

Calado, C., C. Almeida (1993)

Geoquímica do flúor em águas minerais da zona Centro-Ibérica

IX Semana de Geoquímica de Língua Portuguesa e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Memórias N° 3 da Univ. do Porto, Ed. F. Noronha, M. Marques e P. Nogueira, Porto, p. 319-323.

GEOQUÍMICA DO FLÚOR EM AGUAS MINERAIS DA ZONA CENTRO IBÉRICA

Calado, C. ⁽¹⁾ ; Almeida, C. ⁽²⁾

(1) Bols. da JNICT-Prog. Ciência, Dep. Geol., Fac. de Ciências, Univ. de Lisboa, Lisboa, Portugal.

(2) Dep. Geol., Fac. de Ciências, Univ. de Lisboa, Lisboa, Portugal.

RESUMO

As concentrações excepcionalmente elevadas em Flúor das águas sulfúreas alcalinas (entre 10 e 25 mg/L na maioria dos casos) e das gasocarbónicas (entre 2 e 8 mg/L) não resultam da interacção água/rocha - designadamente da dissolução de fluorite, ou de qualquer outro mineral fluorífero - pois verifica-se que, pelo contrário, o processo hidrogeoquímico se está desenvolvendo no sentido da precipitação daquele mineral. Este processo hidrogeoquímico só é compreensível admitindo uma origem independente para aquele elemento.

Igualmente a presença de outros componentes (como Carbono Inorgânico Total, Boro, Enxofre no estado reduzido, cloreto e NH_4^+ , p. ex.), também em quantidades superiores ao normal para águas subterrâneas comuns das regiões graníticas - elementos que podem ser gerados em processos magmáticos, ou no manto superior - leva-nos a concluir que na Zona Centro-Ibérica do Maciço Hespérico estão circulando fluidos mineralizadores de origem profunda, meso e/ou infra-crustal.

Os índices de saturação mostram que, além da precipitação da fluorite, poderão estar a formar-se depósitos de outros minerais, designadamente sulfuretos metálicos.

INTRODUÇÃO

Nas águas subterrâneas comuns o Flúor encontra-se normalmente em concentrações inferiores a 1 mg/L (Davis & Wiest, 1971). Valores superiores a 3 mg/L são já pouco frequentes e acima de 10 mg/L pode dizer-se que são raros (Hem, 1985), embora em águas de campos geotérmicos seja normal o Flúor estar em concentrações acima de 1 mg/L, mas só excepcionalmente além dos 15 mg/L (Nordstrom & Jenne, 1977).

A presença daquele elemento é atribuída, correntemente, à dissolução de fluorite, ou de outros minerais fluoríferos como a fluorapatite, a moscovite e algumas anfíbolas; contudo, a fraca

solubilidade destes últimos apenas pode explicar quantidades muito pequenas. Por exemplo, admitindo-se a dissolução da fluorapatite até ao equilíbrio, a quantidade de fluoreto originada por este processo seria inferior a 1 mg/L; e no que respeita às micas o valor seria ainda menor.

A hipótese de resultar da dissolução da fluorite seria mais plausível, dada a sua maior solubilidade relativa, embora também baixa, e por ser um mineral bastante abundante, nomeadamente nos granitos, mas também não pode ser esta a origem das quantidades excepcionalmente elevadas contidas nas águas sulfúreas alcalinas e nas gasocarbónicas que ocorrem no Maciço Hespérico, como adiante se demonstrará.

Alguns autores, por exemplo Pekdeger *et al.* (1992) e Boyle (1992), propõem a troca iónica entre o ião fluoreto (adsorvido) e o ião OH⁻, em águas com pH elevado, como um dos processos de enriquecimento em fluoreto. No entanto, tanto as quantidades de fluoreto geradas por aquele mecanismo, como os contextos geológicos dos exemplos referidos não são comparáveis as águas tratadas neste trabalho.

