

**Carvalho, M. R., J.V. Cruz, C. Almeida e M. O. Silva
(1990)**

**Hidrogéoquímica das águas dos granitos hercínicos das
Beiras**

Geolis, revista da Secção de Geologia Ec. e Aplicada, vol.
IV(1,2), p. 229-248.

HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DOS GRANITOS HERCÍNICOS DAS BEIRAS

M. R. Carvalho¹, J. V. Cruz², C- Almeida³, M. O. Silva³

RESUMO

Nos terrenos graníticos hercínicos das Beiras ocorrem, condicionadas por fracturação hercínica e tardi-hercínica, nascentes de águas hipo, meso e hipertermais de composição química distinta: (1) águas sulfúreas; (2) águas hipossalinas.

Foi utilizado um modelo de especiação e cálculo de equilíbrios termodinâmicos entre as soluções e as diversas fases sólidas, e Análise Factorial Modo-Q com o objectivo de facilitar a compreensão dos mecanismos químicos ocorridos durante a circulação da água.

As águas hipossalinas resultam de circulação pouco profunda e tempo de residência curto. Todavia, algumas apresentam equilíbrios característicos de um tempo intermédio de circulação, ou resultante da mistura com águas mais profundas. Distiguem-se duas linhas de evolução química em consequência de diferenças no quimismo da rocha dissolvida.

As águas sulfúreas são tipicamente de circulação profunda e tempo de residência elevado, distinguindo-se um conjunto de águas que circulam num sistema influenciado pela introdução de iões H^+ e espécies reduzidas, de outro com carácter de circulação profunda em sistema fechado.

Realizaram-se simulações de dissolução incongruente da albite em sistema aberto, sob condições variadas de temperatura, P_{CO_2} e índice de saturação inicial da água. A relação obtida entre o carbono inorgânico dissolvido e a P_{CO_2} inicial permitiu determinar a P_{CO_2} que condicionou os estados iniciais de dissolução das águas de circulação profunda. Os resultados obtidos confirmam as distinções encontradas nas águas sulfúreas, a maioria das quais circulam em sistema aberto a CO_2 , possivelmente acompanhado dos gases HCl e H_2S .

ABSTRACT

In this paper several thermomineral sources occurring in the hercynian granites of Beiras (Portugal) are studied. The sources can be classified in two main groups: waters of low temperature and mineralization and waters with moderately to high temperature, much more mineralized and characterized by the conspicuous presence of reduced species of sulphur.

The utilization of speciation models and factor analysis allowed an insight in the processes occurred during circulation of the water in the reservoirs.

By comparing the hydrogeochemical characteristics of the hypothermal water with the meso and hyperthermal ones leads to the conclusion that there is some enrichment in CO_2 , reduced forms of sulphur and Cl^- from deep origin.

¹ Departamento de Geociências da Universidade dos Açores

² Bolseiro do INIC

³ Departamento de Geologia da FCUL.

Centro de Geologia da Universidade de Lisboa (INIC).

INTRODUÇÃO

A composição química de uma água subterrânea é função da composição mineralógica do meio através do qual circula, estando essencialmente relacionada com as interações água/rocha verificadas durante o seu percurso. Estas interações são governadas pela tendência para o equilíbrio termodinâmico do sistema hidroquímico e pela cinética das reacções, resultando em dois processos fundamentais que controlam a química dos fluidos: a dissolução dos minerais da rocha em contacto com o fluido e a precipitação de minerais secundários.

Os equilíbrios químicos refletem também a combinação de outros efeitos como variações de temperatura, pressão, perda de vapor, introdução de gases no sistema, diluição e mistura com águas de diferente origem.

De modo a caracterizar as diferentes famílias de águas que ocorrem nos maciços graníticos das Beiras e

conhecer melhor a origem da sua mineralização procedeu-se ao estudo de 30 exsurgências com características físico-químicas distintas. Neste estudo foram utilizados modelos de especiação e cálculo de equilíbrios e análise estatística multivariada, com o objectivo de compreender melhor a evolução das águas ao longo do seu percurso e os factores mais importantes de cuja actuação resultam as fácies químicas observadas.

1 - ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

Nas Beiras ocorrem várias emergências termais e hipotermiais relacionadas com a fracturação dos granitos hercínicos (fig. 1).

Nesta região afloram granitoides geocronologicamente distintos e que intruem, segundo alinhamentos hercínicos, as formações metassedimentares dos Xistos das Beiras de idade câmbria, em parte precâmbria superior; os quartzitos e xistos

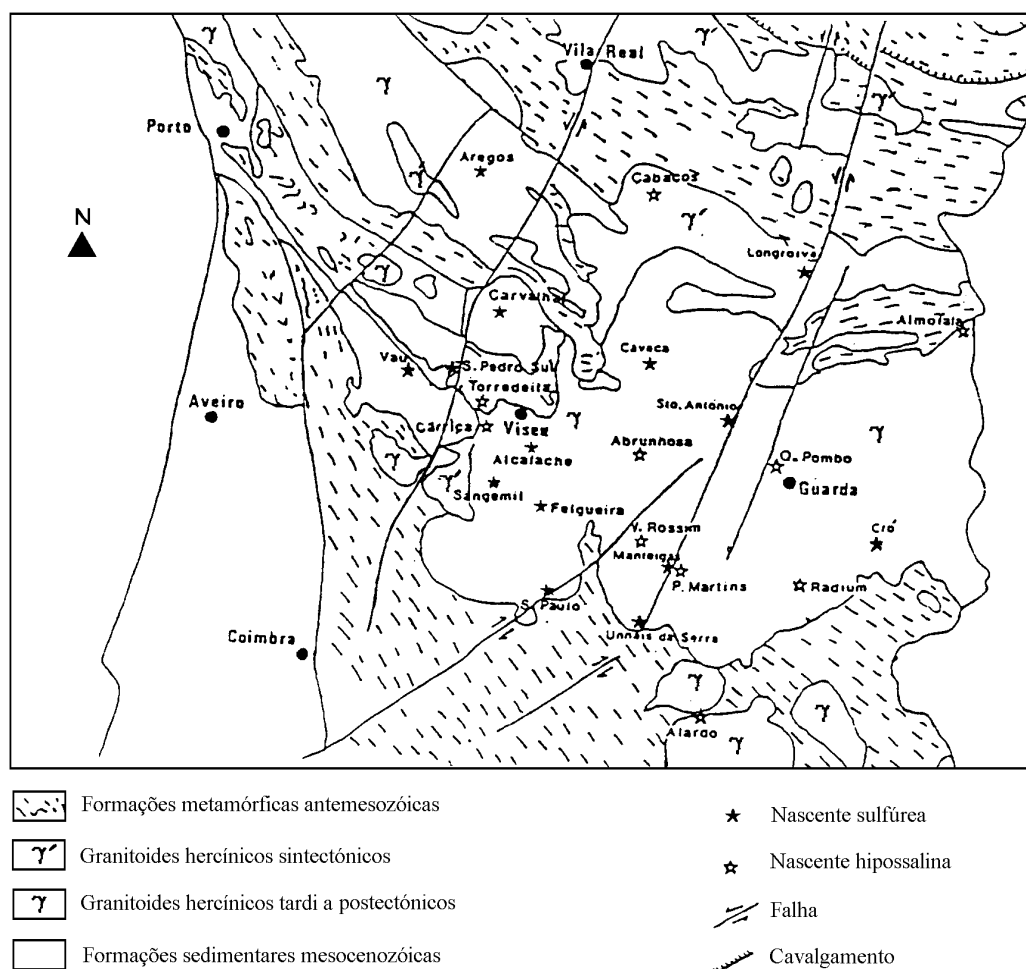


Fig. 1 – Enquadramento geológico das nascentes. (Adaptado de Noronha, 1983).

argilosos escuros do Ordovícico; e os conglomerados e xistos do Carbónico (Schermerhorn, 1980).

Os granitos, com base em aspectos estruturais e geoquímicos, foram agrupados em granitos "antigos" e granitos "jovens", de idade Carbónico médio (Vestefaliano) e Pérmico inferior (Autuniano), respectivamente (Schermerhorn, 1956).

Os primeiros caracterizam-se, geralmente, como tardi a postectónicos relativamente à fase vestefaliana, exibem uma foliação concordante com a 2ª fase de deformação hercínica e um quimismo com tendência alcalina (Oliveira *et al.*, 1980). São, em geral, rochas constituídas essencialmente por quartzo, feldspatos potássicos, plagioclase (essencialmente albite), moscovite e biotite. Como minerais acessórios turmalina, zircão, apatite, rútilo, esfena e silimanite (Oliveira *et al.*, 1982).

Os granitos "jovens", com menor grau de deformação do que os anteriores, pois apenas registaram os efeitos da última fase hercínica (Ferreira *et al.*, 1987), mostram texturas variadas e um quimismo de tendência calco-alcalina. Localmente formam duas séries graníticas distintas, embora, do ponto de vista genético-tectónico e químico-mineralógico pareçam entroncar num ramo único, dentro do orógeno hercínico: (1) granitos com megacristais de biotite-oligoclase; (2) granitos postectónicos em maciços circunscritos, geralmente biotíticos e frequentemente com megacristais (Ribeiro *et al.*, 1979). Quanto aos constituintes mineralógicos essenciais possuem quartzo, oligoclase, microclina, microclina-perthite, albite-oligoclase e biotite. Como elementos acessórios contam-se moscovite, apatite, zircão, turmalina, magnetite, ilmenite, pirite, fluorite (Teixeira *et al.*, 1961).

As rochas graníticas e os terrenos envolventes encontram-se afectados por acções tectónicas hercínicas e tardi-hercínicas que originaram metamorfismo, dobramento e fracturação. Esta última é registada pela presença de falhas largamente espalhadas em toda a área, de rumos gerais NNE-SSW e NE-SW, onde se encontram por vezes instalados filões pegmatíticos, aplito-pegmatíticos e hidrotermais de quartzo (Teixeira *et al.*, 1963).

