



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**SISTEMAS HIDROMINERAIS NOS TERRENOS GRANÍTICOS
DA ZONA CENTRO-IBÉRICA EM PORTUGAL CENTRAL:
PERSPECTIVAS QUÍMICAS, ISOTÓPICAS E GENÉTICAS SOBRE AS
ÁGUAS SULFÚREAS**

MANUEL DE JESUS FERREIRA MORAIS

DOUTORAMENTO EM ENGENHARIA GEOLÓGICA
ESPECIALIDADE EM HIDROGEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS

Orientadores Científicos

Prof. Doutor Clemente Recio Hernández
Faculdade de Ciências da Universidade de Salamanca

Prof. Doutor José Manuel Martins de Azevedo
Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra

2012

Capa:
Manuel Morais/Cláudia Morais (Foto composição)

DEDICATÓRIA

À memória de Diniz Augusto Morais (1927-2010)

e

*a Clotilde de Assunção Ferreira,
meus pais.*

“Acima da verdade estão os deuses.
A nossa ciência é uma falhada cópia
Da certeza com que eles
Sabem que há o Universo.”

(Ricardo Reis, *in*: Odes)
Fernando Pessoa

ÍNDICE GERAL

Índice de figuras	xii
Índice de tabelas	xix
Resumo	xxiii
Abstract	xxv
Agradecimentos	xxvii
Capítulo 1	1
Introdução	
1.1 - As águas sulfúreas da Zona Centro Ibérica: características geológicas e tectónicas gerais desta província hidromineral	1
1.2 - Trabalhos antecedentes	4
1.3 - Estado da arte	4
1.4 - Objectivos e metodologia geral	5
Capítulo 2	7
Os sítios e os aspectos que foram estudados	
2.1 - O espaço geográfico e geomorfológico	7
2.2 - Caracterização climática sumária	10
2.3 - Enquadramento geológico	10
2.3.1 Litologia	10
2.3.2 Tectónica	12
2.4 - Características gerais das nascentes estudadas	12
2.4.1 - Nascentes minerais termais	13
2.4.1.1 - Termas de S. Pedro do Sul	13
2.4.1.2 - Termas (ou Banhos) de Alcafache	13
2.4.1.3 - Caldas de Sangemil	14
2.4.1.4 - Caldas de Manteigas	14
2.4.1.5 - Termas do Carvalhal	14
2.4.1.6 - Unhais da Serra	15
2.4.1.7 - Longroiva	18
2.4.1.8 - Caldas da Felgueira	18
2.4.1.9 - Caldas da Cavaca	20
2.4.2 - Nascentes minerais frias	20
2.4.2.1 - Granjal	20
2.4.2.2 - Sezures	21
2.4.2.3 - Areola	21
2.4.2.4 - S. Geraldo	21
2.5 - Conclusões	21

Capítulo 3	25
Considerações teóricas gerais sobre equilíbrio químico e cinética química	
3.1 - Equilíbrio químico	25
3.1.1 - Constante de equilíbrio numa reacção	25
3.1.2 - Variação da constante de equilíbrio com a temperatura	26
3.1.3 - Quociente da reacção e o afastamento do equilíbrio	27
3.1.4 - Actividades	28
3.1.5 - Especificação e cálculo automático	30
3.2 - Cinética química	32
3.2.1 - Equações cinéticas (ou lei da velocidade de reacção) e ordem de reacção	32
3.2.2 - Forma diferencial e integrada de leis de velocidade para reacções elementares	34
3.2.3 - Velocidade de reacção e a constante de equilíbrio	36
3.2.4 - Catálise	36
Capítulo 4	39
Investigação Hidrogeoquímica	
4.1 - Introdução	39
4.2 - Metodologia, amostragem e análises físico-químicas	39
4.2.1 - Parâmetros de campo	40
4.2.2 - Constituintes dissolvidos	41
4.2.3 - Verificação das análises	42
4.3 - Caracterização hidroquímica das águas minerais	43
4.3.1 - Análise de alguns parâmetros físico-químicos de interesse	43
4.3.1.1 - Temperatura e pH	43
4.3.1.2 - Potencial redox e oxigénio dissolvido	46
4.3.1.2.1 - Características redox das águas sulfúreas	48
4.3.1.2.2 - Validade das medidas de potencial redox	49
4.3.1.2.3 - Evolução electroquímica	52
4.3.1.3 - O sistema carbonato e o Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	54
4.3.1.4 - Alcalinidade total e alcalinidade carbonatada	56
4.3.1.5 - Sulfuração total	57
4.3.1.6 - Sílica	58
4.4 - Caracterização sumária de algumas águas de aquíferos freáticos	58
4.5 - Evolução geoquímica do CID em aquíferos silicatados	60
4.5.1 - A $p\text{CO}_2$ como prognóstico da origem do CID das águas minerais e freáticas ..	62
4.6 - Fácies e classificação hidroquímica das águas minerais	65
4.7 - Índices hidrogeoquímicos	65
4.7.1 - Classificação baseada em índices hidrogeoquímicos	69
4.8 - Análise factorial em modo R aplicada às águas sulfúreas	71
4.8.1 - Análise dos resultados	72
4.9 - Discussão sobre a origem dos elementos halogéneos (Cl, F, Br) e do B	74
4.9.1 - Origem do fluoreto	74
4.9.2 - Origem dos elementos conservativos (Cl, Br e B)	77
4.10 - Evolução química e isotópica temporal das águas minerais	79
4.10.1 - Análise da evolução química elementar	80
4.10.2 - Avaliação da variação isotópica no intervalo de uma década	85
4.10.3 - Conclusão	87

Capítulo 5	89
Equilíbrio solução – mineral, geotermometria química e isotópica	
5.1 - Equilíbrio solução – mineral	89
5.1.1 - Índices de Saturação	89
5.1.2 - Diagramas de actividade	93
5.2 - Geotermometria química	96
5.2.1 - Princípios gerais e aplicação às águas minerais	96
5.2.2 - Geotermómetros da sílica	98
5.2.2.1 - Aplicação dos geotermómetros da sílica	100
5.2.2.1.1 - Sobre a necessidade de correcção para o efeito do pH	102
5.2.3 - Geotermómetros de catiões	103
5.2.3.1 - Geotermómetros baseados na razão Na/K	103
5.2.3.1.1 - Aplicação às águas minerais dos geotermómetros baseados na razão Na/K	105
5.2.3.2 - O geotermómetro Na-K-Ca	107
5.2.3.2.1 - Desenvolvimentos do geotermómetro Na-K-Ca (as correcções para o CO ₂ e para o magnésio)	108
5.2.3.2.2 - Aplicação do geotermómetro Na-K-Ca e das correcções para o CO ₂ e para o Mg; e ainda os geotermómetros Na-Ca e K-Ca	108
5.2.3.3 - Geotermómetros Ca/Na e Ca/K	110
5.2.3.4 - Outros geotermómetros: geotermómetros envolvendo o Li e os geotermómetros K-Mg	110
5.2.3.4.1 - Geotermómetros Na/Li e Mg ^{0.5} /Li	110
5.2.3.4.2 - Aplicação dos geotermómetros que envolvem o Li	111
5.2.3.5 - Os geotermómetros K-Mg	111
5.2.3.5.1 - Aplicação dos geotermómetros K-Mg	113
5.2.4 - O diagrama Na-K-Mg ^{1/2} e os diagramas log-log	113
5.2.4.1 - O diagrama Na-K-Mg ^{1/2}	113
5.2.4.2 - Os diagramas log-log	118
5.3 - Geotermometria isotópica: princípios gerais	120
5.3.1 - Geotermómetros isotópicos do oxigénio (no sistema SO ₄ ⁻² - H ₂ O)	121
5.3.2 - Geotermómetros isotópicos do enxofre (no sistema SO ₄ ⁻² - HS ⁻ ; H ₂ S)	123
5.3.3 - Aplicação às águas minerais	124
5.4 - Conclusão: temperatura de base das águas minerais e estado de equilíbrio água – rocha	125
5.5 - Modelo de mistura sílica - entalpia	127
Capítulo 6	131
Fundamentos de química isotópica	
6.1 - Introdução	131
6.2 - Isótopos estáveis	131
6.2.1 - Definição e abundâncias médias	131
6.2.2 - O valor δ (delta)	132
6.3 - Padrões internacionais	134
6.4 - O efeito dos isótopos e o fraccionamento isotópico	135
6.4.1 - Teoria do fraccionamento de isótopos estáveis	136
6.4.2 - Processos de fraccionamento isotópico	139
6.4.3 - Fraccionamento em equilíbrio: as reacções de troca isotópica e o factor de Fraccionamento (α)	140

