

Almeida, C., M. Rosário Carvalho e S. Almeida (1991)

**Modelação de Processos Hidrogeoquímicos Ocorrentes
nos Aquíferos Carbonatados da Região de Lisboa-
Cascais-Sintra**

Hidrogeologia y Recursos Hidráulicos, t. XVII, p. 289-304.

V SIMPOSIO DE HIDROGEOLOGIA

MODELAÇÃO DE PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS OCORRENTES NOS AQUIFEROS CARBONATADOS DA REGIÃO DE LISBOA-CASCAIS-SINTRA

Carlos ALMEIDA¹, Maria Rosário CARVALHO², Susana ALMEIDA³

¹Depart. Geol. da Faculdade Ciências da Univ. Lisboa, Centro de Geol. da Univ. de Lisboa (INIC).

²Dep. Geociências Univ. Açores, Centro de Vulc. da Univ. dos Açores (INIC).

³Ex-Bolseira do Instituto Nacional de Investigação Científica.

RESUMO

Na região situada entre Lisboa, Cascais e Sintra, ocorrem diversas formações carbonatadas de idades compreendidas entre o Jurássico superior e o Cretácico (Cenomaniano superior) que são exploradas como aquíferos, para abastecimento regional e regadio.

O estudo comparativo da hidroquímica dos vários aquíferos permitiu verificar a existência de diferenças significativas de composição.

Com o objectivo de identificar os processos responsáveis pelas variações observadas recorreu-se à modelação hidrogeoquímica. Para seleccionar os processos a simular estabeleceram-se balanços de massa entre as composições médias e as mais afastadas, considerando diversos cenários hipotéticos e aproveitando aqueles que se mostraram termodinamicamente consistentes.

Os resultados obtidos indicam que alguns dos processos mais importantes, responsáveis pela existência de composições afastadas dos valores médios, são: o enriquecimento em CO₂ cedido pelas rochas constituintes do aquífero (lignitos, etc.), dissolução de gesso, acompanhada, ou não, de precipitação de calcite e/ou dissolução de dolomite e troca iónica.

1. INTRODUÇÃO

Na região situada entre Lisboa-Cascais-Sintra existem diversas formações carbonatadas mesozóicas que constituem o suporte de pequenos aquíferos.

O estudo comparativo da hidroquímica desses aquíferos permite verificar que, embora situados num contexto climático e litológico semelhante, existem diferenças significativas.

Essas diferenças podem ser atribuídas a variações na composição mineralógica dos calcários, variações nas condições de infiltração, nomeadamente, tipo e espessura do solo e correspondente pressão parcial do CO₂ e outros processos.

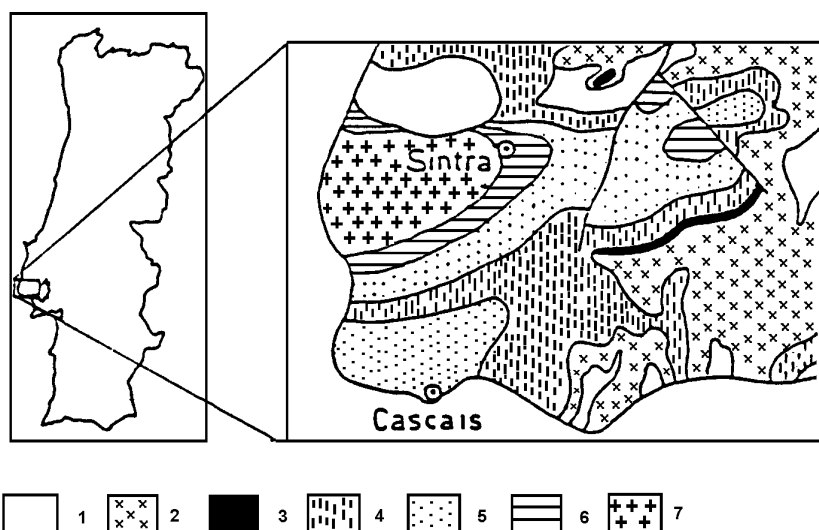
Com o objectivo de identificar os processos responsáveis pelas diferenciações observadas, efectuaram-se diversas simulações em computador, de processos geoquímicos plausíveis, confrontando-se os resultados dessas simulações com os dados reais.

Neste trabalho seguiram-se alguns dos passos propostos por outros autores que têm usado a modelação geoquímica para identificar processos ocorrentes ao longo de linhas de fluxo em meios porosos (Lee & Strickland, 1988; Plummer *et al.*, 1990, etc).

2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO

Na região estudada (Fig. 1) afloram formações com idades compreendidas entre o Jurássico superior e o Quaternário, sendo as mesozóicas de natureza essencialmente detrítica e/ou carbonatada.

As formações culminantes do Jurássico formam dois grupos de afloramentos, um situado a oeste, rodeando o Maciço subvulcânico de Sintra e outro a leste, constituído por dois pequenos afloramentos aproximadamente circulares (Brouco e Olelas). São constituídas, da base para o topo, por calcários brancos ou cinzentos, cristalinos, metamórficos, calcários escuros compactos, em alternância com calcários detríticos e margas silicificadas, calcários cristalinos, margo-calcários e margas, calcários nodulares, calcários compactos e margas.