A localização das nascentes está condicionada pela presença de condutas permeáveis resultantes desta tectónica de fractura, mas também pela superfície piezométrica e topográfica. Alguns destes acidentes foram reactivados no Quaternário, coincidindo a ocorrência das nascentes termais com a presença das falhas activas (Ribeiro *et al.*, 1981). Em alguns casos as nascentes situam-se sobre acidentes menores,

subordinados das grandes estruturas, activos ou inactivos. A escala local tendem a repetir-se situações de exurgência sobre nós de falhas (Portugal Ferreira *et al.*, 1984).

No norte do País os acidentes principais com reactivação no Quaternário correspondem desligamentos esquerdos de orientação NNE-SSV falha Verin-S. Pedro do Sul e falha Bragança- -Unhais da Serra. Com a orientação NE-S encontra-se a falha Seia-Lousã, com movimento inverso. O vale do rio Dão, entre Mangualde Santa Comba Dão, parece também condicionado por uma falha deste tipo.

2 - QUIMISMO DAS ÁGUAS

2.1 - Características físico-químicas gerais

As águas hipo, meso e hipertermais que circulam nos granitos hercínicos das Beiras podem classificar-se sob o termo geral de alcalino-sódica mas possuem características físico-químicas que permitem individualizar dois grupos perfeitamente distintos: (1) águas sulfúreas; (2) águas hipo-salinas.

(1) As águas sulfúreas, representadas neste estudo pelas amostras 1 a 19 (Quadro I), são bicarbonatadas sódicas (fig. 2). O termo sulfúreo foi inicialmente utilizado por C. Lepierre (1925; *in* Acciaiuoli, 1952) e, desde então, é correntemente utilizado na classificação química deste tipo de águas. A característica responsável por esta denominação reside na presença de fomas reduzidas de enxofre: H_2S° , HS^- , S^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Acciaiuoli, 1952; Almeida *et al.*, 1975; Portugal Ferreira *et al.*, 1984; Machado, 1988).

A estrutura química, para além de um carácter marcadamente redutor, tem como pontos fundamentais valores de pH entre 7.40 e 9.51 resíduo seco variando de 145.6 a 403.6 mg/l alcalinidade entre 48.5 e 206.0 mg/l. São, na sua maioria mesotermiais a hipertermais e o Na^+ é catião dominante; o anião mais representativo é bicarbonato, seguindo-se-lhe o cloreto, ou mesmo fluoreto. A sílica está sempre em concentração elevadas e a radioactividade vai de baixa a muito elevada (Quadro II).

(2) O termo geral de hipossalinas designa águas com valores de resíduo seco inferior a 200 mg, (Almeida *et al.*, 1975). Possuem todas temperaturas inferiores a 20°C. O pH varia entre 5.6 e 6.7, e a alcalinidade apresenta valores da ordem de 5.0 a 44.5 mg/l.

O Na^+ é o ião dominante sendo logo seguida pelo Ca^{2+} e nalguns casos pelo Mg^{2+} . A concentrações relativas dos aniões HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} apresenta-se sob dois aspectos distintos bem observáveis num diagrama de Piper (fig. 2): numas águas a relação entre estes aniões é traduzida por $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; noutras os teores relativos são sensivelmente idênticos, com $\text{HCO}_3^- \approx \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-}$.

Nº	NASCENTES	Ref. ANÁLISES UTILIZADAS
1	S. Pedro do Sul	MACHADO (1989)
2	Felgueira - Buvette	"
3	Felgueira - Poço	"
4	Felgueira - Nasc. Fria	"
5	Manteigas - Fonte Santa	"
6	Manteigas - Furo 1	"
7	Manteigas - Furo 2	"
8	Alcafache	"
9	Carvalhal	"
10	Cró	ALMEIDA et al. (1975)
11	Sangemil	MACHADO (1999)
12	Cavaca	"
13	Longroiva - Sulfúrea	ALMEIDA et al. (1975)
14	Santo António	"
15	Vau	"
16	Unhais da Serra - Cortiço	MACHADO (1989)
17	Unhais da Serra - Banho	"
18	Aregos	"
19	Caldas de S. Paulo	ALMEIDA et al. (1975)
20	Alardo	ACCIAIUOLI (1952)
21	Abrunhosa	"
22	Quinta do Pombo	ALMEIDA et al. (1975)
23	Vale Rossim	"
24	Fonte Paulo Martins	"
25	Radium - Curie I	ACCIAIUOLI (1952)
26	Radium - Curie II	"
27	Cabaços	ALMEIDA et al. (1975)
28	Carriça	"
29	Torredeita	"
30	Almofala	"

Quadro I - Nascentes estudadas e referências das análises físico-químicas utilizadas.

Verifica-se uma excepção relativa à água de Almofala em que o ião SO_4 se encontra em concentração superior ao Cl^- , de acordo com a seguinte ordem $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. O fluoreto está ausente ou em concentrações vestigiais.

A emanção de Rn nestas águas é baixa a elevada, chegando a valores de 36.06 nC/l na nascente de Radium-Curie I onde existem também sais de rádio em solução (Von Noorden, in Almeida *et al.*, 1975).

2.2 - Especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha

A composição química de águas que circulam em terrenos cristalinos resulta da interacção com diversos minerais. Neste caso, para além dos minerais primários constituintes das rochas há que acrescentar os de neoformação. Com o programa HIDSPEC (Carvalho e Almeida, 1989) foi possível realizar a especiação e o cálculo dos equilíbrios termodinâmicos entre a solução e diversas fases sólidas, facilitando o conhecimento dos mecanismos químicos ocorridos durante a circulação da água.

2.2.1 - Especiação

A quantidade de sólidos dissolvidos numa água é um dos parâmetros fundamentais na caracterização do seu quimismo. As águas estudadas apresentam valores muito variáveis de resíduo seco (RS) e uma forte correlação linear ($r = .94$; Quadro III) entre este e a alcalinidade (Alc), o que mostra que a mineralização da água se relaciona fundamentalmente com a dissolução de minerais promovida pela acção do ião H^+ resultante da dissociação do ácido carbónico. Num gráfico bidimensional, onde se projectaram valores de RS vs Alc (fig. 3), verifica-se a existência de três grupos de pontos, perfeitamente individualizados, dispostos ao longo de uma linha de inclinação positiva. O grupo mais próximo da origem está representado pelas águas hipossalinas; o intermédio pelas nascentes de Manteigas, Unhais-Banho e Almofala; e todas as restantes águas sulfúreas pertencem ao grupo mais extremo.

A relação encontrada para o RS e o pH não é significativa ($r = -.28$) mas, observando-se a projecção dos valores num gráfico bidimensional (fig. 4) verifica-se que, exceptuando as nascentes de Almofala e Unhais-Banho, nas águas hipossalinas a variação do pH com o RS parece aleatória, enquanto que nas sulfúreas o valor de correlação linear encontrado é de -0.7 .

A concentração em sílica total nestas águas é pouco dependente da temperatura ($r = .34$), contrariamente ao que seria de esperar, com base no extenso conjunto de dados de solubilidade existente para as diversas formas de sílica. Este facto pode indicar a ausência de reacções de reequilíbrio ao arrefecimento das águas profundas. Esta hipótese é confirmada por uma relação positiva entre o resíduo seco e a temperatura do reservatório. A temperatura foi calculada com a ajuda do geotermómetro de quartzo para entropia constante (Fournier, 1977), o qual parece ser bastante fiável na estimação da temperatura em profundidade, neste tipo de ambiente água/rocha.

A variação na concentração de sílica em função do pH da solução, apresenta então um factor de correlação linear igual a zero, em consequência da correlação positiva verificada até valores da ordem de 70 mg/l e de negativa para valores mais elevados (fig. 5).

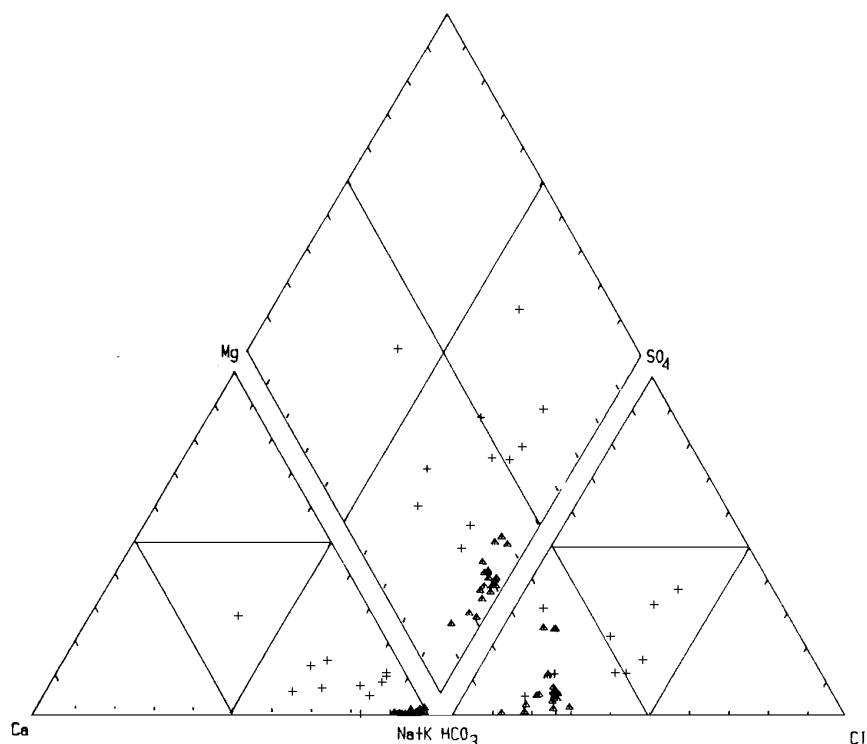


Fig. 2 – Diagrama de Piper. (+ = hipossalina; ▲ = sulfúrea).

