas superficiais ou subterrâneas pouco profundas das zonas de emergência daqueles sistemas. Em consequência, a mistura de fluidos profundos com águas de circulação epidérmica traduz-se simultaneamente num enriquecimento em isótopos pesados e numa diminuição do pH. Assim, entre as ocorrências em estudo, Alfaião possui o maior grau de mistura com águas de circulação epidérmica, seguindo-se Angueira e Terronha. Por sua vez, Santa Cruz possui o fluido profundo mais genuíno, ou seja, menos degenerado durante o percurso ascendente. No entanto, esta ocorrência mostra um empobrecimento em isótopo pesado superior à tendência definida pelas restantes três, o que está relacionado com o fracionamento isotópico decorrente do efeito de altitude. De facto, os terrenos envolventes à emergência da Santa Cruz alcançam altitudes da ordem dos 1100 m, enquanto as áreas circundantes das restantes ocorrências atingem altitudes um pouco superiores a 800 m.

Considera-se, portanto, que a variabilidade isotópica entre os diferentes fluidos hidrominerais em estudo se deve essencialmente a fenómenos de mistura com águas superficiais ou subterrâneas de circulação local, a que se acrescenta o efeito de altitude que individualiza a água de Santa Cruz.

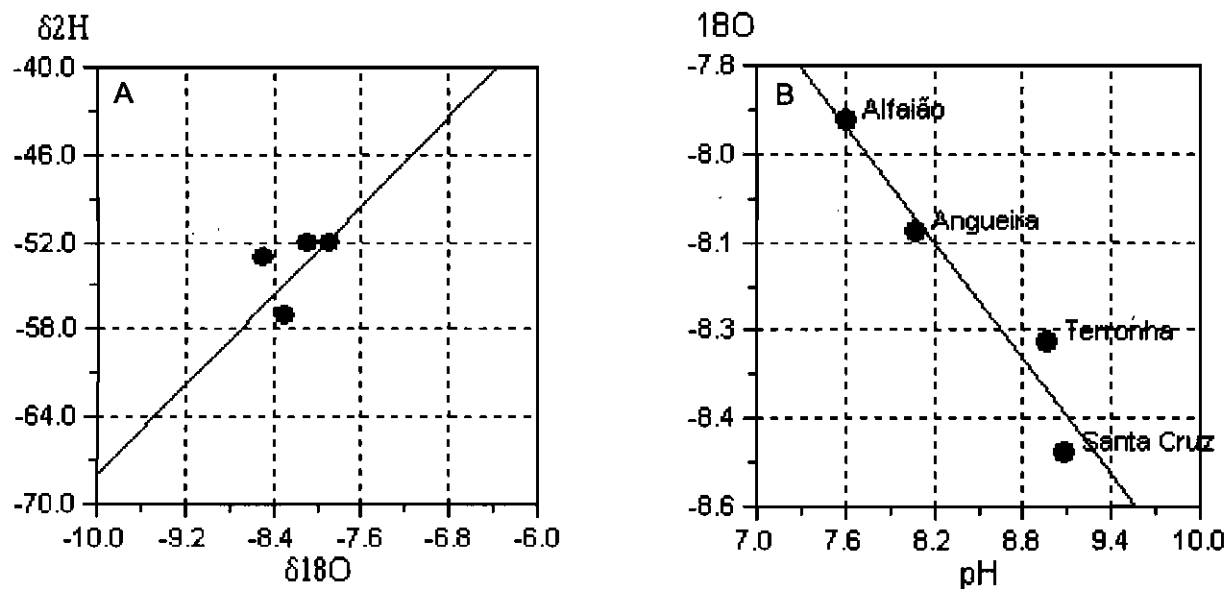


Figura 11 – (A) – Diagrama de dispersão dos teores $\delta^2\text{H}$ (‰ VSMOW) em função dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW). A linha representa a reta meteórica regional definida por Oliveira e Lima (2010); (B) – Diagrama de dispersão dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ em função dos valores de pH. A linha representa a reta de mínimos quadrados.