Legenda: 1-Formações post-mesozóicas; 2-Complexo vulcânico; 3-Calcários de Pero-Pinheiro; (Cenomaniano superior); 4-Cenomaniano; 5-Cretácico inferior; 6-Jurássico superior; 7-Macijo sub-vulcânico de Sintra.

Fig. 1 – Enquadramento regional e geológico dos aquíferos carbonatados estudados.

Na região do Brouco afloram calcários compactos, mais ou menos margosos, e calcários margosos.

A sua espessura é variável, atingindo na zona de Sintra 1300 a 1900 m e nas zonas do Brouco e Olelas 250 a 300 metros.

O Cretácico é constituído por diversas formações, essencialmente detríticas e carbonatadas. O Cenomaniano, de natureza fundamentalmente carbonatada, é constituído por calcários margosos, por vezes arenosos ou dolomíticos, calcários e margas. É a formação que ocupa maior extensão, aproximadamente um terço da área estudada, tendo uma espessura que varia de 160 m a 200 m.

Embora se trate de litologias em geral pouco permeáveis, ocorrem diversos níveis aquíferos, dado o razoável grau de fracturação existindo algumas captações com produtividades elevadas.

No topo desta unidade (Cenomaniano superior) assinala-se uma formação com características particulares (Calcários de Pero-Pinheiro), constituída, da base para o topo, por calcários margosos, calcários apinhoados, calcários sub-cristalinos, calcários de rudistas e margas.

Esta formação tem sido atribuída, tradicionalmente, ao Turoniano (Choffat, 1885) embora trabalhos recentes mostrem que a sua datação mais correcta será Cenomaniano Superior (Berthou, 1973). No entanto, neste trabalho, continuaremos a designar os Calcários de Pero-Pinheiro por Turoniano, para os distinguir das restantes formações do Cenomaniano. Embora de espessura reduzida, 15 a 30 m, o Turoniano teve grande importância económica sendo explorada para obtenção de pedra ornamental. Localmente, apresenta elevado grau de fracturação e carsificação.

Do ponto de vista hidrogeológico, as formações mais interessantes são os Calcários de Pero Pinheiro e os calcários do Jurássico superior. No entanto, existem numerosas captações implantadas quer nos calcários margosos do Cenomaniano, quer em formações detríticas, contendo algumas delas intercalações calcárias.

Embora os recursos hídricos subterrâneos sejam modestos, ainda assim existem algumas captações importantes, quer para abastecimento público, quer para a indústria, regadio, etc.

A existência de numerosos focos contaminantes, nomeadamente lixeiras e pedreiras abandonadas, põe em risco grande parte dos recursos existentes. O Departamento de Geologia da FCUL tem desenvolvido alguns estudos com o objectivo de caracterizar a situação actual e propor eventuais medidas de protecção. Os dados hidroquímicos usados neste trabalho resultam de algumas das campanhas de amostragem para caracterização hidroquímica (Cruz & Piteira, 1985; Graça, 1986; Palheiro *et al.*, 1983).

3. HIDROQUÍMICA

No presente trabalho usaram-se análises relativas a colheitas efectuadas em diferentes épocas: Março de 1985 (Cenomaniano e Calcários de Pero Pinheiro), Março e Abril de 1983 (Jurássico superior). As amostras provêm, em geral, de furos e poços. No campo, determinaram-se os seguintes parâmetros: temperatura, pH a

condutividade eléctrica. No laboratório foram analisados os iões maiores (bicarbonato, sulfato, cloreto, cálcio, magnésio, sódio, potássio, nitrato e CO_2).

As características químicas são típicas de águas circulantes em aquíferos de rochas carbonatadas. Na sua maioria são bicarbonatadas cálcicas, havendo no entanto águas que se podem classificar como bicarbonatadas sódicas (Turoniano e Cenomaniano) e sulfatadas cálcicas (Cenomaniano). Os valores de pH variam entre 7.91, nas formações jurássicas, e 8.08 nas do Cenomaniano. Os resíduos secos pelo contrário são maiores nas primeiras e menores nas formações cenomanianas.

3.1 Equilíbrios hidroquínicoa

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

Para avaliar o estado de equilíbrio das águas em relação aos minerais mais relevantes, procedeu-se à especiação e cálculo dos índices de saturação usando o programa HIDSPEC (Carvalho, 1989, Carvalho Almeida, 1989). O índice de saturação (IS) em relação a determinado mineral é dado pela razão:

$$IS = \log \frac{IAP}{K_T}$$

onde IAP é o produto das actividades dos iões que resultam da reacção de dissolução do mineral e K_T a respectiva constante de equilíbrio para a temperatura da amostra.

Para todos os equilíbrios estudados (54 fases sólidas), as águas encontram-se saturadas ou sobressaturadas em relação à calcite, dolomite e aragonite. Para todos os outros minerais as águas encontram-se subsaturadas, mesmo em relação ao gesso e anidrite nas águas com características sulfatadas.

Outra característica distintiva é a presença de índices refletindo saturação em sílica em algumas águas das formações jurássicas.

A projecção das águas num diagrama de pH vs $\log \text{HCO}_3^-$ (Fig. 2) permite obter uma primeira ideia do seu estado de equilíbrio em relação a alguns minerais típicos do ambiente carbonatado.

4. MODELAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA

Para identificar e caracterizar os processos hidrogeoquímicos mais relevantes de que resultaram as diferenciações que se observam, utilizou-se a modelação hidrogeoquímica.

O procedimento geral seguido foi o de procurar explicar a composição média de cada um dos grupos considerados, apenas em relação às espécies características de um sistema carbonatado (H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e, seguidamente, a de algumas composições mais desviadas da tendência central. Nalguns destes casos foi necessário alargar o conjunto de componentes intervenientes de modo a incluir o SO_4^{2-} e o Na^+ (dissolução de gesso e troca iónica).

Os processos hidrogeoquímicos a usar em cada simulação foram seleccionados de acordo com os índices de saturação e com os resultados de

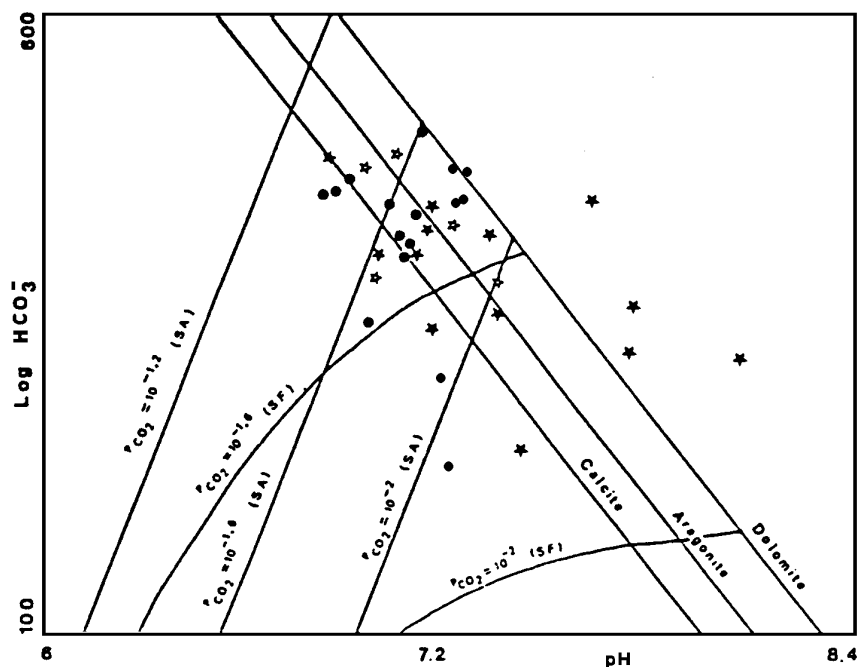


Fig. 2 – Curvas representando linhas evolutivas para diferentes condições de pressão de CO_2 . ★ - Jurássico, ● - Cenomaniano, ★ - “Turoniano”

balanços de massa. Isto é, estabeleceram-se sistemas de equações de balanço de massas, com base nas variações dos elementos maiores. Em face das variações observadas consideraram-se como fases plausíveis: CO_2 , calcite, dolomite, gesso (ou anidrite), halite e a troca iônica Na/Ca ou Na/Mg.

As variações nos componentes foram calculadas usando as composições médias e as composições a simular. Não se fizeram balanços de massa ao longo de linhas de fluxo por não se dispor de dados piezométricos.

Os resultados, expressos em termos de coeficientes de transferência, utilizando o programa BALANCE (Pakhurst *et al.*, 1982), foram confrontados com os resultados dos índices de saturação.

No caso de determinado cenário ser termodinamicamente inconsistente, por exemplo, a solução encontra-se subsaturada em determinado mineral e o resultado do balanço indica precipitação daquele, o mesmo é abandonado.

As simulações foram realizadas usando o programa MISOLEQ (Almeida & Silva, 1990). Este programa permite calcular a composição de uma solução em diferentes estados de equilíbrio com um dado conjunto de fases e sob condições definidas pelo utilizador.

As reacções incluídas nos cálculos e as expressões que permitem calcular as respectivas constantes de equilíbrio, em função da temperatura, constam do Quadro I.

Quadro I

Reacções:

- (1) $H^+ + OH^- = H_2O$
 $\log K(T) = -3.2086 + 0.012766 T + 3991.8/T$ (a)
- (2) $Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4^0$
 $\log K(T) = -3.94 + 0.01239 T + 677.0/T$ (b)
- (3) $Ca^{2+} + HCO_3^- = CaHCO_3^+$
 $\log K(T) = 1209.12 + 0.31294 T - 34765.05/T - 478.782 \log(T)$ (c)
- (4) $Mg^{2+} + SO_4^{2-} = MgSO_4^0$
 $\log K(T) = -7.6864 + 0.021617 T + 1047.0/T$ (d)
- (5) $Mg^{2+} + HCO_3^- = MgHCO_3^+$
 $\log K(T) = 1.991 + 0.01002409 T + 1060.622/T - 113586.8/T^2 - 2.50207 \log(T)$ (b)
- (6) $H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3^*$
 $\log K(T) = 356.3094 + 0.06091964 T - 21834.37/T + 1684915.0/T^2 - 126.8339 \log(T)$ (c)
- (7) $H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$
 $\log K(T) = 107.887 + 0.032528 T - 5151.79/T + 563713.9/T^2 - 38.9256 \log(T)$ (c)
- (8) $CO_{2(g)} + H_2O = H_2CO_3^*$
 $\log K(T) = 108.3865 + 0.01985076 T - 6919.53/T + 669365.0/T^2 - 40.45154 \log(T)$ (c)
- (9) $Na^+ + HCO_3^- = NaHCO_3^0$
 $\log K(T) = -0.25$ (e)
- (10) $Na^+ + SO_4^{2-} = NaSO_4^-$
 $\log K(T) = -1.9387 + 0.0055956 T + 297.4/T$ (d)
- (11) $CaCO_{3(calcite)} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
 $\log K(T) = -171.9065 + 0.077993 T + 2839.319/T + 71.595 \log(T)$ (c)
- (12) $CaCO_{3(aragonite)} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
 $\log K(T) = -171.9773 + 0.077993 T + 2903.293/T + 71.595 \log(T)$ (c)
- (13) $CaMg(CO_3)_2(dolomite) = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$
 $\log K(T) = 51.7734 - 0.08281378 T - 14244.63/T + 1268017/T^2 - 4.27616 \log(T)$ (f)
- (14) $CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$
 $\log K(T) = 4.923 - 0.021138 T - 992.38/T$ (a)

(a) Wagman *et al.* (1968) in Holm *et al.* (1987)

(b) Arnorsson *et al.* (1982)

(c) Plummer & Busenberg (1982)

(d) Nordstrom (1977)

(e) Truesdell & Jones (1974)

(f) Helgeson (1969)

Não foi considerada a presença dos complexos CaOH^+ , MgOH^+ , CaCO_3^0 e MgCO_3^0 , dado as respectivas concentrações, para a gama de valores de pH observados, serem insignificantes.

Os coeficientes de actividade foram calculados de acordo com a extensão do modelo de Debye--Huckel proposta por Truesdel & Jones (1974). Para as espécies neutras usou-se a expressão: $\log \gamma = \sigma I$, I a força iónica da solução e $\sigma = 0.1$. Para o ácido carbónico usou-se a expressão:

$$\log \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = (I/T) \times (a - bI) \quad (\text{Wigley \& Plummer, 1976}) \text{ onde:}$$

T = temperatura em °K

$$a = 33.5 - 0.109\theta + 0.0014\theta^2$$

$$b = 1.5 + 0.015\theta - 0.004\theta^2$$

θ = temperatura em °C

Os resultados das simulações foram depois comparados com os dados reais para daí se concluir qual o conjunto de reacções que melhor os explica e quantificar a intensidade de cada processo.

A fim de permitir visualizar as linhas evolutivas correspondentes a cada processo, fizeram-se diversas simulações, variando a intensidade da reacção mestra. Por exemplo, na dissolução de gesso, acompanhada de precipitação de calcite, fez-se variar o índice de saturação do gesso desde valores baixos até ao equilíbrio.

Seguidamente, dão-se alguns pormenores do conjunto de espécies e equações considerados em cada simulação.

Dissolução de calcite em sistema aberto

Espécies: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CaHCO_3^+

onde H_2CO_3^* significa a soma do H_2CO_3 e do CO_2 dissolvido.

As equações de equilíbrio usadas são as nos. 1, 3, 6, 7, 8 e 11. A equação suplementar necessária para resolver o sistema, pois há sete incógnitas, é a de balanço de cargas: $2m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{H}^+} + m_{\text{CaHCO}_3^+} - m_{\text{HCO}_3^-} - 2m_{\text{CO}_3^{2-}} - m_{\text{OH}^-} = 0$

Dissolução de calcite em sistema fechado

Na dissolução de calcite, em sistema fechado são consideradas as mesmas espécies do caso anterior e a mesma equação de balanço de cargas. As equações de equilíbrio usadas são as nos. 1, 3, 6, 7 e 11. Para o sistema ficar definido é necessária uma equação suplementar. Trata-se de uma equação de balanço de massas, baseada no facto de, em sistema fechado, todo o carbono inorgânico, provir da dissolução da calcite. Se representarmos por x a quantidade de calcite dissolvida, em sistema fechado, tem-se:

$$\text{C}^{\text{F}} = \text{C}^{\text{I}} + x \text{ e } \text{Ca}^{\text{F}} = \text{Ca}^{\text{I}} + x \text{ donde, combinando as duas se obtém:}$$

$$\text{C}^{\text{F}} - \text{Ca}^{\text{F}} = \text{C}^{\text{I}} - \text{Ca}^{\text{I}} \text{ ou seja:}$$

$$m_{\text{HCO}_3^-}^{\text{I}} + m_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{I}} + m_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{\text{I}} - m_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{I}} = m_{\text{HCO}_3^-}^{\text{F}} + m_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{F}} + m_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{\text{F}} - m_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{F}}$$

onde F significa o total final de cada componente, I o total inicial.

Na dissolução de calcite em sistema fechado acompanhada de enriquecimento em CO_2 , produzido na zona saturada, usam-se as mesmas espécies e equações excepto a última que passa a ser:

$C^F - Ca^F = C^I - Ca^I + C_{ad}$ onde C_{ad} representa o número de moles de CO_2 adicionadas em sistema fechado.