A primeira relação deve-se à dissolução de minerais silicatados, da qual resulta sílica em solução e o aumento do pH. Por sua vez, a segunda parece relacionar-se com fenómenos de dissolução em sistema aberto a espécies que ponham H^+ em solução.

As águas alcalinas sódicas são as mais favoráveis à acumulação de F^- , aumentando o seu conteúdo com a mineralização (Krainov *et al.*, 1979).

Os teores de fluoreto para as águas sulfúreas são elevados, encontrando-se valores entre 8.7 e 24.4 mg/l; enquanto que as águas hipossalinas apresentam concentrações inferiores a 0.5 mg/l. A espécie mais representativa é o F^- seguido do complexo iónico MgF^+ . Verifica-se a ausência de correlação linear entre o F^- e Ca^{2+} . Todavia, alguns autores (Ellis *et al.*, 1964; 1967; Nordstrom *et al.*, 1977) defendem a ideia de que o teor em fluoreto nas águas é determinado pela solubilidade da fluorite (CaF_2), pelo que seria natural a existência de uma correlação positiva entre estes dois iões. A independência encontrada explica-se por fenómenos de complexação do cálcio e/ou troca iónica, que possibilitam o aumento da solubilidade da fluorite como resultado da diminuição do Ca^{2+} livre e da actividade do fluoreto.

A associação de águas com elevado conteúdo em sulfato e fluoreto tem sido registado por muitos autores no estudo de águas termais. Nas águas estudadas neste trabalho estes dois parâmetros são independentes sendo,

por outro lado, fortemente positiva a relação entre o fluoreto e a sulfuração total.

A presença do par redox SO_4^{2-}/H_2S^0 nas águas sulfúreas permitiu o cálculo do potencial redox da solução, com base no equilíbrio da reacção correspondente. Os valores obtidos encontram-se no Quadro IV e refletem o carácter redutor destas águas onde a espécie aquosa de enxofre reduzido mais comum é o ião HS^- , e a forma oxidada apresenta-se como SO_4^{2-} . Este anião tende a formar complexos com numerosos catiões, predominando a espécie $NaSO_4^-$.

A variação encontrada entre o Eh medido e o calculado pode dever-se às condições experimentais, temperatura a que é avaliado, e condições de equilíbrio eléctrodo/solução. Por este motivo, alguns autores (Barcelona *et al.*, 1989; Hem, 1985; Cherry *et al.*, 1979) consideram mais representativo os valores de Eh calculados a partir de pares redox determinados analiticamente.

As espécies de enxofre em ambiente termal granítico podem ser controladas pelo fornecimento de H_2S gasoso de origem profunda (Custódio *et al.*, 1983) e consequente oxidação, ou formado a partir da oxidação da pirite, em ambiente oxidante, e posterior redução do sulfato. A discrepância que se verifica entre os valores de Eh calculados, usando o par redox SO_4^{2-}/H_2S^0 , e os valores medidos, mostra que há um excesso das formas

Nº	Eh(cal.) mV	P _{CO2} (atm)	P _{H2S} (atm)	SO ₄ /Cl	Na/Ca	Na/Ca+Mg
1	-295	1.3E-3	3.1E-5	0.21	37.65	25.66
2	-312	5.6E-4	1.1E-5	0.14	18.73	18.18
3	-302	6.9E-4	1.1E-5	0.19	14.89	14.55
4	-282	1.4E-3	3.4E-5	0.21	14.82	14.45
5	-382	1.5E-5	1.4E-6	1.38	12.43	11.85
6	-358	4.2E-5	1.8E-6	1.80	11.28	10.80
7	-385	1.5E-5	1.3E-6	1.34	30.5	17.62
8	-319	6.2E-4	5.8E-6	0.04	22.23	21.48
9	-373	5.4E-5	5.8E-6	0.12	60.27	39.44
10	-303	8.3E-4	4.3E-5	0.22	18.66	16.67
11	-322	7.2E-4	5.4E-5	0.05	24.51	18.58
12	-306	8.8E-4	2.2E-5	0.03	11.77	11.47
13	-335	2.9E-4	2.0E-5	0.21	38.99	34.73
14	-274	2.2E-3	1.3E-4	0.06	68.47	22.90
15	-311	6.4E-4	3.5E-5	0.44	—	34.61
16	-331	2.0E-4	1.3E-5	0.17	13.23	12.83
17	-240	2.4E-3	8.6E-5	0.27	9.40	9.02
18	-346	1.9E-4	1.7E-5	0.47	39.26	36.62
19	-327	5.8E-4	4.1E-5	0.12	77.15	39.06
20	—	7.0E-3	—	0.72	1.74	1.32
21	—	1.6E-2	—	0.24	2.57	1.70
22	—	3.8E-3	—	0.44	5.84	3.46
23	—	1.6E-2	—	0.60	4.19	4.19
24	—	1.9E-3	—	—	10.04	3.28
25	—	3.1E-2	—	0.25	3.20	1.34
26	—	2.0E-2	—	0.22	2.39	1.21
27	—	1.6E-2	—	0.69	15.36	3.01
28	—	3.9E-2	—	0.30	14.15	3.15
29	—	1.0E-1	—	0.26	4.98	2.51
30	—	1.1E-2	—	3.07	0.98	0.42

Quadro IV - Valores de alguns parâmetros calculados pelo HIDSPEC.

reduzidas de enxofre o que sugere uma origem profunda para as mesmas. O facto do sistema não se ter ainda adaptado às condições impostas pelo fornecimento das referidas espécies pode-se justificar devido à cinética extremamente lenta das reacções redox relacionadas com as formas de enxofre.

Para as águas hipossalinas não foi possível calcular o Eh devido à ausência do doseamento de pares redox, no entanto, as suas características químicas revelam tratar-se de águas oxidantes.

A geoquímica do ferro está estreitamente ligada ao carácter oxidante ou redutor do meio; o ambiente de baixo pH e Eh previne a precipitação do ferro como hidróxidos insolúveis e pode ser produzido apenas por fluxo contínuo de espécies de origem anaeróbica (Bencini *et al.*, 1981). Constata-se que a quase totalidade do ferro dissolvido está presente como iões ferrosos, simples (Fe^{2+}) ou na forma de complexos FeOH^+ , FeHCO_3^+ (Criaud *et al.*, 1986), e FeCO_3^0 em águas de pH à volta de 9 (Turner *et al.*, 1981). Nas águas sulfúreas o ferro férrico apresenta-se sob a forma de complexo com o OH^- , formando FeOH^{2+} e com o Cl^- formando FeCl^+ . Estes complexos ferrosos e férricos têm um papel essencial no transporte do ferro em solução (Criaud *et al.*, 1986) sendo controlados pela variação do pH.

O cloreto dissolvido encontra-se mais comumente sob a forma de ião simples Cl^- e em complexo neutro com o ião sódio, NaCl^0 . A complexação do cloreto aumenta para as águas de pH mais elevado, em detrimento da espécie Cl^- . Verifica-se (fig. 6) que as águas sulfúreas possuem uma correlação negativa ($r=-.5$) entre este ião e o pH; enquanto que para as águas hipossalinas os valores parecem ser aleatórios. A relação negativa observada nas primeiras pode ser sinónimo de uma origem magmática profunda para o cloreto ou troca com o OH^- nos silicatos hidratados (Arnorsson *et al.*, 1983).

2.2.2 - Equilíbrios água/rocha

A mobilização dos elementos na fase líquida é controlada pelos equilíbrios mineral/solução e por acções externas que afectam esses equilíbrios.

Os resultados do HIDSPEC revelam que as águas em estudo estão em equilíbrio com alguns dos minerais, estando subsaturadas e sobressaturadas em relação a muitos outros (Quadro V), considerando água saturada em relação a uma determinada fase sólida quando o logaritmo decimal do seu índice de saturação varia entre -0.1 e +0.1.

Sendo as águas subterrâneas de origem meteórica a composição inicial será a da água da chuva e a composição final derivará das reacções com minerais e gases bem como da actuação de fenómenos modificadores. A composição química da água vai pois mudar continuamente a partir da água meteórica, a qual reage durante um tempo variável com a rocha.

a) Minerais de ferro

O equilíbrio com os minerais de ferro é bastante variável tendendo, no entanto, para a sobressaturação, principalmente nas águas sulfúreas. Esta sobressaturação deve resultar da grande solubilidade do ferro em soluções redutoras e da cinética de precipitação.

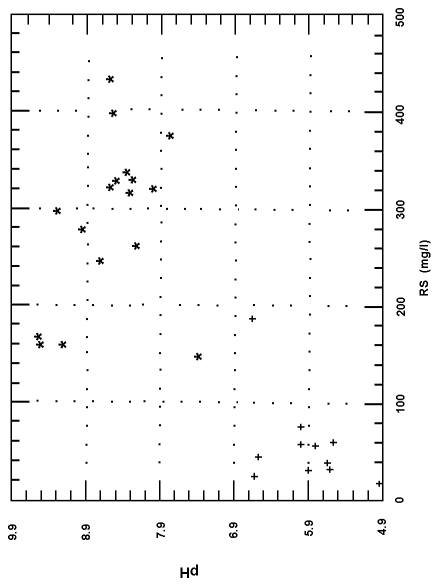


Fig. 4 – Relação entre o resíduo seco e o pH
(+ = hipossalina; * = sulfúrea)

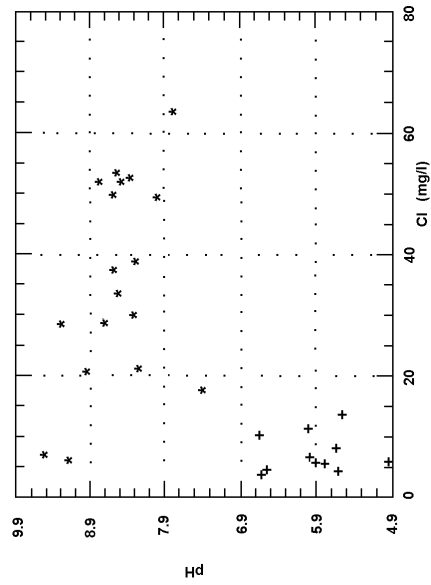


Fig. 6 – Relação entre o cloreto e o pH.
(+ = hipossalina; * = sulfúrea)