6.4.4 - Descrição matemática do factor de fraccionamento (α) e a sua relação com outras formulações isotópicas: o factor de enriquecimento (ϵ) e a diferença isotópica (Δ)	141
6.4.5 - Um exemplo de fraccionamento isotópico em equilíbrio	143
6.4.6 - Dependência do factor de fraccionamento com a temperatura	144
6.4.6.1 - Aplicação termométrica	146
6.4.7 - Fraccionamento cinético	147
6.5 – Equação de balanço de massa isotópico	148
6.6 - O uso da equação de Rayleigh em sistemas isotópicos	150
6.6.1 - Representação gráfica da equação de Rayleigh aplicada à evolução de sistemas isotópicos	151
6.6 - Espectrómetro de massa (de razão isotópica)	153
6.7 - Isótopos radioactivos	155
6.7.1 - Lei do decaimento radioactivo	155
6.7.2 - Actividade radioactiva e tempo de meia vida	156
6.7.3 - Técnicas de medida	157
6.7.3.1 - Expressão dos resultados	158
Capítulo 7	159
Isótopos de oxigénio e hidrogénio da molécula de água	
7.1 - Isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio	159
7.1.1 - Introdução	159
7.1.2 - Fraccionamento isotópico na atmosfera (durante a evaporação e condensação da água)	159
7.1.2.1 - Fraccionamento cinético durante a evaporação (primária)	159
7.1.2.2 - Fraccionamento isotópico em equilíbrio durante a condensação do vapor de água	160
7.1.3 - Factores que controlam os valores de δD e $\delta^{18}O$ das águas meteóricas	161
7.1.4 - Relação entre os valores de δD e $\delta^{18}O$ das águas meteóricas: Linhas das Águas Meteóricas	163
7.1.5 - Desvios da composição em deutério e oxigénio-18 das águas subterrâneas relativamente à LAMM	166
7.1.6 - Amostragem e procedimentos analíticos	169
7.1.6.1 - Colheita e preservação das amostras	169
7.1.6.2 - Técnicas de preparação das amostras para medição por espectrometria de massa	169
7.1.7 - Análise e discussão dos resultados	170
7.1.7.1 - Águas Minerais e Freáticas da bacia hidrográfica do Dão	170
7.1.7.2 - Distribuição das águas locais e minerais do Dão no diagrama $\delta D - \delta^{18}O$: (Origem na precipitação das águas minerais)	170
7.1.7.3 - O diagrama $\delta D - \delta^{18}O$ para as águas minerais e termais da região das Beiras	173
7.1.7.4 - Ausência de trocas isotópicas com a matriz rochosa do aquífero	175
7.1.7.5 - Efeito da altitude <i>versus</i> efeito paleoclimático: a problemática da recarga (zona e época de recarga)	175
7.2 - Isótopo radioactivo do hidrogénio (trítio)	179
7.2.1 - Introdução	179
7.2.2 - Amostragem e técnica analítica	180
7.2.3 - Discussão dos resultados	181
7.3 - Conclusões	182

Capítulo 8	183
Geoquímica isotópica do carbono inorgânico dissolvido nas águas minerais das Beiras	
8.1 - Isótopos estáveis de carbono (^{12}C e ^{13}C)	183
8.1.1 - Mecanismos de fraccionamento	183
8.1.1.1 - Efeitos isotópicos cinéticos durante a fotossíntese: $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 do solo ..	183
8.1.1.2. - Fraccionamento isotópico em equilíbrio entre as várias espécies do CID e o $\text{CO}_2(\text{g})$	184
8.1.1.3 - Evolução da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) do CID em águas de aquíferos silicatados	185
8.1.2 - Amostragem e técnicas analíticas	186
8.1.3 - Interpretação dos dados sobre os isótopos estáveis de carbono	188
8.1.3.1 - O $\delta^{13}\text{C}$ do CID das águas freáticas	188
8.1.3.2 - Estimativa do $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 do solo em áreas de recarga actuais	189
8.1.3.3 - O $\delta^{13}\text{C}$ do CID das águas minerais da região das Beiras	189
8.1.3.4 - Possíveis origens para o carbono dissolvido nas águas minerais	190
8.2 – Isótopo radioactivo de carbono (^{14}C)	192
8.2.1 – Generalidades	192
8.2.2 - Amostragem e técnicas analíticas	193
8.2.3 – Discussão dos resultados	194
8.2.3.1 - Idades Radiométricas	195
8.2.3.1.1. - Modelos para a determinação do factor de diluição “q”	196
8.2.3.2 - Discussão dos modelos de correcção aplicados aos dados de ^{14}C	198
 Capítulo 9	 201
Geoquímica isotópica do enxofre dissolvido nas águas minerais das Beiras	
9.1 - Introdução	201
9.2 - Variação das razões isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ na natureza	201
9.3 - Mecanismos de fraccionamento dos isótopos de enxofre	202
9.3.1 - Redução bioquímica do sulfato	202
9.3.2 - Redução termoquímica do sulfato	203
9.3.3 - Fraccionamento associado à oxidação biológica e abiológica de sulfuretos	204
9.3.4 - Reacções de troca isotópica	204
9.4 - Técnicas de amostragem e analíticas	205
9.5 - Interpretação dos resultados das análises isotópicas ao enxofre dissolvido	208
9.5.1 - Fraccionamento em equilíbrio vs. fraccionamento cinético	209
9.5.2 - Ajuste ao modelo “Rayleigh” de fraccionamento isotópico	209
9.6 - O $\delta^{18}\text{O}$ do sulfato dissolvido em algumas águas minerais	212
9.7 - Bactérias redutoras de sulfato (BRS) nas águas minerais e termais	214
9.8 - Conclusão	216
 Capítulo 10	 219
Modelação geoquímica por transferência de massa	
10.1 - Transferência de massa entre águas não minerais e águas minerais	219
 Capítulo 11	 223
Conclusões, recomendações e perspectivas de futura investigação	
 Bibliografia	 227

Anexos	245
Anexo I - Resultados da especiação e cálculos de equilíbrio para as águas minerais estudadas, com recurso ao programa WATEQ4F	245
Anexo II - Resultados da análise factorial	269
Anexo III - Equações para construção dos diagramas de actividades	275
Anexo IV - Equações dos geotermómetros de solutos e isotópicos	277
Anexo V . Resultados do programa NETPATHXL	285

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1** – a) Zonas paleogeográficas e tectónicas do território português. b) Distribuição das águas minerais sulfúreas alcalinas no contexto de grandes unidades geológicas portuguesas (modificado de Calado, 2001). **3**
- Figura 1.2** – Projecção dos pólos de águas sulfúreas alcalinas e águas gasocarbónicas na rede de falhas activas e lineamentos geológicos do Norte e Centro de Portugal (baseado em Calado, 2001). **3**
- Figura 2.1** – Mapa sobre a localização geográfica das nascentes estudadas, com a indicação da rede hidrográfica principal e de algumas serranias. **8**
- Figura 2.2** – Esboço tectónico para as nascentes sulfúreas alcalinas da região das Beiras (adaptado de Portugal Ferreira, 1996). **12**
- Figura 2.3** – Abundante biogleia nas paredes rochosas por onde escoa a água sulfúrea das nascentes do Granjal (a), S. Geraldo (b) e Sezures (c). São perceptíveis as deficientes condições de captação destas águas. **23**
- Figura 3.1** – Processo iterativo de cálculo da especiação dos constituintes de uma solução aquosa. **31**
- Figura 3.2** – Diagrama de estados de transição para uma reacção não catalisada (linha superior a cheio) e catalisada (linha inferior a tracejado). P= produto; R = reagentes; $\Delta G^{\ddagger cat}$ = energia de activação de uma reacção catalisada; $\Delta G^{\ddagger não cat}$ = energia de activação de uma reacção não catalisada; ΔG^0 = variação da energia livre padrão da reacção; G = Energia livre; R = coordenada de reacção (sentidos de progressão de reacção). **37**
- Figura 4.1** – Comparação das medidas de Eh nas campanhas de campo dos anos de 1996 e 2008. **51**
- Figura 4.2** – Comparação entre os valores de Eh medidos no campo e os potenciais calculados pelo par redox SO_4^{2-}/HS^- usando a equação de Nernst, para as águas sulfúreas estudadas. **51**
- Figura 4.3** – Sequência de processos de redução como reflectido pela composição química de águas subterrâneas e a classificação de Berner de ambientes redox. Modificado de Appelo e Postma (1993). **53**
- Figura 4.4** – Distribuição relativa da actividade das espécies que compõem o CID em função do pH, a 25 °C, em água pura. **56**
- Figura 4.5** – Dissociação do sulfídrico na água pura a 25 °C, em função do pH. Extraída de Clark e Fritz (1997). **58**