Dissolução de sequencial calcite/dolomite em sistema fechado

Para simular a dissolução sequencial dolomite/calcite parte-se de uma dada composição obtida através de uma dos métodos anteriores. Seguidamente incorporaram-se quantidades crescentes de Mg, Ca e C, provenientes de dissolução de dolomite, mantendo o equilíbrio com a calcite.

As espécies consideradas são: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CaHCO_3^+ e MgHCO_3^+ . As equações de equilíbrio usadas são as 1, 3, 5, 6, 7, 11 e 13.

A equação de balanço de massa que permite definir o sistema é baseada nas seguintes relações: sendo x a quantidade de calcite precipitada e y a quantidade de dolomite dissolvida, tem-se:

$$C^F = C^I - x + 2y; Ca^F = Ca^I - x + y \text{ e } Mg^F = Mg^I + y, \text{ donde combinando vem:}$$

$$C^F - Mg^F - Ca^F = C^I - Mg^I - Ca^I$$

A dissolução sequencial dolomite/calcite com enriquecimento em CO_2 é simulada acrescentando ao segundo membro da última equação o termo C_{ad} com o significado já referido anteriormente.

Desdolomitização

Este processo consiste na dissolução simultânea de gesso e dolomite, acompanhada da precipitação de calcite.

Esta sequência de fenómenos explica-se pelo facto da dissolução do gesso, por um água em equilíbrio com a calcite, e, eventualmente, com a dolomite, torná-la sobressaturada em relação ao primeiro mineral devido ao efeito do ião comum, o Ca^{2+} . A precipitação de calcite, assim induzida, provoca uma subsaturação em relação à dolomite, devido à diminuição do pH e da actividade do ião carbonato. Em presença de dolomite haverá, portanto, dissolução desta.

Na desdolomitização participam as espécies:

H^+ , OH^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , CaSO_4^0 e MgSO_4^0 . São usadas as equações de equilíbrio 1, 2, 3, 4, 5, 6, , 11, 13, e 14 e a equação de balanço de massas:

$$C^F - Mg^F - Ca^F + S^F = C^I - Mg^I - Ca^I + S^I$$

Esta é obtida combinando as seguintes equações:

$C^F = C^I - x + 2y$; $Ca^F = Ca^I - x + y + z$; $Mg^F = Mg^I + y$, e $S^F = S^I + z$, onde x = número de moles de calcite precipitada, y = número de moles de dolomite dissolvida e z = número de moles de gesso dissolvido.

Em seguida serão caracterizados os aspectos mais relevantes do quimismo de cada um dos aquíferos estudados e apresentam-se alguns resultados da modelação.

4.1 Jurássico superior

As águas do afloramento oriental (Brouco-Olelas) apresentam composições típicas dos aquíferos carbonatados não parecendo ter sido significativamente afectadas por outros fenómenos. São compatíveis com processos de dissolução de calcite em sistema aberto ou misto. O facto mais notável é o elevado valor da pressão de CO_2 necessária para explicar as composições observadas: entre $10^{-1.2}$ a $10^{-1.6}$ atm.

Em seguida, dão-se três exemplos dos resultados obtidos por simulação (valores com asterisco) e os correspondentes valores reais.

Ref.	HCO_3^-	Ca^{2+}	pH	Processos
H 703	426	135	6.83	Dissol. calcite, s. aberto, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.2}$,
	426*	140*	6.84*	até 50% saturação, temp.=15°C, dissol. s. fechado até saturação, 15°C.
H305	323	107	6.83	Dissol. calcite, s. aberto, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.4}$,
	329*	108*	6.82*	até 65% saturação, temp.=15°C.
H806	280	99	7.15	Dissol. calcite, s. aberto, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.6}$,
	284*	94*	7.16*	até 40% saturação, temp.=15°C, dissol. s. fechado até saturação, 15°C.

As composições médias da águas do sector oeste (Sintra) podem ser explicadas por dissolução de calcite em sistema aberto a pressões de CO_2 mais baixas do que no caso anterior ($10^{-1.7}$ a 10^{-2}) seguida de dissolução em sistema fechado de calcite e dolomite acompanhadas, por vezes, de troca iónica Na/Ca.

Dão-se, seguidamente, dois exemplos dos resultados obtidos.

Ref.	HCO_3^-	Ca^{2+}	pH	Processos
S 033	344	114	7.20	Dissol. calcite, s. aberto, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.7}$,
	329*	115*	7.03*	até 50% saturação, temp.=15°C, dissol. s. fechado até saturação + dissol. dolomite até 30% + troca iónica de 2 mmol de Na.
S 032	300	67	8.25	Dissol. calcite, s. aberto, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$,
	265*	65*	8.10*	até 50% saturação, seguida de dissol. s. fechado + dissol. dolomite + troca iónica de 1.65 mmol de Na.

É de salientar que os desvios entre os valores obtidos por simulação e os reais não ultrapassam, em geral, os 10%, situando-se, portanto, dentro dos limites dos erros analíticos.

4.2 Cenomaniano

Os valores médios são compatíveis com dissolução de calcite em sistema aberto a uma pressão de CO_2 à volta de $10^{-1.6}$ acompanhada, sempre, da dissolução de dolomite e gesso.