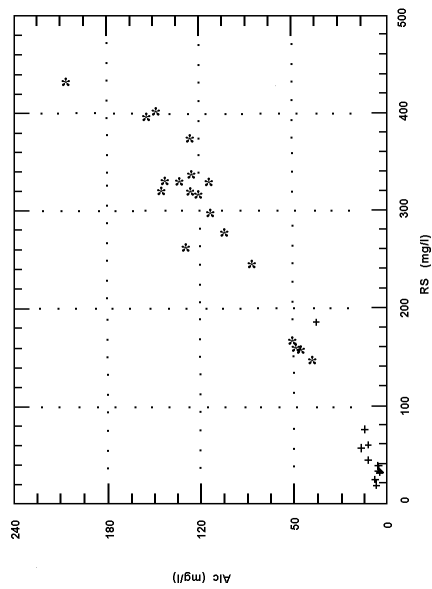


Fig. 3 – Relação entre o resíduo seco e a alcalinidade
(+ = hipossalina; * = sulfúrea)

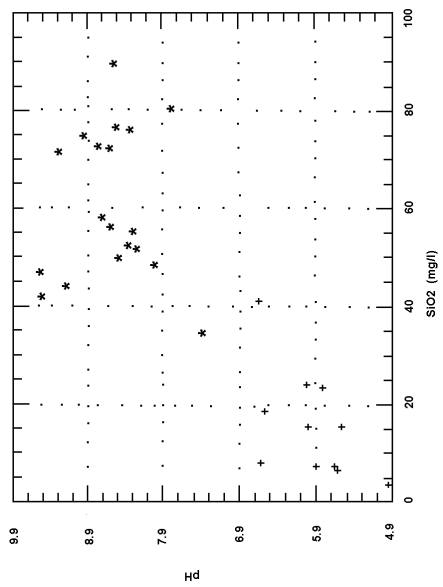


Fig. 5 – Relação entre a sílica e o pH.
(+ = hipossalina; * = sulfúrea)

As águas hipossalinas não possuem espécies em solução que permitam afirmar que estiveram em contacto com a pirite; as sulfúreas apresentam, na maioria dos casos, sobressaturação relativamente a este mineral, encontrando-se em equilíbrio apenas Felgueira-B e Poço, e Manteigas-FS; as águas de S. Pedro do Sul, Manteigas F1 e F2, Alcafache e Aregos estão subsaturadas neste mineral.

b) Carbonatos

Relativamente aos carbonatos os índices de saturação apresentam grandes variações, desde valores de subsaturação a sobressaturação, nas águas termais sulfúreas, enquanto as hipossalinas se encontram subsaturadas.

Segundo Arnorsson *et al.* (1983) e Custodio *et al.* (1983) águas termais que se encontram subsaturadas em calcite à temperatura de descarga, mas que ficam fortemente saturadas à temperatura do reservatório (Quadro VI), tiveram um forte arrefecimento por condução. Podem sofrer fenómenos deste tipo as águas de Felgueira-F, Cró, Cavaca, Vau e S. Paulo. Em contrapartida, águas saturadas, por vezes sobressaturadas em calcite, à temperatura da nascente, têm um arrefecimento por desgaseificação à superfície. Esta libertação gasosa poderá dar-se durante o percurso de ascensão, através de fracturas na rocha, não existindo ou sendo muito pequena na exurgência. Podem enquadrar-se neste caso as águas de S. Pedro do Sul, Carvalhal, Longroiva, Unhais-Cortiço, Aregos, Felgueiras Poço e Buvette, Alcafache e Sangemil.

As águas de Manteigas embora se encontrem sobressaturadas em calcite o seu arrefecimento deve ter-

se dado por condução. Carvalho (1989) realizou a especiação destas águas sobre análises de Almeida *et al.* (1975) e obteve valores de subsaturação à temperatura da nascente e saturação para o reservatório, indicando arrefecimento por condução.

Quase todas as águas se encontram subsaturadas em relação à dolomite, com excepção de S. Pedro do Sul que está em equilíbrio, e Sangemil e Manteigas-F2 que estão sobressaturadas.

c) Fluorite

A maior parte das águas termais estão sobressaturadas ou em equilíbrio com a fluorite (Aregos, Unhais-Banho). Só a nascente de S. Pedro do Sul e Manteigas F1 e F2 estão subsaturada para além de todas as hipossalinas. À temperatura do reservatório as águas apresentam-se em equilíbrio com este mineral (Felgueira, Alcafache, Cró, Cavaca e Unhais-Cortiço) ou subsaturadas. Este facto traduz dissolução em profundidade sem reequilíbrio total durante a ascensão do fluido.

Arnorsson *et al.* (1983) defendem que subsaturação da fluorite em profundidade nas águas termais de rochas félsicas é considerada como resultado da diminuição da actividade do cálcio à superfície, parcialmente por precipitação de calcite e parcialmente por formação de complexos com sulfato. Será este o caso das águas de Manteigas enquanto que a subsaturação de S. Pedro do Sul deve à elevada temperatura de exurgência e equilíbrio com a calcite.

Nordstrom *et al.* (1977) verificaram que na

	Temp	pH	Alc	RS	Sulf	Ca	Mg	Na	HCO3	SO4	Cl	F	SiO2
Temp	1												
pH	.22	1											
Alc	-.06	-.24	1										
RS	-.02	-.28	.94	1									
Sulf	.19	.13	.52	.59	1								
Ca	-.30	-.28	.09	-.02	-.46	1							
Mg	.09	-.17	.29	.43	.48	-.68	1						
Na	-.14	-.30	.95	.98	.53	-.02	.43	1					
HCO3	-.15	-.45	.96	.91	.34	.21	.29	.94	1				
SO4	.18	.24	-.22	-.08	.02	-.25	.09	-.08	-.22	1			
Cl	-.24	-.50	.77	.89	.33	.18	.36	.88	.85	-.11	1		
F	0	-.08	.78	.87	.66	-.32	.47	.87	.71	-.03	.69	1	
SiO2	.34	0	.59	.73	.84	-.47	.63	.64	.46	.08	.51	.79	1

Quadro III – Matriz de correlações entre variáveis

Nº	Albite	Aragonite	Calcédônia	Calcite	Crisótilo	Cristobali.	Diópsido	Dolomite	Epidoto	Fayalite	Fluorite	Goetite	Pirite	Quartzo	Sílica gel	Talco
1	●	○	●	★	●	●	●	★	●	●	○	●	○	●	○	●
2		○	●	★	○	●	○	○	●	★	●	●	★	●	○	○
3		○	●	★	○	●	○	○	●	○	●	●	★	●	○	○
4		○	●	○	○	●	○	○	●	○	●	○	●	●	★	○
5		●	●	●	●	●	●	○	●	●	★	●	★	●	○	●
6		●	★	●	●	★	●	○	●	●	○	●	○	●	○	●
7		★	★	●	●	★	●	●	●	●	○	●	○	●	○	●
8		●	●	●	○	●	●	○	●	●	●	●	○	●	○	●
9		★	●	★	●	●	●	○	●	●	●	●	●	●	★	●
10		○	●	○	○	●	○	○	●	○	●	○	●	●	★	○
11	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	●
12		○	●	●	○	●	○	○	●	○	●	○	●	●	★	○
13		★	●	★	○	●	●	○	●	●	●	●	●	●	★	●
14		○	●	○	○	●	○	○	●	○	●	○	●	●	●	○
15			●		○	●						●	●	●	○	●
16		★	●	★	○	●	○	○	●	●	●	●	●	●	★	●
17		○	●	○	○	●	○	○	●	○	★	○	●	●	○	○
18	●		●	●	●	●	●	○	●	●	★	●	○	●	○	●
19		○	●	○	○	●	○	○	●	●	●	●	●	●	★	●
20		○	○	○	○	○	○	○	●					●	○	○
21	●	○	★	○	○	●	○	○	●					●	○	○
22		○	●	○	○	●	○	○	●	○	○	●		●	○	○
23		○	★	○	○	★	○	○	●					●	○	○
24		○	★	○	○	★	○	○	●					●	○	○
25	●	○	●	○	○	●	○	○	●		○			●	○	○
26	●	○	●	○	○	●	○	○	●		○			●	○	○
27		○	○	○	○	○	○	○	●					●	○	○
28		○	★	○	○	★	○	○	●					●	○	○
29		○	○	○	○	○	○	○	●					●	○	○
30		○	●	○	○	●	○	○	●					○	★	○

Quadro V – Equilíbrio das águas relativamente às diversas fases sólidas.

(● sobressaturação; ★ saturação; ○ subsaturação)

Nº	T °C Reser.	IS Calcite	IS Fluorite	Nº	T °C Reser.	IS Calcite	IS Fluorite
1	116	●	○	11	125	●	○
2	99	●	★	12	102	●	★
3	102	●	★	13	115	●	○
4	99	●	★	14	125		○
5	80	●	○	15	115		
6	80	●	○	16	105	●	★
7	88	●	○	17	85	○	○
8	101	●	★	18	104	●	○
9	108	●	○	19	117	●	○
10	105	●	★				

Quadro VI – Equilíbrios da calcite e da fluorite à temperatura do reservatório.

maior parte das nascentes termais por eles estudadas, a sobressaturação em calcite está associada à sobressaturação em fluorite. Nestas águas isso não se passa, o que nos leva a pensar que o pH e o CO_2 dissolvido têm um papel fundamental no equilíbrio químico destas águas.

d) Sílica

Todas as águas se apresentam sobressaturadas em quartzo (com excepção de Torredeita), aumentando o índice de saturação com a diminuição da temperatura da exsurgência.