Em Portugal, as sulfúreas alcalinas e as gasocarbónicas ocorrem associadas a granitóides hercínicos, predominantemente sin a tectonismos relativamente a F3, sobretudo nos "granitóides biotíticos com plagioclase cálcica" (Calado, 1993), ou seja nas rochas geradas por processos basi ou infra-crustais (Ferreira *et al.*, 1987). A respectiva distribuição faz-se quase só na Zona Centro-Ibérica do Maciço Hespérico (Calado, 1992). A água das Caldas de Monchique, a única excepção, que brota no maciço sienítico com o mesmo nome, é, porém, uma sulfúrea atípica. No entanto, considerando todo o oeste peninsular, verifica-se que a província hidrogeoquímica das sulfúreas não se estende a toda a Z. C. I. pois em Espanha parece não haver águas destes tipos químicos à sul do troço Albuquerque-Ávila da falha Messejana-Plasencia; e que as gasocarbónicas têm a particularidade de estarem confinadas à Sub-Zona Galiza Média/Trás-os-Montes (Calado, 1993).

O número de ocorrências utilizadas no presente trabalho foi de cerca de noventa sulfúreas alcalinas e de meia dúzia de gasocarbónicas, muitas delas quentes, ou com temperaturas de emergência acima da temperatura média anual do ar da região.

ANALISE E DISCUSSÃO DOS DADOS

Em Portugal, se analisarmos os dados disponíveis (p. ex. Acciaiuoli, 1952; Almeida & Almeida (1966, 1970, 1975, 1988); DGGM, 1992) sobre as águas minerais (as utilizadas no termalismo e as engarrafadas) e sobre as designadas por águas de nascente nota-se que as concentrações significativas de Flúor correspondem predominantemente a águas que emergem em rochas granitóides. Um segundo facto é o de que as águas hipossalinas que emergem em granitos -as quais representam, de certo modo, as águas comuns destas rochas- têm, em geral, concentrações <1 mg/L, enquanto que as sulfúreas alcalinas e as gasocarbónicas mostram valores >>1, particularmente as primeiras, em que os valores mais frequentes se distribuem entre 10 e 25 mg/L. As Caldas de Monchique, cujas características químicas obrigam a considerá-la igualmente como sulfúrea alcalina, tem, no entanto, um teor de fluoreto muito baixo: não chega a atingir 2 mg/L.

A possibilidade do fluoreto destas águas resultar de dissolução de fluorite é, à primeira vista, a mais admissível, tanto mais que os granitóides tardi-hercínicos são ricos naquele mineral, comparativamente aos granitóides precoces da orogenia (Oliveira, 1984). A exploração dos resultados das análises químicas das águas sulfúreas alcalinas mostra que, realmente, em muitos casos, elas estão em equilíbrio com a fluorite às respectivas temperaturas de emergência, ou próximo do equilíbrio, e que o número de casos é ainda maior se os cálculos forem feitos para as respectivas temperaturas no "reservatório", estas estimadas com os "termómetros" hidrogeoquímicos clássicos; no entanto, a correlação negativa que se observa entre o cálcio e o fluoreto indica que não está a ocorrer dissolução de fluorite no circuito hidromineral mas, pelo contrário, a sua precipitação. A Fig. 1, construída com 26 análises, mostra graficamente a referida correlação. Deduz-se, por isso, que o cálcio presente na solução, resultante dos processos de ataque químico dos minerais do granito, é retirado da solução pelo fluoreto, formando-se fluorite ao longo das fracturas circuladas pela água mineral. Este modelo reactivo explicaria as baixas concentrações de cálcio, relativamente às respectivas mineralizações, mas ele só é aceitável se houver uma fonte de Flúor independente da composição da rocha-armazém (aquífero), isto é, uma origem que não tem a ver com a dissolução de qualquer mineral fluorífero.