Figura 4.6 – Diagrama quadrado de Langelier- Ludwig para as águas minerais e hiposalinas analisadas.	60
Figura 4.7 – Diagrama de Piper para as águas minerais.	66
Figura 4.8 – Relação entre o F e o Ca de águas sulfúreas alcalinas do Norte e Centro do país.	76
Figura 4.9 – Gráfico Br <i>versus</i> Cl para as águas sulfúreas alcalinas do Norte e Centro do país.	78
Figura 4.10 – Gráfico B <i>versus</i> Cl para as águas sulfúreas alcalinas do Norte e Centro do país.	78
Figura 4.11 – Tendência temporal da concentração em sulfato na água termal da Felgueira durante o período de 1951 a 2008. Extraída de Morais (2010).	84
Figura 4.12 – Análise comparativa, dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido, entre as colheitas de 1996 e 2008.	86
Figura 4.13 – Análise comparativa, dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato dissolvido, entre as colheitas de 1996 e 2008.	86
Figura 4.14 – Análise comparativa, dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfidrato dissolvido, entre as colheitas de 1996 e 2008.	87
Figura 5.1 - Estado de saturação das águas sulfúreas estudadas relativamente ao mineral calcite.	91
Figura 5.2 - Estado de saturação das águas sulfúreas estudadas relativamente ao mineral fluorite.	91
Figura 5.3 - Estado de saturação das águas sulfúreas estudadas relativamente aos minerais calcedónia e quartzo.	92
Figura 5.4 (a) – Diagrama de actividades no sistema $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, mostrando as relações de estabilidade entre os minerais gibsite, caulinite, montemorilonite sódica e albite. (b) - Diagrama de actividades no sistema $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, mostrando as relações de estabilidade entre os minerais gibsite, caulinite, montemorilonite cálcica e anortite. (c) - Diagrama de actividades no sistema $\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mostrando as relações de estabilidade entre os minerais gibsite, caulinite, moscovite e microclina. Os campos de estabilidade para os 25 °C são de Tardy (1971), e para os 100 °C apenas estão desenhados para os minerais envolvidos na área de projecção das águas estudadas. As linhas verticais que representariam condições de saturação em sílica não estão desenhadas, sendo que, um valor de $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ igual a -3,95 e a -3.08 representam saturação em relação ao quartzo às temperaturas de 25 e 100 °C, respectivamente. Os correspondentes valores para a sílica amorfa são: $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -2,74$ e $-2,22$. As abreviaturas utilizadas na designação das águas estão indicadas na Tabela 4.1.	94

- Figura 5.5** – Curvas de solubilidade para vários polimorfos de sílica: Sílica amorfa; Cristobalite- β ; Cristobalite- α ; Calcedónia e Quartzo. Fonte: Nicholson (1993). 99
- Figura 5.6** – O efeito do pH sobre a solubilidade do quartzo a várias temperaturas. Extraído de Fournier (1981). 99
- Figura 5.7** – Temperaturas medidas em furos de exploração em áreas hidrotermais de baixa temperatura da Islândia, comparadas com as temperaturas obtidas pelos geotermómetros da sílica (calcedónia e quartzo). (Extraída e adaptada de Arnórsson, 1975). 102
- Figura 5.8** – Relação de $\log (Na/K)$ com a temperatura absoluta T. Curvas de equilíbrio albite - microclina, albite - adularia e montmorilonite-Na - montmorilonite-K. As curvas WG, RF, DN, AS, AT e FT, correspondem à representação das relações geotermométricas estabelecidas por Giggenbach *et al.* (1983), Fournier (1979), Nieva e Nieva (1987), Arnórsson (1983), Truesdell (1976) e Tonani (1980), respectivamente. Referências e figura extraídas de Fournier (1991). 106
- Figura 5.9** – Projecção ternária Na/1000, K/100 e $Mg^{1/2}$ usada para determinação das temperaturas no reservatório e reconhecimento de águas equilibradas adequadas a cálculos geotermométricos. Diagrama original proposto por Giggenbach (1988) 114
- Figura 5.10** – O diagrama triangular Na/1000, K/100, $Mg^{1/2}$ revisto por Fournier (1990, *in* Nicholson, 1993), mostrando a variação da posição da “linha de equilíbrio completo” determinada pelas uso de diferentes equações geotermométricas (WG – Giggenbach, 1988; RF – Fournier, 1979; AT – Truesdell 1976, *in* Fournier 1981). 115
- Figura 5.11** – Diagrama triangular Na/400, K/10 e $Mg^{1/2}$ segundo Giggenbach e Corrales (1992). 116
- Figura 5.12** – Avaliação gráfica (Giggenbach, 1988) das temperaturas de equilíbrio Na – K e K- Mg, e da pressão parcial de CO_2 , usando as concentrações em K, Mg e Ca (em mg/kg) das águas minerais. A linha de dissolução de rocha mostra a evolução de soluções de 10,100 e 1000 gr num kg de água, de uma rocha de composição crustal média 117
- Figura 5.13** – Relação entre $\log (H_4SiO_4)$ e $\log (Na/K)$ para as águas sulfúreas estudadas. Q= equilíbrio quartzo-adularia-albite; C= equilíbrio calcedónia-adularia-albite. As rectas de concordância têm por equação $\log H_4SiO_4 = -1,11 + \log (Na/K) - 1,20$, para o equilíbrio com o quartzo, e $\log H_4SiO_4 = -1,03 + \log (Na/K) - 1,12$, para o equilíbrio com a calcedónia. Correspondem à combinação das equações termométricas: $\log (Na/K) = 1170/T - 1,42$ (Michard, 1990) e $\log H_4SiO_4 = -1306/T + 0,38$ (quartzo; Truesdell, 1975, *in* Michard e Beaucaire,1993), ou $\log H_4SiO_4 = -1210/T + 0,35$ (calcedónia; Helgeson *et al.*, 1978), com T sendo a temperatura absoluta e as concentrações dos elementos dadas em mol/L. 119
- Figura 5.14** – Correspondência entre $\log (Ca/K^2)$ e $\log (Na/K)$ para as águas sulfúreas estudadas. A recta de equilíbrio corresponde à associação laumontite-adularia-albite-quartzo e tem por equação $\log (Ca/K^2) = 2,59 \log (Na/K) - 0,26$, obtida pela conjugação da relação empírica $\log (Ca/K^2) = 3030/T - 3,94$ (Michard e Beaucaire, 119

1993) e da relação termométrica de Fournier e Truesdell (1973): $\log (\text{Na/K}) + 4/3 \log (\text{Ca}^{1/2}/\text{K}) = 1647/T - 2,24$, sendo T a temperatura absoluta e as concentrações dos elementos Na, K, e Ca dados em mol/L.