Knauss *et al.* (1987) defendem que a sílica presente nas águas subterrâneas é controlada essencialmente pela dissolução dos feldspatos e em menor quantidade pelo quartzo, o que explicaria a sobressaturação encontrada nas águas hipotermiais. Em compensação o índice de saturação relativo à calcedónia revela equilíbrio para as águas de Manteigas e subsaturação em Alardo, Cabaços e Torredeita, a sobressaturação em Quinta do Pombo, Radium I e II e Almofala.

O grau de saturação relativo à sílica gel é variável, desde soluções saturadas a soluções em equilíbrio. Apenas a água de Sto. António se apresenta sobressaturada.

Águas que circulam em rochas fêlsicas mostram habitualmente saturação nos minerais de sílica e feldspatos, ou subsaturação quando a profundidade de circulação ou o tempo de permanência no aquífero são pequenos. Os elevados índices observados devem-se nuns casos à intervenção de fenómenos externos ao sistema e noutros à cinética das reacções de reequilíbrio às novas condições impostas.

Pensamos poder afirmar que as águas sulfúreas são águas de circulação profunda e tempo de residência longo. Por outro lado as águas hipossalinas resultam da circulação pouco profunda ou tempo de residência curto. Todavia, algumas apresentam equilíbrios com as espécies de sílica, o que leva a colocá-las num termo intermédio de circulação, ou resultantes da mistura com águas mais profundas. Trata-se de Abruñosa, Quinta do Pombo, Radium I e II, Almofala e especialmente Unhais-Banho.

e) Aluminossilicatos

No processo de dissolução dos silicatos tem importância fundamental a agressividade das águas condicionada pelo CO_2 dissolvido.

Quando a água carregada de CO_2 e fracamente mineralizada entra em contacto com os aluminossilicatos da rocha, os catiões e a sílica são libertados, restando como produto de alteração um aluminossilicato residual em que a relação Al/SiO_2 é superior à representada no aluminossilicato inicial.

Devido à ausência do doseamento das espécies de alumínio na maior parte das águas estudadas projectaram-se as soluções em diagramas de campos de estabilidade de minerais, em função das actividades dos catiões Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e da temperatura da respectiva solução. Todavia, para não se sobrecarregar os gráficos apenas se projectaram os limites entre as diferentes fases sólidas relativos às temperaturas de exsurgência 10°C e 68°C.

No gráfico de estabilidade de silicatos de sódio (fig. 7a) as amostras de águas hipossalinas caem no domínio da caulinite, com excepção da água de Almofala que está em equilíbrio com a montmorilonite-Na. As águas sulfúreas encontram-se no campo da albite, exceptuando neste caso Unhais-Banho.

A mesma linha de evolução é encontrada no gráfico de estabilidade de silicatos de cálcio (fig. 7b). As águas hipossalinas encontram-se no domínio da caulinite, enquanto as águas sulfúreas estão no campo da montmorilonite-Ca, juntamente com a água de Almofala. Nestes equilíbrios a precipitação do cálcio sob a forma de calcite tem um papel fundamental na dissolução destes silicatos.

A projecção das análises num diagrama de estabilidade de minerais de potássio (fig. 7c) coloca as águas sulfúreas no campo da microclina, e as hipossalinas nos domínios da moscovite e caulinite. Relativamente aos minerais de magnésio as águas hipossalinas e parte das sulfúreas apresentam-se subsaturadas em relação ao crisótilo, exceptuando S. Pedro do Sul, Carvalhal, Vau, Aregos, Sangemil e Manteigas que se encontram sobressaturadas. A projecção das análises (fig. 7d) coloca todas as sulfúreas no campo de estabilidade do talco. A evolução química é aqui traduzida pela introdução de Mg^{2+} nas soluções, como resultado da hidrólise do talco, que tem sido apontado por alguns autores (Holm *et al.*, 1987) como um dos principais responsáveis pelo Mg^{2+} em soluções termais. Todavia, Arnorsson *et al.* (1983) acreditam que minerais como esmectites e clorite governam aparentemente a mobilidade de magnésio. A cinética de dissolução deste última mineral aponta-o também como um dos principais responsáveis por parte do K^+ em solução.

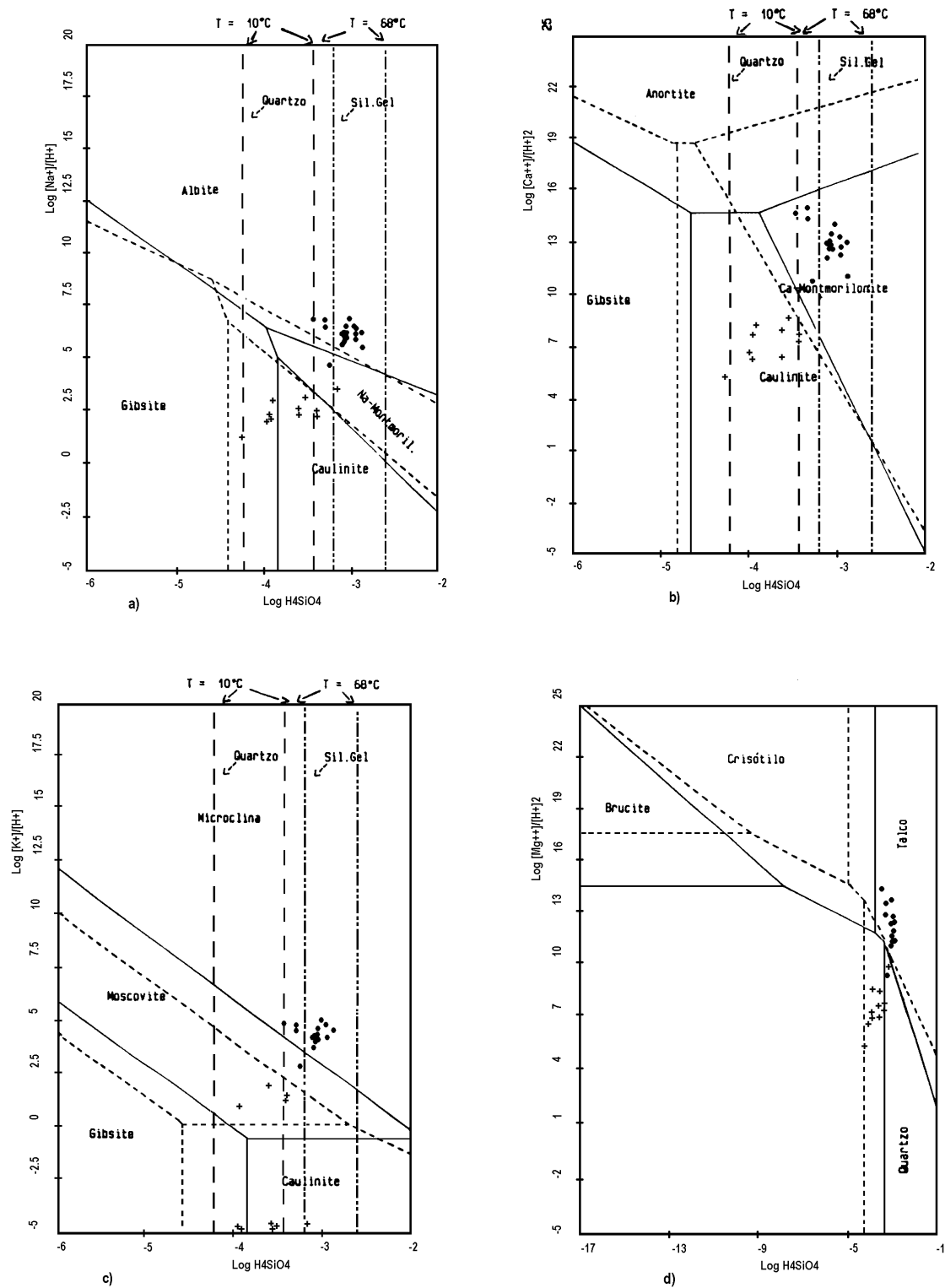


Fig. 7 – Gráficos de estabilidade de silicatos e aluminossilicatos.

(—) a 68°C e (---) a 10°C . (+ hipossalina; • sulfúrea)

3 - Aplicação da Análise Factorial Modo-Q às Características Físico-Químicas das Águas

Designa-se por Análise Factorial (A.F.) um conjunto de métodos de análise estatística multivariada que têm por objectivo investigar as relações entre variáveis, num espaço de indivíduos (A. F. Modo R) ou as relações entre indivíduos num espaço de variáveis (A. F. Modo Q). A aplicação da A. F. Modo R permite reduzir um número elevado de variáveis a um número pequeno de dimensões, ou factores, que explicam uma parte significativa da variância observada nas variáveis originais. Por seu lado a A. F. Modo Q permite identificar num conjunto, tipos extremos, ou origens, determinar a sua composição e calcular, para cada indivíduo, a proporção a atribuir a cada origem.

Na A. F. Modo-Q, a única usada neste trabalho, parte-se de uma matriz de coeficientes de semelhança entre indivíduos da qual resulta, após uma sucessão de operações, a matriz dos factores. Cada factor pode ser entendido como representativo de um membro extremo do conjunto de indivíduos. Os coeficiente de semelhança que foram usados foram os coeficientes C- θ , sendo o coeficiente C- θ o coseno do ângulo formado por dois vectores representando os indivíduos no espaço multidimensional das variáveis.

Cada factor é uma combinação linear de todos os indivíduos onde cada um intervém com um peso variável ("loading").

Os factores podem ser rodados para posições tais que, a variância dos "loadings" dos indivíduos, é maximizada.

Nos pontos extremos os "loadings" podem, ser considerados como representantes de membros finais idealizados, a partir do conjunto de indivíduos, e estes podem ser considerados como "misturas" destes membros finais.

Informações mais pormenorizadas sobre as bases teóricas e operativas deste método de A. F. podem ser obtidos em numerosos trabalhos destacando-se os de Davis (1973), Klován (1975), Jöreskog *et al.* (1976). A aplicação das técnicas da A. F. à investigação hidroquímica é documentada em diversos trabalhos, sendo de destacar Benavente *et al.* (1981), Almeida (1985), Candela & Pawlowsky (1987), Marques da Silva (1990), etc.