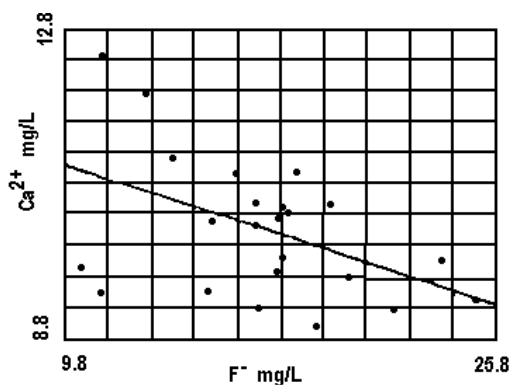


Fig. 1
Relação Fluoreto-Cálcio

No caso das águas gasocarbónicas verifica-se que os valores de fluoreto são significativamente inferiores aos das sulfúreas (entre 2 e 8 mg/L), facto que se explica por serem mais ricas em cálcio, em resultado do ataque dos minerais proporcionado pelos elevados teores de CO_2 . Isso faz com que o fluoreto saia da solução em maiores quantidades do que acontece nas águas sulfúreas. O caso de Melgaço, apenas com cerca de 0,2 mg/L de fluoreto, é ilustrativo a este respeito, visto tratar-se de uma bicarbonatada cálcica, enquanto que as restantes são bicarbonatadas sódicas. Machado (1992) mostrou que também neste grupo de águas existe correlação negativa entre os iões fluoreto e cálcio.

Além dos valores anormalmente altos de flúor nas águas sulfúreas, observam-se igualmente teores anómalos (para ambientes graníticos) de outros componentes cuja génese também não é explicável por simples processos de interacção água-rocha, ou por processos biogeoquímicos. Tal é o

caso: das elevadíssimas quantidades de CO_2 livre (>1 g/L) nas águas gasocarbónicas e do relativamente alto valor de Carbono Inorgânico Total nas sulfúreas alcalinas. Observa-se, além disso, nas sulfúreas, a acentuada predominância do ião Na^+ sobre os restantes catiões ($>80\%$ dos miliequivalentes cationicos); abundância de Cl^- ; omnipresença, em quantidades significativas, de Boro (chega a atingir 1 mg/L em Entre-os-Rios) e de NH_4^+ (atinge 2 mg/L em S. Vicente), este último sem o acompanhamento de nitrito, ou de nitrato; presença do Enxôfre no estado reduzido, sobretudo na forma HS^- , mas que não vem de sulfatos; e concentrações altas de sílica (Almeida & Calado, 1993). Provavelmente, esses componentes derivam de CO_2 , H_2S , HCl , NaCl e NH_3 de origem profunda (*op. cit.*), hipótese aceitável na medida em que eles estão muitas vezes presentes em fluidos hidrotermais. O CO_2 , por exemplo, quando em grandes quantidades e quando a sua origem não está ligada a metamorfismo de rochas carbonatadas, é apontado como produto de processos gerados no manto superior. No caso das Caldas de Chaves, uma gasocarbónica quente (76 °C), Moitinho de Almeida (1982) indica, precisamente, uma origem endógena no manto superior para aquele gás.

Também digno de nota é o facto de as sulfúreas alcalinas se mostrarem sobre-saturadas, frequentemente, em relação à pirite, pirrotite e outros sulfuretos; por isso admite-se que, além do processo de precipitação de fluorite no circuito hidromineral, a circulação destas águas poderá estar a dar origem, igualmente, a depósitos de sulfuretos metálicos, o que explicaria as baixas concentrações dos metais pesados.

CONCLUSÕES

O conjunto de factos analisados (e, sobretudo, a sua coerência) obriga-nos a aceitar que o Flúor tem uma origem profunda, assim como os outros elementos referidos. Essa origem poderá ser mesocrustal e/ou infracrustal. Estes fluidos estarão relacionados com os fenómenos de levantamento crustal (uplift) que afectaram, sobretudo, o norte e o centro do território, proporcionando manifestações residuais da instalação dos maciços graníticos tardi-hercínicos, ou que causaram desgaseificações ao nível desses maciços. Uma outra hipótese é a de que resultam de esmagamento do granito nas zonas perturbadas pela tectónica quaternária, com a consequente libertação de elementos voláteis contidos nos minerais.