Figura 5.15 – Relação entre $\log (\text{Mg/K}^2)$ e $\log (\text{Na/K})$ para as águas sulfúreas estudadas. As rectas (M) e (G) correspondentes ao equilíbrio “mlp” têm por equações: $\log (\text{Mg/K}^2) = 2,56 \log (\text{Na/K}) - 2,20$ e $\log (\text{Mg/K}^2) = 3,17 \log (\text{Na/K}) - 4,04$, respectivamente. A equação $\log (\text{Mg/K}^2) = 2,7 \log (\text{Na/K}) - 2$ corresponde à associação de equilíbrio “µml”.

Figura 5.16 – Factores de fraccionamento *versus* temperatura, para a distribuição em equilíbrio de isótopos de oxigénio entre as fases CO_2 , SO_4^{2-} , HSO_4^- , $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ e $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$. Os dados são de: (1) Bottinga 1968 e Bottinga e Craig (1968); (2) Lloyd (1968) e (3) Mizutani e Rafter (1969) e Mizutani (1971). Modificado de Truesdell e Hulston (1980).

Figura 5.17 – Fraccionamento em equilíbrio de isótopos de enxofre entre SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_2 , H_2S e HS^- . Os dados são de: (1) Sakai (1957); (2) Robinson (1973) e (3) Thode *et al.* (1971). Modificado de Truesdell e Hulston (1980).

Figura 5.18 – Modelo de mistura sílica – entalpia para as águas estudadas. A linha a tracejado representa a curva de solubilidade da calcedónia, a cheio a do quartzo, e a ponteadado na condição de perda máxima de vapor.

Figura 6.1 – Os três isótopos de hidrogénio e as suas estruturas atómicas.

Figura 6.2 – Perfil esquemático da energia potencial na interacção de dois átomos numa molécula diatómica.

Figura 6.3 – Representação esquemática de uma mistura binária de compostos com diferentes composições isotópicas. $Q = Q_1 + Q_2$; $f_1 = Q_1/Q$; $f_2 = Q_2/Q$.

Figura 6.4 – Evolução isotópica do reagente, produto instantâneo e produto acumulado, durante processos de fraccionamento isotópico cinéticos em sistema aberto e fechado com respeito aos reservatórios de reagente e produto. Descrição da figura no texto. Baseada em Fritz e Fontes (1980).

Figura 6.5 – Desenho esquemático de um espectrómetro de massa de razão isotópica. Modificado de Hoefs (2004).

Figura 7.1 – Evolução da composição isotópica da água na atmosfera. Baseado em figura do sítio: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html> (2005).

Figura 7.2 – Distribuição dos valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ para a precipitação no Norte de Portugal registados pelas estações (Porto, Penhas Douradas, Vila Real e Bragança), que integram a rede mundial de monitorização do IAEA/WMO, cuja base de dados está disponível em <http://www.iaea.org/water> (2005).

Figura 7.3 – O parâmetro excesso em deutério “d” em função da humidade “h” durante a evaporação da água da superfície dos oceanos. Retirada de Clark e Fritz

(1997). Fonte: Craig, 1961; Clark e Fritz, 1997.

- Figura 7.4** – Diagrama esquemático sobre factores e processos hidrológicos que afectam a composição isotópica da água na atmosfera. Extraída do sítio: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html> (2005). **166**
- Figura 7.5** – Tendências esquemáticas de diferentes processos de troca isotópica que podem influenciar os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD de águas subterrâneas. Extraída de: <http://snr.unl.edu/harvey/isoprimer.htm#> **168**
- Figura 7.6** – Enriquecimento em oxigénio-18 de fluidos geotermiais comparativamente às águas meteóricas locais. Extraída de Nicholson (1993). **168**
- Figura 7.7** – Distribuição geográfica das amostras de águas freáticas e minerais ao longo da bacia hidrográfica do rio Dão e respectivos dados isotópicos. **171**
- Figura 7.8** – Distribuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD de águas freáticas e minerais do vale do rio Dão, comparativamente à linha das águas meteóricas mundial (LAMM). **172**
- Figura 7.9** – Diagrama $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ onde estão projectadas águas minerais das Beiras e representadas linhas de águas meteóricas e minerais. **173**
- Figura 7.10** – Variação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de águas freáticas e minerais do vale do rio Dão. **176**
- Figura 7.11** – Variação dos valores de δD de águas freáticas e minerais do vale do rio Dão **176**
- Figura 7.12** – Composição isotópica em deutério das águas de alguns aquíferos europeus vs. idades radiométricas. Uma lacuna de idades pode ser reconhecida no Reino Unido entre os 12000 e os 20000 anos correspondendo a um período de inexistência de recarga durante o último máximo glacial devido ao solo de “permafrost” (solo permanentemente gélido). Baseado em Rozanski (1985) que providencia mais informação sobre a origem destes dados. **178**
- Figura 8.1** – Intervalos de variação do $\delta^{13}\text{C}$ medidos em vários compostos na natureza, contendo carbono oxidado (CO_2 e CID) e reduzido (CH_4 , petróleo e carvão). Modificado de Clark e Fritz (1997). **184**
- Figura 8.2** – Fraccionamento isotópico no sistema $\text{CO}_2(\text{g}) - \text{CID} - \text{CaCO}_3$, à temperatura de 25°C em condições de equilíbrio (químico e isotópico) e de saturação em CaCO_3 . (Modificado de Clark e Fritz, 1997). **185**
- Figura 8.3** – Cálculo da evolução do $\delta^{13}\text{C}$ do CID em equilíbrio com o CO_2 do solo ($\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰}$ PDB) numa água a 10°C , em condições de sistema aberto, para valores de pH correntes em águas subterrâneas de recarga. **186**
- Figura 8.4** – Esquema com as principais fases na extracção e recuperação do carbono dissolvido na água para determinação do $\delta^{13}\text{C}$ e ^{14}C . Baseada em Morais (1996). **187**

Figura 8.5 – O $\delta^{13}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido <i>versus</i> o conteúdo em CID das águas minerais e não minerais envolvidas neste trabalho.	190
Figura 8.6 – Actividade em carbono-14 v.s $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ para algumas das águas termais das Beiras e para as águas das Caldas de Monção e de Moledo.	194
Figura 9.1 – Intervalos de variação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ para alguns dos mais importantes materiais geológicos (modificado de Hoefs, 2004).	202
Figura 9.2 – Principais fases na extracção e recuperação do enxofre dissolvido na água. Modificado de Morais (1996).	206
Figura 9.3 – Relação entre a concentração em sulfato e o $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ nas águas minerais analisadas	210
Figura 9.4 – Composição isotópica do enxofre do sulfato e sulfidrato em função da fracção de sulfato remanescente após a redução bacteriológica, usando o modelo Rayleigh para o fraccionamento isotópico.	212
Figura 9.5 – Diagrama onde se representa a composição isotópica do oxigénio do sulfato de acordo com a percentagem de água na reacção de oxidação. Nele projectamos as relações entre o $\delta^{18}\text{O}$ do sulfato e das águas minerais analisadas. Baseado em Clark e Fritz (1997).	214
Figura 9.6 – Testes à presença de bactérias redutoras de sulfato usando os biodetectores BART TM . O tubo enegrecido revelou-se positivo à detecção.	216
Figura 10.1 – Modelo da evolução geoquímica entre as águas freáticas e termais analisadas pelo programa NETPAH.	221