3.1 - Aplicação da A.F. Modo-Q a todas as águas

Devido à natureza dinâmica dos sistemas hidrogeológicos, a composição das águas num

determinado estado pode reflectir a transição entre dois, ou mais, membros finais do processo. Por isso, a aplicação da A. F. Modo-Q pode ser realizada com êxito no estudo das características químicas de águas naturais se considerarmos que os factores resultantes são representativos de tipos de água cuja composição é o mais distinta possível, e cuja mistura tornaria real a composição observada nas amostras.

Para a interpretação da dispersão das características físico-químicas das águas em estudo, escolheram-se as variáveis mais importantes de entre parâmetros, espécies dissolvidas, e índices de saturação das águas relativamente a algumas fases sólidas.

Os programas de microcomputador utilizados foram adaptados de Davis (1973) por Carlos Almeida e Teresa Palácios do Depto. de Geologia da F.C.U.L.

A partir dos resultados obtidos verifica-se que as águas sulfúreas definem um grupo de pontos junto do factor I, tendo como representante extremo a amostra nº 17 (Unhais - Banho). As águas hipossalinas dispersam-se em direcção ao factor II e factor III, tendo como representantes extremos as águas nº 29 (Torredeita) e nº 23 (Vale Rossim), respectivamente.

Para melhor localizar as amostras nos campos dos factores, executou-se a sua rotação oblíqua, em função das amostras mais dissemelhantes (Imbrie, 1963). A projecção dos valores ("loadings") assim obtidos (fig. 8), permite uma melhor distinção das amostras relativamente às características químicas consideradas.

As águas sulfúreas, representadas junto ao extremo do factor I, constituem um grupo bastante homogéneo, com excepção da amostra 15 (Vau) que se distingue ligeiramente. Este factor parece estar directamente relacionado com o resíduo seco da solução, a alcalinidade, pH e concentração das espécies reduzidas de enxofre.

As águas hipossalinas dividem-se em dois subgrupos, com excepção de Almofala (nº 30) que se encontra numa posição intermédia entre estas e as águas sulfúreas:

(1) constituído pelas águas de Alardo, Abrunhosa, Quinta do Pombo, Radium-Curie I e Curie II (amostras nos. 20, 21, 22, 25 e 26, respectivamente) que definem uma tendência evolutiva no sentido de aproximação do factor II. Este factor parece estar directamente relacionado com a razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ e inversamente com a temperatura, resíduo seco e teor em sílica;

(2) constituído pelas nascentes de Vale Rossim, Paulo Martins, Cabaços, Carriça e Torredeita (amostras nos. 23, 24, 27, 28 e 29, respectivamente), encontrando-se mais próximo do extremo do factor III. Desta forma relaciona-se directamente com a razão $\text{Na}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$

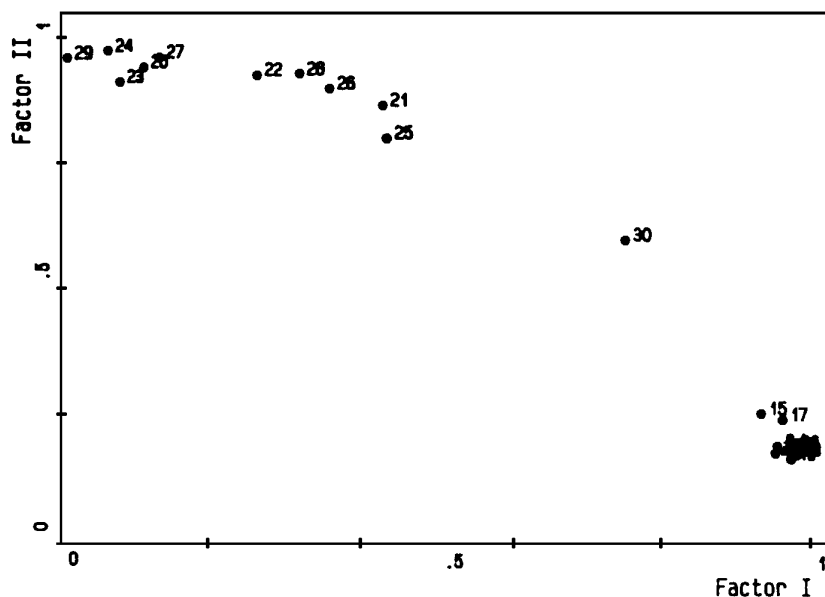


Fig. 8 – Projecção das águas num plano factorial FI/FII

e inversamente com o ferro, apresentando «scores» máximos para os índices de saturação da siderite e do talco.

Com base nesta interpretação pode-se esboçar um modelo de evolução hidroquímica das águas.

A água meteórica infiltra-se através do solo onde a pressão parcial do CO_2 existente é um dos factores primários condicionantes da hidroquímica. Após a infiltração, a hidrólise dos silicatos e aluminossilicatos primários e secundários põe em solução componentes iónicos através da troca dos catiões por H^+ , resultando uma solução cada vez mais mineralizada, com pH, Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e sílica mais elevados.

Se o tempo de contacto com a rocha for curto a mineralização é baixa, o mesmo acontecendo com o seu pH. As águas de Torredeita e Alardo são representantes dos primeiros passos destes processos de hidrólise apresentando, por este motivo, subsaturação relativa à maioria dos minerais e P_{CO_2} quase idêntica à do solo. Se estas águas continuassem em contacto com a rocha teriam uma evolução que poderia ser representada pelas composições químicas de Quinta do Pombo ---> Abrunhosa ---> Radium I e II, atingindo o membro representado por Almofala.

Devido à presença de menores concentrações relativas de cálcio, magnésio e ferro, e menores de sódio, na água de Torredeita, a sua evolução seguirá a sequência de composições de Vale Rossim ---> Paulo Martins ---> Cabaços ---> Carriça, atingindo também a composição de Almofala.

3.2 - Aplicação da A.F. Modo-Q às águas sulfúreas

A aplicação da A. F. modo-Q a todas as águas permitiu pôr em evidência os dois grupos distintos de águas sulfúreas e águas hipossalinas, e neste último distinguir duas linhas de evolução química diferentes. No entanto, o mesmo já não foi possível relativamente ao grupo das águas sulfúreas, muito provavelmente devido à maior homogeneidade das suas características. No sentido de tentar encontrar algumas diferenças neste quimismo aparentemente homogêneo, aplicou-se a A.F. modo-Q apenas às águas sulfúreas.

A projecção dos «loadings» indicou como composições extremas as amostras nº 19 (Caldas de S. Paulo) para o factor I, nº 7 (Manteigas-F2) para o factor II e o nº 15 (Vau) para o factor III.

Os factores foram rodados em função destes extremos representando (fig. 9) dois subgrupos distintos, relacionados com os factores I e II, e ainda a amostra 15 (Vau) com características semelhantes às do factor III.

O grupo de águas que mais se relaciona com o factor II é constituído pelas amostras 5, 6 e 7, correspondentes às águas de Manteigas, e pela amostra 18 de Aregos. Este factor parece estar dependente da concentração do ião sulfato, relacionando-se inversamente com o resíduo seco e com os teores em HCO_3^- e Na^+ .

As restantes águas, com excepção da nascente de Vau, relacionam-se mais com as características definidas

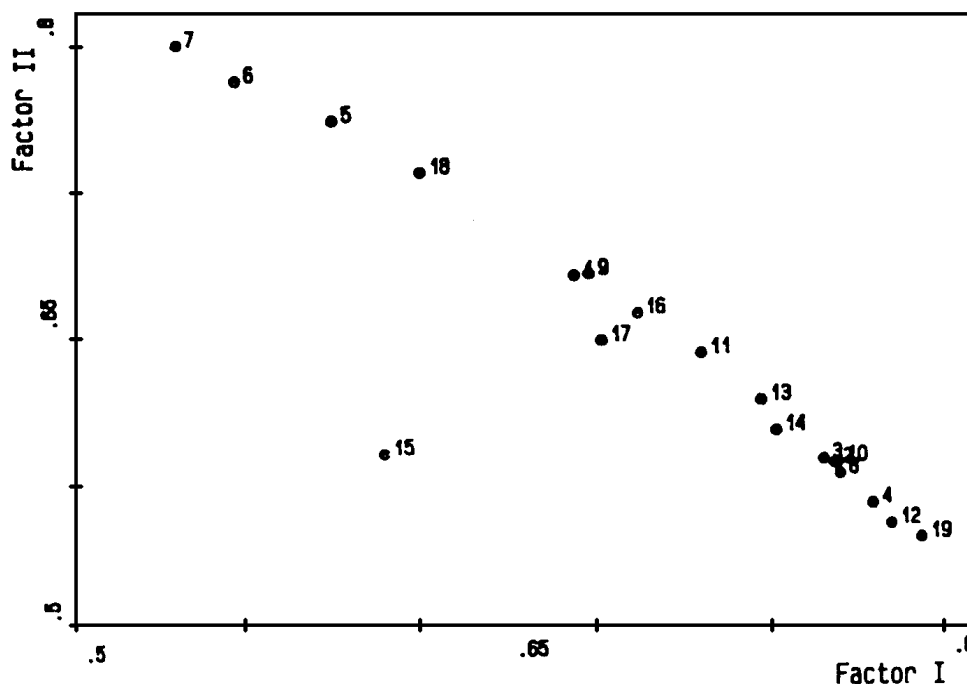


Fig. 9 – Projecção das águas sulfúreas num plano factorial FI/FII.

pelo factor I que correspondem directamente ao resíduo seco, alcalinidade e espécies reduzidas de enxofre.

O factor III varia directamente com o resíduo seco, bicarbonato e inversamente com os teores de Ca^{2+} .

Um esboço hidroquímico destas águas passa pelo estabelecimento de uma circulação em profundidade num sistema aberto a CO_2 e espécies reduzidas para as águas relacionadas com o factor I; e uma circulação em profundidade num sistema fechado, com o factor II.