Os desvios mais acentuados são devidos a um forte enriquecimento em sulfato e cálcio e, noutros casos, de um empobrecimento relativo de cálcio e um correspondente enriquecimento em sódio.

Obviamente que os processos responsáveis por estes desvios são a dissolução de gesso, e/ou anidrite, e a troca iónica.

Num diagrama de Piper (fig. 3) projectam-se os valores observados e assinalam-se, com uma seta, a linha evolutiva correspondente à dissolução de gesso, acompanhada de precipitação de calcite. Para projectar os resultados das simulações, que não incluíam como componentes o sódio e o cloreto, optou-se por adicionar esses componentes com concentrações iguais aos valores médios observados.

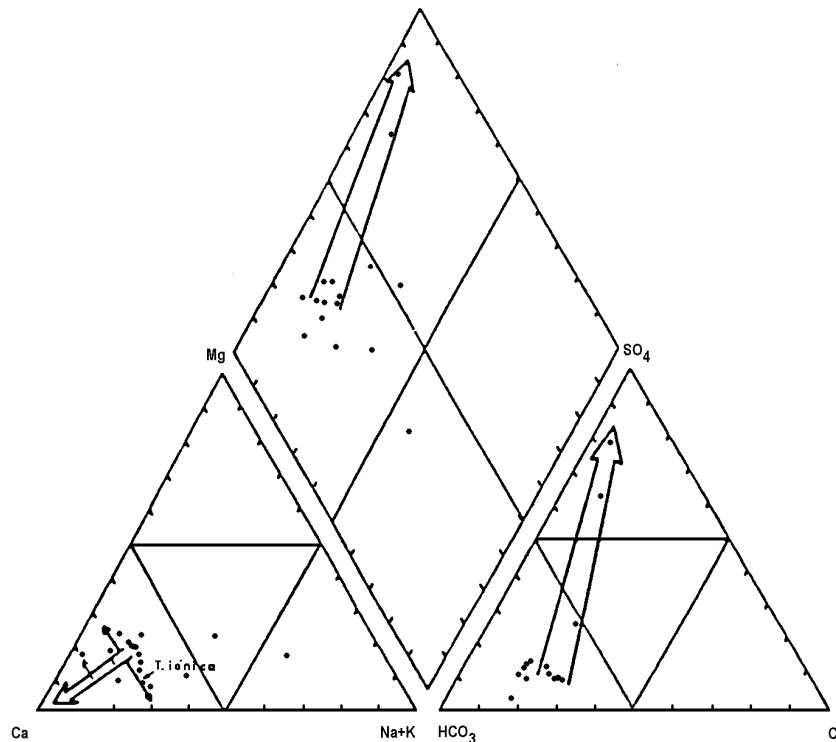


Fig. 3 – Projecção das amostras referentes ao Cenomaniano. A seta representa a linha evolutiva da dissolução de gesso.

No triângulo aniónico pode ver-se que três das amostras se enquadram perfeitamente na referida linha evolutiva podendo, pois, concluir-se ser este o processo responsável pelos desvios em relação às composições médias. No triângulo catiónico os resultados não são tão visíveis devido, provavelmente, à actuação de outros processos (troca iónica).

4.3 Turoniano

As composições médias são semelhantes às do grupo anterior, podendo, portanto, ser explicadas pelos processos já referidos. No entanto, observa-se uma maior dispersão das composições, em relação às composições médias, pelo que é de admitir que, neste caso, esteja envolvida uma maior variedade de fenómenos geoquímicos.

Os aspectos mais salientes são:

- a existência de águas com valores elevados de CO_2 dissolvido, que atinge num caso os 300 mg/L;
- o aumento, embora moderado, de sulfato;
- o aumento da razão Mg/Ca;
- como no caso anterior, verificam-se casos do aumento relativo do sódio em detrimento do cálcio.

Em face destes factos, encaram-se os seguintes processos:

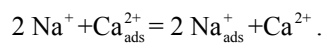
- dissolução de calcite devido a enriquecimento em CO_2 ;
- dissolução sequencial dolomite/calcite, que permite explicar o aumento da razão Mg/Ca;
- dissolução sequencial dolomite/calcite + enriquecimento em CO_2
- desdolomitização devida a dissolução de gesso.

Na figura 4 projectam-se os pontos correspondentes às águas do Turoniano e as linhas evolutivas correspondentes aos processos referidos acima.

Nos Quadros II e III dão-se exemplos de dois balanços de massa aplicados a águas deste aquífero.

O primeiro corresponde a um processo de desdolomitização acompanhada, ainda, da dissolução de cerca de uma milimole de CO_2 . Como se trata de reacções que se processam em sistema fechado o referido CO_2 poderá ser procedente da oxidação de matéria orgânica ou da oxidação de lignitos. Esta segunda hipótese parece mais plausível dada a grande quantidade de carbono inorgânico total que se observou num dos locais, como já foi referido anteriormente (ver 2º exemplo).