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Isótopos usados na investigação hidrogeoquímica e objectivos a alcançar.	6
Tabela 2.1 – Dados sobre a localização geográfica, enquadramento geológico e furos de extracção das águas minerais estudadas.	9
Tabela 2.2 – Análise comparativa da composição físico-química das águas minerais de nascentes do Carvalhal. Fonte: Machado (1988).	16
Tabela 2.3 – Análise comparativa da composição físico-química das águas minerais de nascentes de Unhais. Fontes: Acciaiuoli (1952); Machado (1988); análise à água do do Furo ACP1 foi realizada no Instituto Superior Técnico e facultada pelo concessionário (2008).	17
Tabela 2.4 – Análise comparativa da composição físico-química das águas minerais de nascentes da Felgueira. Fonte: Machado (1988).	19
Tabela 4.1 – Análises químicas elementares e isotópicas das águas minerais estudadas.	44
Tabela 4.2 – Análises físico-químicas e isotópicas das águas freáticas.	59
Tabela 4.3 – Condições teóricas iniciais e finais observadas do pH e $p\text{CO}_2$ das águas minerais e freáticas.	64
Tabela 4.4 – Sequências iónicas para as águas minerais em estudo.	66
Tabela 4.5 – Índices hidrogeoquímicos, intervalos de variação e seu significado, extraídos de Hem (1985). $r=\text{meq/L}$.	67
Tabela 4.6 – Índices hidrogeoquímicos para as águas minerais e águas freáticas.	68
Tabela 4.7 – Índices hidrogeoquímicos, intervalos de variação e seu significado, com origem em Calmbach <i>et al.</i> (2003). Concentrações em ppm.	70
Tabela 4.8 – Aplicação dos índices hidrogeoquímicos segundo Calmbach <i>et al.</i> (2003) às águas minerais.	70
Tabela 4.9 – Classificação das águas minerais segundo Al-Rwaih (1984).	71
Tabela 4.10 – Matriz dos coeficientes de correlação entre parâmetros físico-químicos das águas minerais. Os valores a negrito representam significância estatística a um nível de 5% (bi-caudal).	72
Tabela 4.11 – Resultados da análise factorial em componentes principais: matriz dos factores rodada.	73

Tabela 4.12 – Evolução química temporal da água termal de Alcafache.	81
Tabela 4.13 – Evolução química temporal da água termal da Cavaca.	82
Tabela 4.14 – Evolução química temporal da água termal da Felgueira.	82
Tabela 4.15 – Evolução química temporal da água termal de S. Pedro do Sul.	83
Tabela 4.16 – Evolução química temporal da água termal de Sangemil.	83
Tabela 4.17 – Comparação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ nas colheitas de 1996 e 2008.	85
Tabela 5.1 – Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) obtidas por aplicação de geotermómetros da sílica. 1- arrefecimento condutivo; 2- arrefecimento adiabático; 3- Correção para a sílica dissociada As equações termométricas e condições de aplicabilidade estão na Tabela IV.1 do Anexo IV.	101
Tabela 5.2 – Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) obtidas por aplicação de geotermómetros Na/K. As equações termométricas e as respectivas condições de aplicação estão apresentados na Tabela IV.2 do Anexo IV.	106
Tabela 5.3 – Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) obtidas por aplicação do geotermómetro Na-K-Ca (Fournier e Truesdell, 1973) e das correções para o CO_2 (Paces, 1975) e para o Mg (Fournier & Potter, 1979). São também fornecidos os valores resultantes da aplicação das equações Na-Ca e K-Ca (Tonani, 1980 <i>in</i> Fournier, 1991). Os valores a negrito são os que devem ser considerados com a restrita aplicação do critério β . A explicação sobre o uso do geotermómetros e das correções estão dadas na Tabela IV.3 do Anexo IV.	109
Tabela 5.4 – Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) devolvidas pelas equações termométricas Na-Li; Mg-Li e K-Mg. Os valores a negrito são os que, teoricamente, deverão ser considerados por aplicação do critério $\log(K^2/\text{Mg})$. As equações dos geotermómetros estão dadas na Tabela IV.4 do Anexo IV.	112
Tabela 5.5 – Factores de fraccionamento isotópico observados e temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de equilíbrio baseadas nas escalas termométricas $\Delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}; \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O})$ e $\Delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4\text{-HS}; \text{SO}_4\text{-H}_2\text{S};)$, cujas equações estão dadas na tabela IV.5 do Anexo IV.	124
Tabela 5.6 – Estimativa da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) no reservatório para as águas termominerais estudadas.	126
Tabela 6.1 – Abundância média terrestre dos isótopos estudados. Fonte: Hoefs (2004).	133
Tabela 6.2 – Razões isotópicas absolutas de padrões primários internacionais. Segundo Hoefs (2004)	134
Tabela 6.3 – Efeito dos isótopos nas propriedades físicas da água. Fonte: Hoefs (2004).	137

Tabela 7.1 – Exemplos de linhas de águas meteóricas a várias escalas.	165
Tabela 7.2 – Valores de $\delta^{18}\text{O}$ para água termal e águas frias não minerais, de S. Pedro do Sul e Caldas da Felgueira.	175
Tabela 8.1 – Estimativa do $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 do solo em equilíbrio com as espécies de CID das águas freáticas estudadas.	189
Tabela 8.2 – (a) Valores de “q” estimados segundo os principais modelos de correcção de idades radiométricas e idades corrigidas para as águas termais das Beiras. (b) Aplicação do modelo químico na correcção das idades das águas termais.	200
Tabela 9.1 – Valores das razões isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ do enxofre dissolvido nas águas sulfúreas e parâmetros derivados da aplicação do modelo Rayleigh ao fraccionamento isotópico.	211
Tabela 10.1 – Transferência de massa (em mmol/L) calculado pelo programa NETPATH para os pares de águas freáticas - águas termais. Números positivos denotam reacções de dissolução e números negativos reacções de precipitação. Os componentes C, Na, K, Ca, Mg, Al e SiO_2 foram usados como parâmetros do modelo. Os dados referentes ao Al para as águas termais foram retirados de Machado (1988).	221

RESUMO

Um número significativo de recursos hidrominerais de baixa entalpia ocorre no Norte e Centro de Portugal. Associadas ao enorme batólito Hercínico das Beiras, seleccionámos um conjunto de 13 nascentes minerais, sendo 9 termais, com temperaturas na emergência superiores a 30 °C e as restantes 4 frias, para constituírem a população em que se baseia este estudo. Os granitos de características essencialmente calco-alcalinas estão afectados por extensas e profundas falhas, originadas durante o ciclo Hercínico e reactivadas durante a orogenia Alpina, que possibilitam o estabelecimento de circuitos hidráulicos para a água de origem meteórica. Uma água que reagindo com minerais das rochas graníticas desenvolve uma facies predominantemente HCO₃-Na, com marcado carácter alcalino e redutor. Estas águas alcalinas sulfúreas têm na sua estrutura química espécies reduzidas de enxofre e azoto, conteúdos muito pequenos em magnésio e teores relativamente altos de flúor e cloreto, que secundam em importância o anião bicarbonato, e sílica. Para estas especificidades hidroquímicas contribuíram processos como dissolução e precipitação de minerais, reacções redox, reacções de troca iónica e processos bacteriológicos. A interacção da água com aluminossilicatos consome protões, adequadamente fornecidos em sistema parcialmente aberto a uma fonte limitada de gás CO₂ em profundidade, fazendo aumentar o pH, possivelmente também controlado pelo equilíbrio com fases carbonatadas. A generalidade dos geotermómetros químicos aponta para temperaturas no reservatório inferiores a 125 °C o que faz estes sistemas hidrotermais serem de baixa entalpia, com tempos de residência que ascendem a milhares de anos a julgar pelas determinações em ¹⁴C efectuadas para algumas das águas estudadas. O factor tempo é aliás sinalizado na análise factorial efectuada, e trata-se de um significativo responsável pelo estado de equilíbrio que os fluidos alcançaram relativamente a alguns minerais primários e secundários da matriz mineralógica dos aquíferos. Estas águas mostram um grau de evolução química manifestamente superior ao das águas subterrâneas vulgares em aquíferos superficiais ou de profundidades intermédias, do substrato granítico.

Não ocorreram variações na composição físico-química das águas termais, que abarcam um período de cerca de um século. A esta estabilidade química junta-se uma aparente inalterabilidade da composição em alguns isótopos investigados no período de uma década (1996-2008).