No primeiro caso a introdução de CO_2 na água promove o aumento da sua agressividade da qual resultam maiores quantidades de aniões e catiões em solução, para além do aumento do HCO_3^- . Condições anaeróbicas permitem, por outro lado, a presença de espécies reduzidas em solução, traduzida por relações elevadas de $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$.

Em sistema fechado o equilíbrio termodinâmico com os aluminossilicatos leva a que o pH das soluções seja elevado, em consequência da hidrólise inicial, e o total de sólidos dissolvidos, baixo.

A nascente de Vau distingue-se essencialmente pela ausência total de Ca^{2+} em solução. Este facto pode ser sinónimo da presença de fenómenos de troca iónica do Ca^{2+} por Na^+ ou, mais presumivelmente, fenómenos de reequilíbrio às condições impostas durante a ascensão da água. Este reequilíbrio deve traduzir-se por precipitação

de calcite em consequência do aumento de pH da solução, por perda de CO_2 dissolvido.

4 - Simulação de Dissolução de Albite em Sistema Aberto a CO_2

A variável mestra que permite discriminar a águas cujo CO_2 e espécies derivadas provêm exclusivamente da atmosfera e do solo, das que têm enriquecimento de origem profunda, é o carbono inorgânico dissolvido (CID). Isto porque o CID é uma variável conservativa, em sistema fechado enquanto que o CO_2 e espécies derivadas variam de concentração em função do pH. O CID é definido pela soma:

$$\text{CID} = m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} \quad \text{representando a}$$

última parcela a soma do CO_2 dissolvido com o ácido carbónico.

Com o objectivo de investigar qual o CID compatível com os processos de dissolução de CO_2 no solo, a uma pressão plausível, e de dissolução incongruente de albite em sistema aberto realizaram-se simulações (dissolução de albite e precipitação de caulinite), sob condições variada de temperatura, P_{CO_2} e índice de saturação inicial da água.

Para as simulações utilizou-se o programa MISOLEQ (Almeida, C. e C. Silva, 1990) o qual fornece informações acerca da composição da fase aquosa

durante o estabelecimento dos equilíbrios termodinâmicos, para um determinado conjunto de condições iniciais e de reacções hipotéticas. Baseando-se no balanço de massas permite determinar a quantidade de massa de minerais que devem ter dissolvido ou precipitado para originar as mudanças observadas na química da água.

As reacções de equilíbrio relacionadas com a dissolução dos feldspatos são influenciadas por numerosos factores entre os quais a temperatura, a actividade do ião H^+ da solução e a presença de outros iões, incluindo iões complexos. Realizaram-se, por esse motivo, quatro simulações em sistema aberto, com a P_{CO_2} variando entre $10^{-2.5}$ atm e $10^{-1.5}$ atm (valores que cremos razoáveis para o solo na área de infiltração) e cujas condições iniciais impostas foram as seguintes:

1ª simulação - temperatura da solução a 10 °C e índice de saturação inicial (IS), relativo à albite, de 10^{-7}

2ª simulação - temperatura a 10 °C e IS (albite) de 10^{-6}

3ª simulação - temperatura a 15 °C e IS (albite) de 10^{-7}

4ª simulação - temperatura a 15 °C e IS (albite) de 10^{-6} .

A escolha destas condições iniciais baseou-se na observação da composição físico-química das águas menos mineralizadas, resultantes da circulação pouco profunda de água meteórica infiltrada.

Obtivemos, deste modo, a quantificação do carbono inorgânico dissolvido (CID), a cada passo das simulações, para um determinado valor de P_{CO_2} . A relação CID e P_{CO_2} inicial permitirá determinar a P_{CO_2} que condicionou os estádios iniciais de dissolução das águas de circulação profunda.

Na hipótese de estarmos perante um sistema fechado em relação ao carbono (pois não é crível a dissolução em profundidade de carbonatos), as referidas condições iniciais imprimiriam à composição das águas uma marca característica.

Os resultados das simulações (Quadro VII) permitiram obter uma relação entre a P_{CO_2} e o CID do tipo:

$$CID = a_0 + a_1 \log P_{CO_2} + a_2 (\log P_{CO_2})^2 + a_3 (\log P_{CO_2})^3$$

onde a_0 , a_1 , a_2 e a_3 têm para cada simulação os seguintes valores:

1ª simulação:

$$a_0 = 20.08738; a_1 = 22.61879;$$

$$a_2 = 8.927210; a_3 = 1.210141$$

2ª simulação:

$$a_0 = 20.31436; a_1 = 22.60488;$$

$$a_2 = 8.864711; a_3 = 1.196312$$

3ª simulação:

$$a_0 = 17.18231; a_1 = 19.23989;$$

$$a_2 = 7.574188; a_3 = 1.025217$$

4ª simulação:

$$a_0 = 17.55248; a_1 = 19.44756;$$

$$a_2 = 7.623453; a_3 = 1.029818$$

A partir daquela relação é possível obter a pressão de CO_2 correspondente a cada valor de CID observado.

A P_{CO_2} das nascentes hipossalinas com circulação pouco profunda variam entre 10^{-2} atm (Fonte de Paulo Martins) e $10^{-1.9}$ atm (Abrunhosa). Estes valores situam-se dentro da gama dos habituais para as condições pedológicas e climáticas da região. Dentro deste grupo há no entanto a assinalar as águas de Carriça, Torredeita e Almofala, que possuem valores de P_{CO_2} muito elevados para as suas características químicas. Estes valores poderão resultar da excessiva concentração de matéria orgânica no solo da área de infiltração. No entanto, este facto deve ser objecto de um estudo mais pormenorizado sob as condições de infiltração e circulação destas águas.

Águas que circulem em sistema aberto a CO_2 e que posteriormente se infiltrem até grandes profundidades devem apresentar um valor de CID correspondente a uma P_{CO_2} ao redor de 10^{-2} atm. Verifica-se, todavia, que todas as águas sulfúreas possuem um valor de P_{CO_2} , em equilíbrio com o CID determinado, superior a $10^{-1.7}$, excepto as águas de Manteigas que estão a uma P_{CO_2} inferior a 10^{-2} e Unhais-Banho que se trata de um água de mistura. Pensamos, deste modo, poder afirmar que pelo menos as águas sulfúreas com valores de CID superior a 1.6 mmol/l revelam indícios de circulação em sistema aberto a CO_2 de origem profunda.

A análise detalhada dos valores de $\log P_{CO_2}$ obtidos realçou uma relação entre este parâmetro e as concentrações de cloreto nas águas. A projecção logarítmica dos valores de P_{CO_2} vs Cl⁻ (Fig. 10) mostra uma nítida correlação linear.

Esta relação parece mostrar que a contribuição de CO_2 de origem magmática é também acompanhada de HCl.

Nac.	CID (epm)	Log PCO ₂ (atm)			
		sim. 1	sim. 2	sim. 3	sim. 4
1	2.077	-1.52	-1.56	-1.45	-1.49
2	2.515	-1.42	-1.45	-1.34	-1.38
3	2.528	-1.41	-1.45	-1.34	-1.38
4	2.489	-1.42	-1.46	-1.35	-1.39
5	0.670	-2.18	-2.29	-2.12	-2.24
6	0.720	-2.13	-2.23	-2.07	-2.18
7	0.672	-2.17	-2.29	-2.11	-2.23
8	2.801	-1.36	-1.39	-1.28	-1.32
9	1.614	-1.66	-1.70	-1.59	-1.64
10	2.605	-1.40	-1.43	-1.32	-1.36
11	2.670	-1.38	-1.42	-1.31	-1.35
12	2.460	-1.43	-1.47	-1.36	-1.40
13	2.791	-1.36	-1.39	-1.28	-1.32
14	2.619	-1.40	-1.43	-1.32	-1.36
15	2.148	-1.50	-1.54	-1.43	-1.48
16	1.648	-1.65	-1.69	-1.58	-1.63
17	0.966	-1.94	-2.02	-1.88	-1.96
18	1.781	-1.60	-1.65	-1.54	-1.58
19	3.982	-1.16	-1.19	-1.07	-1.10
20	0.430	-2.50	-2.61	-2.45	-2.59
21	1.179	-1.83	-1.89	-1.77	-1.83
22	0.432	-2.51	-2.62	-2.46	-2.60
23	0.947	-1.95	-2.03	-1.89	-1.97
24	0.267	-2.71	-2.79	-2.71	-2.79
25	0.679	-2.17	-2.28	-2.11	-2.22
26	0.345	-2.62	-2.71	-2.59	-2.71
27	0.750	-2.10	-2.20	-2.04	-2.14
28	2.071	-1.52	-1.56	-1.45	-1.50
29	4.571	-1.08	-1.10	-0.99	-1.02
30	2.241	-1.48	-1.52	-1.41	-1.45

Quadro VII – Valores de P_{CO2} em função do CID.