No segundo exemplo (Quadro III) as variações observadas podem ser explicadas pela dissolução de gesso, halite e calcite. Esta última seria possível devido à entrada de 12.3 mmol/L de CO_2 . O aumento de NaCl poderá ser devido à dissolução de pequenas massas de halite dispersas nos leitos menos permeáveis ou mistura com águas salgadas armazenadas nos mesmos. Finalmente o resultado do balanço aponta, ainda, para a ocorrência de troca iónica.



Este processo e a reacção oposta, parecem bastante comuns a avaliar pelas projecções de Na vs Cl e $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ vs Ca + Mg.

Quadro II

Exemplo 1

Equações de balanço

$$\Delta \text{Ca}_T = 14.94 - 2.77 = 1\alpha_{\text{calcite}} + 1\alpha_{\text{dolomite}} + 1\alpha_{\text{gesso}}$$

$$\Delta \text{Mg}_T = 3.29 - 0.78 = 1\alpha_{\text{dolomite}}$$

$$\Delta \text{C}_T = 7.68 - 6.66 = 1\alpha_{\text{calcite}} + 2\alpha_{\text{dolomite}} + 1\alpha_{\text{CO}_2}$$

$$\Delta \text{S}_T = 15.04 - 0.43 = 1\alpha_{\text{gesso}}$$

Resultados

$$\Delta \text{Ca}_T = -4.97 \text{ calcite} + 2.51 \text{ dolomite} + 14.61 \text{ gesso}$$

$$\Delta \text{Mg}_T = 2.51 \text{ dolomite}$$

$$\Delta \text{C}_T = -4.97 \text{ calcite} + 2.51 \text{ dolomite} + 0.96 \text{ CO}_2$$

$$\Delta \text{S}_T = 14.61 \text{ gesso}$$

Quadro III

Exemplo 2

Equações de balanço

$$\Delta \text{Ca}_T = 8.48 - 2.32 = 1\alpha_{\text{calcite}} + 1\alpha_{\text{gesso}} + 1\alpha_{\text{Ca/Na}}$$

$$\Delta \text{C}_T = 21.01 - 5.04 = 1\alpha_{\text{calcite}} + 1\alpha_{\text{CO}_2}$$

$$\Delta \text{S}_T = 2.49 - 0.38 = 1\alpha_{\text{gesso}}$$

$$\Delta \text{Na}_T = 2.27 - 1.65 = 1\alpha_{\text{halite}} + 2\alpha_{\text{Ca/Na}}$$

$$\Delta \text{Cl}_T = 3.10 - 1.63 = 1\alpha_{\text{halite}}$$

Resultados

$$\Delta \text{Ca}_T = 3.63 \text{ calcite} + 2.11 \text{ gesso} + 0.43 \text{ Ca/Na}$$

$$\Delta \text{C}_T = 3.63 \text{ calcite} + 12.34 \text{ CO}_2$$

$$\Delta \text{S}_T = 2.11 \text{ gesso}$$

$$\Delta \text{Na}_T = 1.47 \text{ halite} - 2 \times 0.43 \text{ Ca/Na}$$

$$\Delta \text{Cl}_T = 1.47 \text{ halite}$$

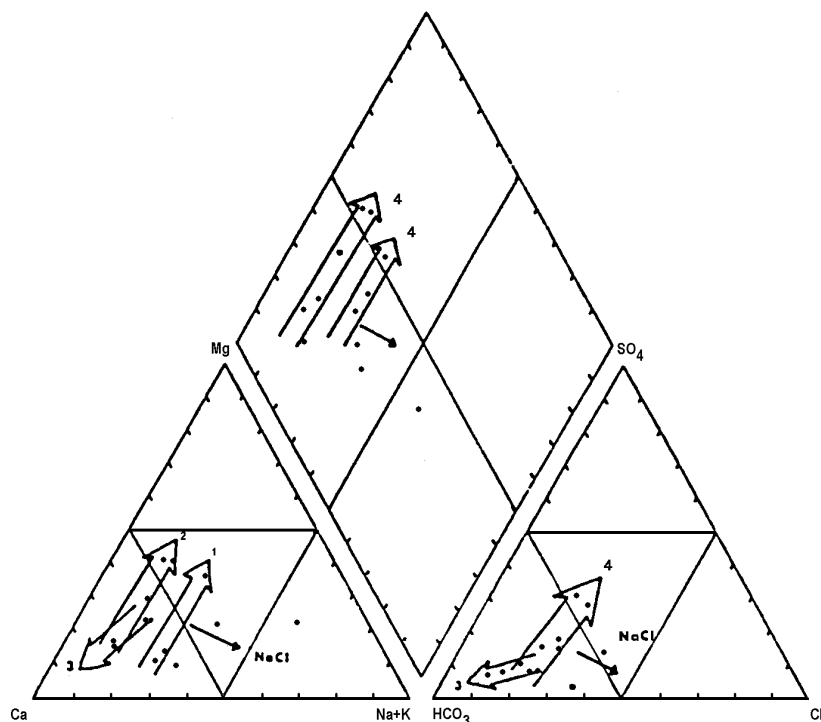


Fig. 4 – Projecção das amostras referentes ao Turoniano. Linhas evolutivas correspondentes a: 1 – Dissolução sequencial calcite/dolomite; 2 – Idem com enriquecimento em CO_2 ; 3 – Dissolução de calcite devido a enriquecimento em CO_2 ; 4 – Desdolomitização devida a dissolução de gesso.