Seja como for, uma coisa parece incontroversa: assiste-se hoje, no oeste peninsular, à circulação de fluidos (ou fluido) com uma génese profunda, que sobem pelas zonas com permeabilidade favorável (provavelmente nas zonas em distensão conectadas com algumas das grandes falhas activas) e vêm mineralizar águas meteóricas profundamente infiltradas. Estas águas minerais pode estar a dar origem a depósitos de minerais, designadamente fluorite e sulfuretos metálicos, ao longo dos seus percursos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acciaiuoli, L., 1952. Le Portugal Hidromineral, 2 vol., ed. DGMSG, Lisboa.
- Almeida, A. & Almeida, J., 1966. Inventário Hidrológico de Portugal - Algarve, ed. Inst. Hidrol. Lisboa, Lisboa.
- Almeida, A. & Almeida, J., 1970. Inventário Hidrológico de Portugal- Trás-os-Montes e Alto Douro, ed. Inst. Hidrol. Lisboa, Lisboa.

- Almeida, A. & Almeida, J., 1975. Inventário Hidrológico de Portugal - Beira Alta, ed. Inst. Hidrol. Lisboa, Lisboa.
- Almeida, A & Almeida, J., 1988. Inventário Hidrológico de Portugal - Minho, ed. Inst. Hidrol. Lisboa, Lisboa.
- Almeida, C. & Calado, C., 1993. Chemical components of deep origin in sulphide waters of the Portuguese sector of the Hesperian Massif. In Mem. of the XXIVth Congress Int. Ass. of Hydrogeologists, part 1, p. 377-387, Oslo.
- Boyle, D. R., 1992. Effects of base exchange softening on fluoride uptake in groundwaters of the Moncton Sub-Basin, New-Brunswick, Canada. In Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, Park City/Utah/USA, vol. 1, p. 771-774.
- Calado, C., 1992. Carta de Nascentes Minerais, esc. 1:1 000 000. In Atlas do Ambiente, ed. D.G. dos Rec. Naturais, Lisboa.
- Calado, C., 1993. Águas sulfúreas alcalinas e gasocarbónicas na Península Ibérica: distribuição e controlo geotectónico, XII Reunião de Geologia do Oeste Peninsular, Évora/Setembro 1993 (comunicação aceite para publicação).
- Davis, S. N. & De Wiest, R. J. M., 1966. Hydrogeology, ed. John Wiley & Sons, (versão espanhola de F. J. Martinez Gil, 563 p. ed. Ariel, 1971, Barcelona)
- DGGM, 1992. Termas e Aguas Engarrafadas em Portugal, ed. Dir. Geral de Geologia e Minas, Lisboa.
- Ferreira, N., Iglesias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A. & Ribeiro, M. L., 1987. Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In Geologia de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico, libro homenaje a L. C. Garcia de Figueirola, p. 37-51, ed. Rueda, Madrid.
- Hem, J. D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters, 3th edition, Geol. Surv. water-supply paper 1473, U. S. Geol. Survey, Washington, 363 p.
- Machado, M. J., 1992. Aspectos do quimismo das águas gasocarbónicas da zona de Vidago. In Actas do 1º Congresso da Água/O estado da água em Portugal, vol. III, pp. 255-270, APRIL, Lisboa.
- Moitinho de Almeida, F., 1982. Novos dados geotermométricos sobre águas de Chaves e de S. Pedro do Sul, Comun. Serv. Geol. Portugal, 68, fase. 2, 179-190, Lisboa.
- Nordstrom, D. K. & Jenne, E. A., 1977. Fluorite solubility in selected geothermal waters. In Geochimica et Cosmochimica Acta, 41, 175-188, Pergamon Press, G. B.
- Oliveira, J. M. Santos, 1984. O flúor em granitóides portugueses. Considerações sobre a sua importância geoquímica e metalogenética, Mem. e Noticias, Mus. Lab. Mineral. Geol.-Univ. Coimbra, 98, 259-287.
- Pekdeger, A., Ozgur, N. & Schneider, H.-J., 1992. Hydrogeochemistry of fluorine in shallow aqueous systems of the Golcuk area, SW Turkey. In Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, Park City/Utah/USA, vol. 1, p. 821-824.