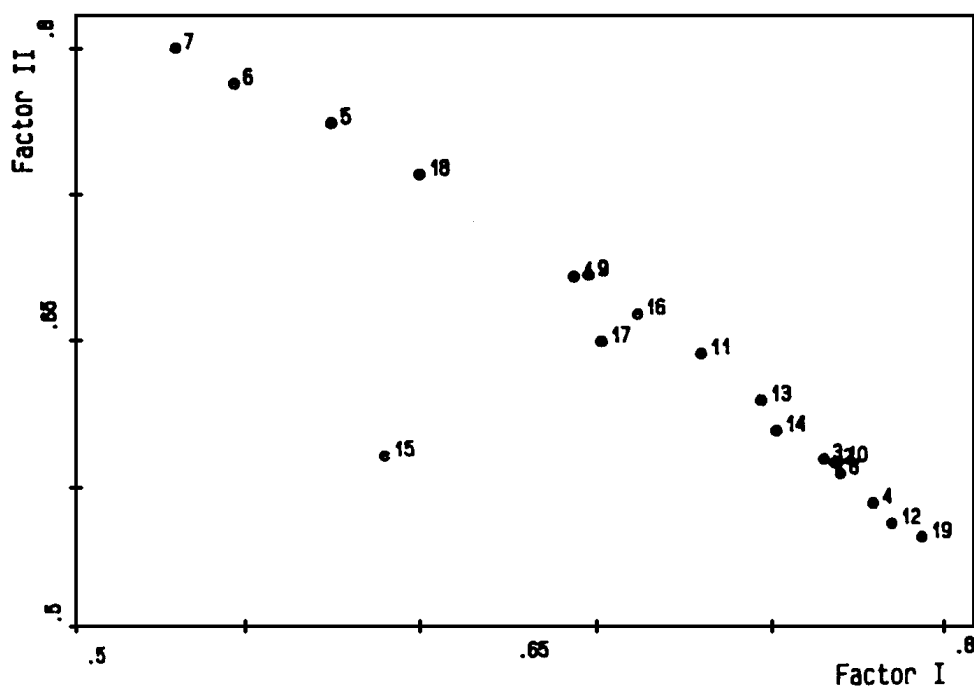


Fig. 10 – Relação entre o log P_{CO_2} estimado em função do CID e log Cl^- dissolvido nas águas sulfúreas.

CONCLUSÕES

As águas termominerais relacionadas com os granitos hercínicos das Beiras enquadram-se em dois grupos muito distintos:

- águas hipotermiais, com mineralização fraca, temperatura inferior a 20 °C, apresentando características típicas de água com tempo de permanência curto e circulação pouco profunda;
- águas meso e hipertermais, sulfúreas, de mineralização média a elevada, redutoras, típicas de circulação profunda e tempo de residência elevado.

A comparação do quimismo destes dois grupos permite concluir que as águas sofreram uma evolução hidrogeoquímica distinta. As diferentes características resultam não apenas de maior tempo de permanência e de aquecimento mas também de processos resultantes da entrada, no sistema, de dióxido de carbono, sulfureto de hidrogénio e ácido clorídrico de origem profunda.

A entrada das referidas espécies permite, por seu lado, maior alteração da rocha, com aumento significativo do sódio.

Esta conclusão pode ser apoiada pelos seguintes factos:

- teor de CID significativamente superior ao que seria de admitir em águas com uma evolução inicial em ambiente granítico, com consequentes fenómenos de alteração em sistema aberto a uma fase gasosa contendo CO_2 e posterior evolução em sistema fechado àquele gás;
- desequilíbrio verificado entre o potencial redox, calculado usando o par SO_4^{2-}/H_2S^0 e o medido, que pode ser explicado pela lentidão da reacção de oxidação da segunda espécie;
- teores significativamente elevados de Cl^- , em relação às águas de circulação mais superficial;
- correlação negativa entre aquele anião e o pH.

BIBLIOGRAFIA

- Acciaiuoli, L. M. C. (1952). Le Portugal Hydromineral. Lisbonne, IV, 248 p.
- Almeida, A., J. D. Almeida (1975). Inventário hidrogeológico de Portugal. Beira Alta, 3º vol. *Instituto Hidrologia de Lisboa*, Lisboa, 525 p.
- Almeida, C. (1985). Hidrogeologia do Algarve Central. Dissertação para obtenção do grau de Doutor. Fac. Ciências da U. Lisboa, Lisboa, 333 p.
- Almeida, C., C. Silva (1990). MISOLEQ - Um programa para simulação de processos reactivos envolvendo minerais, gases e água. *Geolis*, vol. IV(1, 2), p. 217-227.
- Arnorsson, S., E. Gunnlaugsson, H. Svavarsson (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 47, p. 547-566.
- Barcelona, M. J., T. R. Holm, M. R. Schock & G. H. George (1989). Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation-reduction conditions. *Water Resour. Res.*, vol. 25 (5), p. 991-1003.
- Bencini, A., V. Duchi, M. Martini (1981). Thermal waters from the Islands of the Aegean Arc (Greece). *Rendiconti: Soc. Italiana Min. Petrol.*, 37 (2), p. 921-928.
- Benavente, J., C. Almeida, A. Castillo, M. O. Silva (1983). Algunos ejemplos de aplicación del análisis factorial al tratamiento de datos hidroquímicos. III Simposio de Hidrogeología, vol. IV, Madrid, p. 297-309.
- Candela, L. & V. Pawlowsky (1987). Análisis estadístico de los datos hidroquímicos del acuífero de Carme-Capellades - Sant Quinti (Barcelona). IV Simposio de Hidrogeología, Palma de Mallorca.
- Carvalho, M. R. (1989). HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha. Aplicações. Dissertação para obtenção do grau de Mestre, Fac. de Ciências de Lisboa, Lisboa, 238 p.
- Carvalho, M. R. e C. Almeida (1989). HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha. *Geociências, Rev. Univ. Aveiro*, vol 4, fasc. 2, p. 1-22.
- Cherry, J. A., A. U. Shaikh, D. E. Tallman & R. V. Nicholson, (1979). Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *Journ. of Hydrology*, vol 43, p. 373-392.
- Criaud, A., C. Fouillac (1986). Étude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. I. Potentiel d'oxydo-reduction et comportement du fer. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 50, p. 525-534.
- Custodio, E., M. R. Llamas (1983). Hidrogeología Subterránea. Vol I e II, 2ª Edição. Ed. Omega, Barcelona, 2350 p.
- Davis, J. C. (1973). Statistics and data analysis in Geology. Wiley, N. York.
- Ellis, A. J., W. A. J. Mahon (1964). Natural hydrothermal systems and experimental hot-water-rock interaction. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1323-1357.
- Ellis, A. J., W. A. J. Mahon (1967). Natural Hydrothermal systems and experimental hot-water-rock interaction. II. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 31, p. 519-531.
- Ferreira, N., M. Iglesias, F. Noronha, E. Pereira, A. Ribeiro e M. L. Ribeiro (1987). Granitoides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico in «Geologia de los Granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico».
- Fournier, R. O. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, p. 41-50.
- Hem, J.D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *U.S. Geolog. Survey Water-Supply Paper*, vol. 2254, 263 p.
- Holm, T. R., S. J. Eisenreich, H. L. Rosenberg, N. L. Holm (1987). Ground-water geochemistry of short-term aquifer thermal energy storage test cycles. *Water Resour. Res.*, vol 23, p. 1005-1019.
- Imbrie, J. (1963). Factor and Vector Analysis programs for analysing geologic data. *U. S. Office of Naval Research. Tech. Rept.* 6, 83 p.
- Klován, J. E. (1975). R - and - Q mode analysis, in McCammon, R. B., Concepts in Geostatistics, *Springer - Verlag*, p. 21-69.

- Knaus, K. G., T. J. Wolery (1987). The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 °C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 52, p. 43-53.
- Krainov, S. R., N. G. Petrova (1979). Fluorine-bearing ground water as a result of the interaction in the system "water-rock"; in *Hidrogeochemistry of Mineralized Waters*, Conference of Cieplice SPA, 1978. Ed. Inter. Assoe. Hidrogeol. Polland, p. 109-115.
- Machado, M. J. C. (1988). O quimismo das iguas sulfúreas portuguesas. *Estudos Notas e Trabalhos*, D. G. G. M., tomo 30, p. 37-49.
- Marques da Silva, M. A. (1990). Hidrogeologia del Sistema Multiacuifero Cretácico del Bajo Vouga - Aveiro (Portugal). Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona, 436 p.
- Nordstrom, D. K., E. A. Jenne (1977). Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol 41, p. 175-188.
- Noronha, F. M. P. (1983). Estudo Metalogenético da Área Tungstífera da Borralha. Dissertação para obtenção do grau de Doutor, Fac. Ciências da Univ. do Porto, Porto, p. 418.
- Oliveira, J. M. S., E. Pereira (1980). Geoquímica dos granitóides da região de Penafiel-Oliveira de Azemeis. I - Elementos alcalinos e alcalino-terrosos. *Comunic. Serv. Geol. Portugal*, tomo 66, p. 11-31.
- Oliveira, J. M. S., P. Cramez (1982). Geoquímica do Sn e do W em granitóides hercínicos portugueses na perspectiva da sua especialização metalogenética. *Bol. Soc. Geol. Portugal*, vol. XXIII, p. 101-108.
- Portugal Ferreira, M., J. M. Carvalho e J. L. Mendonça (1984). Águas minerais na Zona Centro-Ibérica (Sector de Portugal): Metodologia, Tipologias. *Congreso Español de Geologia*, tomo IV, p. 317-330.
- Ribeiro, A., M. T. Antunes, M. P. Ferreira, R. B. Rocha, A. F. Soares, G. Zbyszewski, F. M. Almeida, D. Carvalho, J. M. Monteiro (1979). Introduction à la géologie générale du Portugal. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 114 p.
- Ribeiro, A., F. M. Almeida (1981). Geotermia de baixa entalpia em Portugal Continental. *Geonovas*, Rev. Assoc. Port. Geólogos, Lisboa, vol. 1, nº 2, p. 60-70.
- Schermerhon, L. J. G. (1956). Igneous, metamorphic and ore geology of the Castro Daire-São Pedro do Sul-Sátão region (northern Portugal). *Com. Serv. Geol. Portugal*, T. XXXVII, 617 p.
- Schermerhon, L. J. G. (1980). Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 14-C, Castro-Daire. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 39 p.
- Teixeira, C., L. M. B. Carvalho, R. F. Barros, J. A. Martins, W. E. L. Haas, L. Pilar, A. T. Rocha (1961). Notícia Explicativa da carta geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 17-C, Santa Comba Dão. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 31 p.
- Teixeira, C., J. A. Martins, A. C. Medeiros, L. Pilar, L. P. Mesquita, M. N. Ferro, A. P. Feunandes, A. Rocha (1963). Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 18-C, Guarda. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 25 p.
- Turner, D. R., M. Whitfield, A. G. Dickson (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and sea water at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochim et Cosmochim. Acta*, vol. 45, p. 855-881.