5. Conclusões

O principal objetivo do presente estudo prende-se com a caracterização físico-química de quatro ocorrências hidrominerais sulfúreas do Nordeste Transmontano (Santa Cruz, Alfaião, Terronha e Angueira), visando a conceptualização do seu funcionamento hidrogeológico. Nesta perspetiva, interessa também compreender as relações composicionais das águas em estudo no sentido de definir o âmbito dos respetivos circuitos hidráulicos e o grau de dependência ou independência dos mesmos. Para o efeito, as amostras de água foram submetidas a análises físico-químicas e isotópicas, as primeiras abrangendo as componentes maioritária e vestigial. As análises isotópicas recaíram sobre os isótopos estáveis de oxigénio ($\delta^{18}\text{O}$) e de hidrogénio ($\delta^2\text{H}$), ou seja, sobre



os elementos que compõem as próprias moléculas de água. A análise e a interpretação dos resultados permitem extrair as seguintes ilações:

1. as ocorrências em estudo enquadram-se no tipo hidromineral das águas sulfúreas, embora as formas reduzidas de enxofre estejam virtualmente ausentes em Alfaião;
2. a mineralização das águas está essencialmente relacionada com o processo de interação água-rocha e, em consequência, dependente da tipologia das formações geológicas enquadrantes;
3. as concentrações absolutas de alguns elementos estão controladas pela solubilidade de determinadas espécies minerais, como acontece com o cálcio e com o flúor, cujas concentrações estão limitadas pela solubilidade da calcite e da fluorite;
4. embora composicionalmente distintas, as quatro ocorrências hidrominerais estudadas apresentam semelhanças hidrogeoquímicas que permitem distribuí-las por dois grupos distintos: um formado por Santa Cruz e Alfaião e o outro constituído pelas ocorrências de Terronha e Angueira. Em cada um dos grupos, observa-se evolução hidrogeoquímica, provavelmente relacionada com diferentes graus de mistura entre os fluidos profundos e águas superficiais ou subterrâneas de circulação local;
5. independentemente da profundidade e do grau de mistura, os fluidos hidrominerais são de origem meteórica, mas os efeitos do fracionamento isotópico são pouco marcados, sobretudo devido à uniformidade das características geográficas da região onde se inserem;
6. a tipologia das captações parece ser determinante nos fenómenos de mistura, os quais são favorecidos nas nascentes naturais. Em consequência, a genuinidade dos fluidos profundos terá de ser garantida através da construção de captações profundas, dotadas de meios de isolamento adequados;
7. não obstante a proximidade e a filiação comum das águas em estudo, as mesmas apresentam singularidades composicionais que contribuem para a valorização dos recursos hidrominerais da região de Trás-os-Montes oriental, nomeadamente pela raridade regional deste tipo hidroquímico.

Agradecimentos

O presente trabalho está inserido nas atividades do Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos da Universidade do Minho, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia com fundos nacionais.

Referências

- Cabral, J. – *Estudos de Neotectónica em Trás-os-Montes Oriental*, Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Departamento de Geologia da Universidade de Lisboa, 124 pp, 1985.
- Hem, J. D. – *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. 3rd ed., U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263 pp, 1985.
- Krauskopf, K.; Bird, D. – *Introduction to Geochemistry*. 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 647 pp, 1995.
- Meireles, C. – *Notícia explicativa da folha 3-D (Espinhosela) da Carta Geológica de Portugal à Escala de 1/50 000*. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 63 pp, 2000.
- Meireles, C.; Ribeiro, M. L. - *Enquadramento geológico das unidades alóctones inferiores do Maciço de Bragança. VIII Semana de Geoquímica Resumo das Comunicações*, Lisboa, 1990.
- Nicholson, K. – *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. Springer-Verlag, Berlin, 263 pp, 1993.
- Oliveira, A.; Lima, A. S. – *Spatial variability in the stable isotopes of modern precipitation in the northwest of Iberia, Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46:1, 13-26, 2010.



11º SILUSBA
Zonas Costeiras 2013

11.º Congresso de Hidrografia e Zonas Costeiras, 11.º Encontro de Expressão Plástica, 11.º Congresso de Planeamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa
27 a 30 de Maio de 2013 - Maputo, Moçambique

- Pereira, E. – *Breve História Geológica do NE de Trás-os-Montes (Paisagem Protegida da Albufeira do Azibo e Maciço da Morais)*. Departamento de Geologia do INETI. São Mamede de Infesta, 10 pp, 2008.
- Ribeiro, A. - *Contribution à l'Étude Tectonique de Trás-os-Montes Oriental*. *Mémória Serviços Geológicos de Portugal*, Nº 24 (Nova Série), Lisboa, 168 pp, 1974.