A composição isotópica foi avaliada, quer para a molécula de água ($\delta^{18}\text{O}$; δD ; T) quer para solutos ($\delta^{13}\text{C}$ e ^{14}C do carbono inorgânico dissolvido); ($\delta^{34}\text{S}$ do SO₄; $\delta^{34}\text{S}$ do sulfidrato; $\delta^{18}\text{O}$ do sulfato). As variações das razões dos isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio para as águas minerais enquadra-se nas observadas para as águas freáticas que recentemente estiveram envolvidas na circulação atmosférica. A composição isotópica do carbono para as espécies carbonatadas dissolvidas na água indicia a participação de uma fonte de carbono adicional, externa à matriz mineralógica dos aquíferos hidrominerais e isotopicamente mais pesada que a fonte primária que é o CO₂ orgânico do solo. A análise dos isótopos de enxofre nas espécies mais oxidada e reduzida presentes no quimismo das águas, demonstra um forte

fraccionamento isotópico por processos biológicos como seja a redução bacteriológica dissimilatória do sulfato a sulfídrico conduzida por uma biosfera em profundidade, e seguindo o modelo de destilação isotópica Rayleigh. Para elucidar sobre a química maioritária das águas analisadas foi aplicado a modelação hidrogeoquímica baseada no modelo inverso de balanço de massa. Os resultados obtidos descrevem reacções que exercem uma influência marcada sobre a estrutura química observada destas águas bicarbonatadas sódicas.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica; Isótopos Estáveis e Radioactivos (O, H, C, S); Águas Minerais e Termais; Portugal Central.

ABSTRACT

A significant number of low enthalpy hydromineral resources occur in North and Central Portugal. A set of 13 mineral waters were selected for this study, nine of which are thermal springs, with temperatures in excess of 30 °C at the surface, while the remaining 4 are cold waters, all of them associated with the huge Beiras Hercynian batholith.

Granites, mainly with calc-alkaline characteristics, are affected by extensive and deep faults originated during the Hercynian cycle and reactivated during the Alpine orogeny. This fracture network houses the hydraulic circuits for water.

Meteoric water reacts with the minerals of the granitic rocks, developing a predominantly Na-HCO₃ facies, with a distinctly alkaline and reducing character. These alkaline sulphurous waters contain reduced sulphur and nitrogen species, very low magnesium, and relatively high levels of fluoride, chloride and silica.

Mineral dissolution and precipitation, redox reactions, ion exchange and bacterial processes have all contributed to the hydrochemical specificity. The interaction of water with aluminosilicate minerals consumes protons, increasing the pH, which is also controlled by equilibrium with carbonated phases. Protons were adequately provided by a CO₂ source in a partially open system at depth.

The hydrothermal system is of the low-enthalpy type, with estimated reservoir temperatures below 125 °C and water residence times up to thousands of years, as indicated by the ¹⁴C determinations made on some of the studied fluids. The residence time is an important factor in establishing the degree of chemical evolution, as revealed by the equilibrium state with respect to some primary and secondary minerals from the mineralogical matrix of the granite thermomineral aquifer.

There are no changes in the physical-chemical composition of the thermal waters, whose documented historic record covers a period of about a hundred years. Also significant is the stability of the isotopic composition demonstrated by these natural resources for a period of one decade (1996-2008).

The stable and radioactive isotopic characteristics were evaluated both for the water molecule ($\delta^{18}\text{O}$, δD , T) and its solutes ($\delta^{13}\text{C}$ and ¹⁴C of DIC; $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$; $\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$; $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$). Isotope ratios of oxygen and hydrogen measured on the mineral waters are similar to those observed for groundwater that has been recently involved in atmospheric circulation.

The stable carbon isotopic composition of DIC in thermomineral waters is distinctively different from that of recently recharged groundwater in the granitic terrain. In addition to soil CO₂ an isotopically heavier CO₂ source, of probable crustal origin, must be invoked. Strong sulphur isotope fractionation between dissolved sulphate and dissolved sulphide suggests dissimilatory reduction of sulphate to sulphide conducted by a deep biosphere and following a process of isotopic Rayleigh distillation.

Inverse mass balance modelling was applied to ascertain the origin of the major aqueous chemistry of the water samples. The model results point out reactions that exert a marked influence on the observed chemical structure of the mineral waters.

Key words: Hydrogeochemistry; Stable and radioactive isotopes (O, H, C, S); Mineral waters; Central Portugal

AGRADECIMENTOS

Após um interregno de alguns anos, retomei esta dissertação que, no entanto, só chega a bom porto com o apoio e incentivo de pessoas a quem exprimo o meu mais profundo reconhecimento.

Ao Professor Martim Portugal Ferreira, meu mestre e primeiro orientador, quero agradecer-lhe o apoio prestado do ponto de vista técnico-científico, sempre dentro de uma grande liberdade de pensamento e acção no que concerne aos diversos aspectos, do que agora se revela ser este trabalho.

Aos Professores Clemente Recio Hernández e José Manuel Martins Azevedo, actuais orientadores, que souberam depositar em mim renovadas expectativas e me prestaram sempre um apoio inextinguível. Quero agradecer-lhes a revisão dedicada desta tese e sobretudo, a amizade demonstrada, que eu retribuo de forma incondicional.

Foi-me possibilitado realizar a maioria das análises isotópicas deste trabalho no Laboratório de Isótopos Estáveis da Faculdade de Ciências da Universidade de Salamanca, dirigido pelo Professor Clemente Recio Hernández. Ali sempre encontrei um ambiente de trabalho extraordinário, proporcionado pelos técnicos de laboratório Sr^a. Meggie Sotelo e Dr. Félix Garcia. A eles, em particular, devo os ensinamentos que me prestaram na arte do manuseamento das linhas de vácuo para extracção dos gases adequados a análise por espectrometria de massa. A Meggie Sotelo, quero ainda deixar uma palavra de agradecimento pela amizade que sempre me manifestou.

Ao Professor Jan Silar que amavelmente realizou, no Instituto de Ciências Geológicas da Universidade Charles em Praga, algumas das determinações de carbono radioactivo nas águas estudadas.

Este trabalho beneficiou das instalações e serviços proporcionados pelo Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e do Centro de Geofísica da Universidade de Coimbra. Nesse sentido, quero agradecer aos seus vários dirigentes, destacando o apoio e interesse sempre manifestados pelo Professor Manuel Maria Godinho, na sua qualidade passada de presidente da comissão científica do DCT. Também nessa instituição sempre encontrei, junto dos seus funcionários discentes, alguns actualmente retirados, uma assistência de muita qualidade ao meu trabalho de investigação, nas suas diversas competências. Em nome de todos os outros, saliento aqui as colaborações dos: Dr. Joaquim Ferreira do laboratório de geocronologia; Dr. Gomes da Silva do laboratório químico; Dr^a. Túlia Mendonça e D^a. Conceição Cruz do serviço bibliotecário e do Sr. Carlos Maia do laboratório de Rx.

O meu bem-haja aos concessionários e responsáveis pelas actividades relacionadas com a exploração deste recurso. Enalteço a sua visão sobre o reconhecimento da necessidade em perceber detalhadamente as características das águas minero-medicinais que sustentam as empresas às quais estão ligadas. Neste âmbito, desejo personalizar o meu reconhecimento no Dr. José Matos Dias e no Professor Luís Gomes, que nas suas funções de directores técnicos de algumas das termas estudadas, sempre me prestaram todo o seu apoio.

Aos encarregados das nascentes que sempre me receberam cordialmente e à gente do povo com que me cruzei nos trabalhos de campo durante todos estes anos.

À Dina e à Cláudia, que foram sempre minhas aliadas na tarefa eminentemente solitária de escrever esta tese. O meu agradecimento a outros membros da minha família e amigos, que sei prescindirem de qualquer nomeação.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) que, através do Projecto Praxis XXI/2.2.1/CTA/40/94, primeiro, e posteriormente, através da bolsa de doutoramento BD/42369/08, financiou este trabalho.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Justapondo-se a aspectos geológicos gerais de Portugal Continental, é possível considerar que as águas minerais portuguesas ocorrem essencialmente associadas a dois ambientes geológicos e tectónicos: um deles faz parte do Maciço Hespérico (segmento Ibérico da Cadeia Hercínica), e o outro da cobertura epicontinental Meso-Cenozóica das margens ocidental e meridional.