5. CONCLUSÕES

A simulação de processos hidrogeoquímicos mostrou ser uma metodologia interessante capaz de ajudar a compreender os fenómenos responsáveis por fácies hidroquímicas observadas.

A escolha das fases a incluir na simulação e das condições em que os processos se desenvolvem pode ser ajudada por uma judiciosa análise dos dados reais e realizando balanços de massa.

Os resultados obtidos indicam que as composições médias são compatíveis com processos de dissolução de calcite em sistema aberto a uma fase gasosa contendo CO_2 a uma pressão situada entre 10^{-2} e $10^{-1.2}$ atm ou em sistema misto.

De entre os processos mais importantes, responsáveis pela existência de composições mais afastadas dos valores médios, podem-se referir: o enriquecimento em CO_2 cedido pelas rochas constituintes dos reservatórios (lignitos, etc.), dissolução de gesso, acompanhado, ou não, de dissolução de dolomite e precipitação de calcite, fenómenos de troca iónica, etc.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. & C. SILVA (1990) - "MISOLEQ - Um Programa para Modelação de Processos Reactivos Envolvendo Minerais, Gases e Água", Geolis, vol. IV, fase. 1 e 2, pp. 217-227, Lisboa.
- ARNORSSON, S., S. SIGURDSSON, H. SVAVARSSON (1982) - "The Chemistry of Geothermal Waters in Iceland. I. Calculation of Aqueous Speciation from 0 to 370°C", *Geoch. et Cosmoch. Acta*, vol. 46, pp. 1513-1532.
- BERTHOU, P. Y. (1973) - "Le Cénomanién de l'Estrémadure Portugaise", *Men. Serv. Geol. de Portugal*, nº 4 23 (nova série), 168 pp., Lisboa.
- CARVALHO, M. R. (1989) - "HIDSPEC, Um Programa para Especificação e Cálculo de Equilíbrios Água/Rocha. Aplicações", Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 238 pp.
- CARVALHO, M. R. & C. ALMEIDA (1989) - "HIDSPEC - Um Programa para Especificação e Cálculo de Equilíbrios Água/Rocha", *Geociências, Rev. Univ. Aveiro*, vol. 4 (2), 1-22, Aveiro.
- CHOFFAT, P. (1885) - "Recueil des Monographies Stratigraphiques sur le Système Crétacique du Portugal", *Sec. Trab. Geológicos de Portugal*, 68 pp., Lisboa.
- CRUZ, J. & S. PITEIRA (1985) - "Hidrogeologia do Cretácico Carbonatado de uma Área a NE de Sintra", *Relatório de Estágio de Licenciatura*, Univ. de Lisboa.
- GRAÇA, H. (1986) - "Estudo Hidrogeológico da Região de Almargem do Bispo-Vale de Lobos", *Relatório de Estágio de Licenciatura*, Univ. de Lisboa.
- HELGESSION, H. C. (1969) - "Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures", *Am. Journ. Science*, vol. 267, pp. 729-804.
- 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, pp. 1005-1019.
- LEE, R. W. & D. J. STRICKLAND (1988) - "Geochemistry of Groundwater in Tertiary and Cretaceous Sediments of the South Eastern Coastal Plain in Eastern Georgia, South Carolina, and Southeastern North Carolina", *Water Resour. Res.*, vol. 24 (2), pp. 291-303.
- MALHEIRO, A. M. A., GOMES, C. & L. MARTINS (1983) - "Relações da Litologia com a Hidroquímica no Maciço de Sintra", *Relatório de Estágio de Licenciatura*, Univ. de Lisboa.
- NORDSTROM, D. K., E. A. JENNE (1977) - "Fluorite Solubility Equilibria in Selected Geothermal Waters", *Geoch. et Cosmoch. Acta*, vol. 41, pp. 175-188.
- PARKHURST, D. L., L. N. PLUMMER & D. C. THORNSTENSON (1982) - "BALANCE - A Computer Program for Calculating Mass Transfer for Geochemical Reactions in Ground Water", *U. S. Geol. Surv. Water Resour. Invest.*, vol. 82-14.
- PLUMMER L. N. (1977) - "Defining Reactions and Mass Transfer in Part of the Floridan Aquifer", *Water Resources Research*, vol. 13 (5), pp. 801-812.
- PLUMMER, L. N. & E. BUSENBERG (1982) - "The Solubilities of Calcite, Aragonite, and Vaterite in CO₂-H₂O Solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O", *Geochim. Cosmochimica Acta*, 46, 1011-1040.

- PLUMMER, L. N., J. F. BUSHY, R. V. LEE & B. B. HANSHAW (1990) - "Geochemical Modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming, and South. Dakota",. Water Resources Research, vol. 26 (9), pp. 1981-2014.
- TRUESDELL, A. H., H. F. JONES (1974) - "WATEQ - A Computer Program for Calculating Chemical Equilibria of Natural Waters", U.S. Geol. Survey Jour. Research, vol. 2, pp. 233-248.
- WIGLEY, T. M. L. & L. N. PLUMMER (1976) - "Mixing of Carbonate Waters", Geoch. et Cosmochimica Acta, vol. 40, pp. 989-995.