Ao longo de lineamentos tectónicos do Maciço Hespérico, mais expressivamente na sua área Norte, mais montanhosa, registam-se ocorrências de águas, principalmente, com uma química sulfúrea bicarbonatada sódica. Por seu turno, nas Orlas Meso-Cenozóicas, relacionadas com uma orogenia Alpina aparecem, entre outras, águas de química cloretada sódica e sulfatada cálcica, com elevada mineralização. Com propriedade se aplica a observação de Plínio, naturalista romano do século I D.C.: *“Tales sunt Aquae qualis Terra per quam fluunt”*, sendo que, aos granitos e xistos do Maciço Hespérico contrapõem-se as espessas bacias sedimentares de calcários e arenitos, e algumas estruturas diapíricas das Orlas Ocidental e Meridional.

Estas nascentes têm, desde há séculos, uma grande importância a nível sanitário, social e económico. São também um património do ponto de vista científico, pois o seu estudo possibilita um conhecimento sobre ambientes terrestres profundos ao devolverem à superfície fluidos que reflectem mecanismos adaptados a condições físicas, químicas e biológicas específicas.

1.1 - As águas sulfúreas da Zona Centro Ibérica: características geológicas e tectónicas gerais desta província hidromineral.

As regiões Centro e Norte de Portugal coincidem com a Zona Centro Ibérica, cuja definição geotectónica e paleogeográfica pode ser descrita como o domínio central autóctone da cadeia Hercínica e, essencialmente formada por metapelitos do Proterozóico superior ao Devónico inferior (Portugal Ferreira, 1996) associado a manchas de grandes dimensões de rochas graníticas hercínicas.

Pela grande extensão que ocupa, merece referência o denominado Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico, formado por uma série rítmica de metasedimentos (xistos e grauvaques) do tipo flisch, com níveis esporádicos de conglomerados e calcários (Teixeira e Gonçalves, 1980). Está bem representado nas regiões do Douro e das Beiras, mas aqui, subordinado em área aos granitos. As granitizações hercínicas compreendem granitos que pertencem às séries alcalina e calco-alcalina (Ribeiro *et al.*, 1979).

É na Zona Centro Ibérica que se regista uma grande ocorrência de águas sulfúreas, contando-se ao redor de oitenta pólos distribuídos maioritariamente pelos batólitos graníticos

e nas suas fronteiras (Figura 1.1). Escassas são as exurgências que ocorrem no Complexo Xisto-Grauváquico, sendo que, nesta situação, é distinguível o relacionamento com falhas extensas (Portugal Ferreira *et al.* 1984), e com a existência de afloramentos graníticos nas proximidades, em que a fracturação providencia a ligação hidráulica entre os maciços metamórfico e eruptivo.

No domínio transmontano, sobreposto à Sub-zona da Galiza média – Trás-os-Montes, ocorrem águas sulfúreas num enquadramento litológico distinto, como são os exemplos das águas associadas aos maciços de rochas básicas e ultrabásicas de Bragança e Morais. Anote-se também, a ocorrência neste domínio de águas de tipologia bicarbonatada sódica gasocarbónicas.

De um ponto de vista tectónico, a localização das nascentes minerais é condicionada pela vizinhança de grandes falhas, algumas das quais com comprovada actividade recente. Por isso, desde há muito se estabeleceu uma ligação entre nascentes termominerais e neotectónica (Choffat, 1917; Freire de Andrade, 1937; Ribeiro e Almeida, 1981; Cabral, 1995), e pela cartografia de Cabral e Ribeiro (1989). O mapa da Figura 1.2 é extraído de Calado (2001), e corresponde à projecção das ocorrências das águas sulfúreas num fundo com a rede de falhas activas, e lineamentos que poderão corresponder a fracturas com movimentação recente, baseado na cartografia apresentada por diversos autores. Daquela representação, é possível discernir os controlos estruturais de muitas exurgências anotando-se as 4 seguintes famílias de fracturas principais: as de direcção hercínica NNE-SSW, que têm expressão, entre outras, nas falhas sub paralelas, muito extensas, de Verin-S. Pedro do Sul e Bragança – Unhais da Serra, e as falhas NW-SE, bem representadas no Noroeste do território; as falhas com orientação ENE-WSW (direcção bética, alpina), com representação em vários sectores do território como, Minho, Trás-os-Montes e Beiras; há ainda lineamentos com andamento NE-SW como, por exemplo, o que acompanha o Rio Dão, com o qual estão relacionadas algumas exurgências da Beira Alta.

A existência, em número tão significativo de sistemas hidrominerais com águas sulfúreas, bicarbonatadas sódicas, alcalinas a neutras, intimamente associados aos granitos hercínicos, sugere-nos que se trata de um “fenómeno” frequente naqueles ambientes litogeoquímicos. O aparecimento de águas desta tipologia repete-se em ambientes geológicos idênticos, em Espanha, com emergências na Galiza e Pirinéus (Michard e Beaucaire, 1993; Buill *et al.*, 2006); França, na parte francesa dos Pirinéus e nos Alpes (Criaud e Vuataz, 1984; Michard, 1990; Soulé, 1990); Itália nas ilhas da Córsega e da Sardenha (D’Amore *et al.*, 1987) e países da Europa Central e de Leste como por exemplo a Polónia (Dowgiallo J., 1988) e a Bulgária (Michard *et al.*, 1986), só para referir as ocorrências mais referenciadas na Europa.

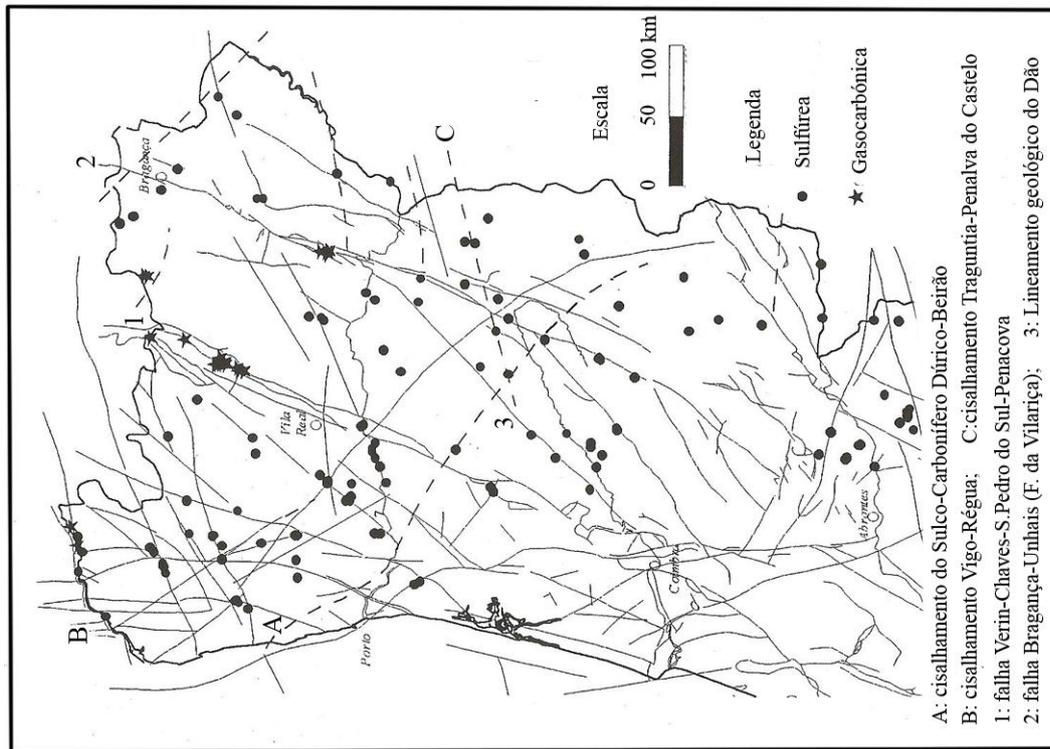


Figura 1.2 – Projecção dos pólos de águas sulfúreas alcalinas e águas gasocarbónicas na rede de falhas activas e lineamentos geológicos do Norte e Centro de Portugal (baseado em Calado, 2001).

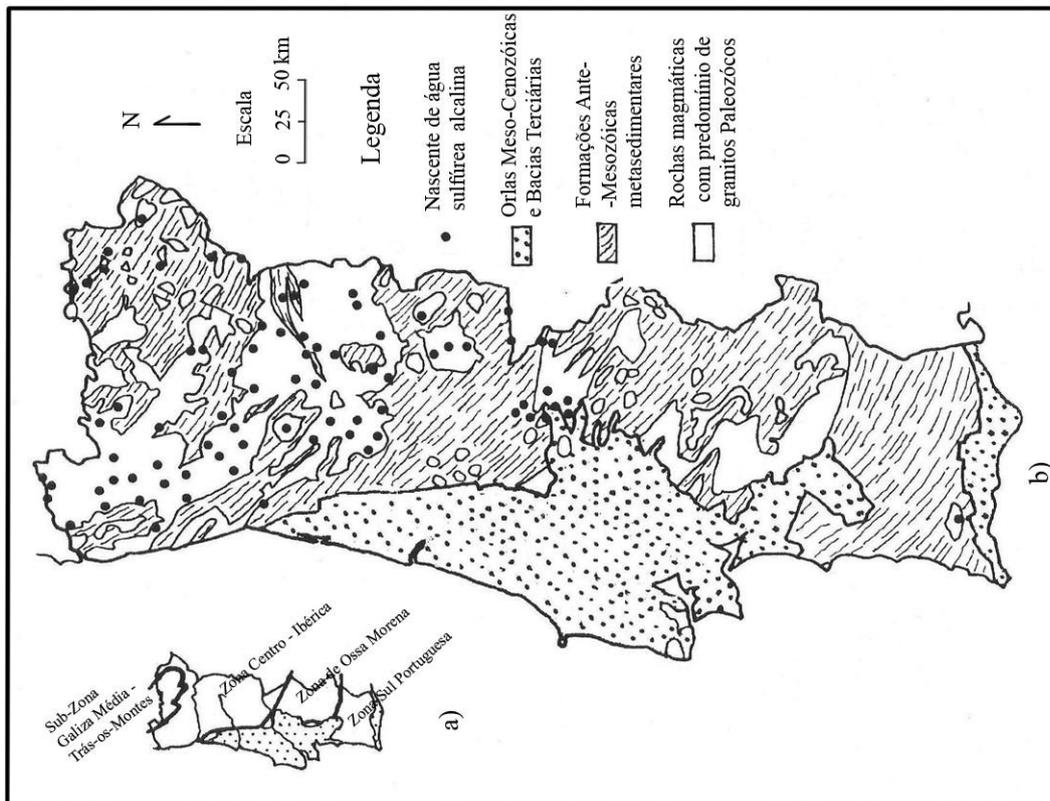


Figura 1.1 – a) Zonas paleogeográficas e tectónicas do território português. b) Distribuição das águas minerais sulfúreas alcalinas no contexto de grandes unidades geológicas portuguesas (modificado de Calado, 2001).

1.2 - Trabalhos Antecedentes

Nos textos mais antigos dos séculos XVIII e XIX, dão-se conta de sítios, de usos medicinais e denominações químicas, ainda que, de forma elementar. São trabalhos essencialmente do foro médico-termal, do qual destacamos o Aquilégio Medicinal de Fonseca Henriques (1726). Já no século XX, as memórias descritivas sobre a distribuição, a origem e os estudos químicos, estão compiladas em publicações bastante detalhadas de: Acciaioli (1944,1952); Almeida e Almeida (1970, 1975, 1988), entre outros, com estes volumes dedicados às águas de Trás os Montes e Alto Douro, da Beira Alta e do Minho, respectivamente; DGGM (1992). De destacar também os trabalhos do engenheiro de minas e geólogo Freire de Andrade (*e.g.* 1927, 1938 e relatórios não publicados), que foi colaborador dos Serviços Geológicos e projectista de muitas obras de captação, estritamente superficiais, mas tendo em conta aspectos do enquadramento geológico e estrutural das nascentes. Mais recentemente, o estudo das águas sulfúreas de Portugal Continental foi objecto da dissertação de doutoramento de Calado (2001).

Incidindo na região das Beiras, que constitui as coordenadas geográficas do nosso estudo, refira-se que se empreendeu a partir dos anos 80 do século passado, dada a necessidade de melhoria das captações, a vários trabalhos de caracterização hidrogeológica e hidroquímica das águas termais e mineromedicinais. Dos estudos que estão publicados, faremos apropriada referência ao longo do desenvolvimento do trabalho.

1.3 - Estado da Arte

As águas termais e minerais na região das Beiras (Portugal Central) estão, no geral, associadas a batólitos graníticos hercínicos de implantação sin a pós-tectónica, pertencentes ao Maciço Ibérico ante-Mesozóico. Correspondem à circulação de águas meteóricas a grandes profundidades, ao longo de circuitos instalados em estruturas tectónicas de alcance regional.

Em termos geoquímicos, os granitos pertencem à série calco-alcalina, geralmente de duas micas, e deles brotam águas minerais com características químicas muito semelhantes, que sumariamente apresentam: fácies bicarbonatada sódica, mineralização média a baixa (200 a cerca de 500 mg/L), alcalinas (pH geralmente acima de 8), redutoras (valores de Eh geralmente negativos), sustentando a presença de um conjunto de espécies químicas com elementos no estado reduzido (casos do enxofre e azoto); o fluoreto conta-se entre os constituintes principais e o magnésio ocorre quase sempre em concentrações muito diminutas.

As emergências naturais têm caudais muito variáveis e temperaturas no intervalo dos 18 °C aos 66 °C. Algumas estão referenciadas como sendo radioactivas, sobretudo pela presença de radão dissolvido, um gás ubíquo em granitos uraníferos. De facto, aos granitos hercínicos das Beiras associa-se a mais importante província metalogenética uranífera de Portugal.

Sobre a génese destes fluidos, tem-se referido que são águas que estiveram envolvidas na circulação atmosférica, teoria validada pelos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das águas, que são

idênticos aos da precipitação atmosférica na respectiva região. Confirmado pela ausência de trítio, a recarga mais recente teria sido há mais de 60 anos, e estes aquíferos profundos podem corresponder a águas infiltradas há alguns milhares de anos. O desenvolvimento em profundidade da fracturação, que define os circuitos hidráulicos, proporciona um progressivo aquecimento da água meteórica, por efeito do gradiente geotérmico, do calor gerado pelas próprias tensões de fractura e/ou por processos de decaimento radioactivo de isótopos instáveis presentes em minerais das rochas graníticas. O mecanismo de exurgência poderá ser constituído pelo efeito da carga hidrostática do circuito, conjugado com a expansão de volume devido ao aquecimento, quando se trata de águas termais.

Vários autores portugueses (Carvalho *et al.*, 1990; Almeida e Calado, 1993; Calado e Almeida, 1993; Calado, 2001) apontam um modelo hidrogeoquímico, baseado na teoria de que, só por si, a interacção água-rocha não explicará a presença de alguns elementos nestas águas, invocando o controlo da composição química das águas sulfúreas portuguesas pelo enriquecimento com fluidos como o CO₂, H₂S, HCl, HF e NaCl de origem profunda.

1.4 - Objectivos e Metodologia Geral

Nesta investigação, realizámos um estudo detalhado da composição química elementar e isotópica em 13 sistemas hidrominerais da província das Beiras (Portugal Central).

Os dados de natureza química vão permitir a revisão dos modelos termodinâmicos de equilíbrio na interacção água-rocha, a (re)interpretação sobre a origem da mineralização das águas e a (re)avaliação das propriedades térmicas do aquífero mineral (geotermometria).

À clássica análise hidrogeoquímica, associou-se uma forte componente de técnicas isotópicas, que são uma tecnologia apropriada e um meio relativamente económico de obter informação importante e, por vezes única, em estudos geohidrológicos, abrindo novas perspectivas sobre a génese destas águas.

Resumidamente, estabelecem-se na Tabela 1.1, as relações entre as técnicas isotópicas utilizadas e os objectivos científicos para os quais pretendemos contribuir.

Na bibliografia referente ao estudo de águas minerais encontra-se, com frequência, informação de carácter isotópico correspondente a determinações feitas aos isótopos estáveis da molécula de água, que constituem um excelente traçador sobre a sua origem meteórica.

Já as determinações, sobre isótopos estáveis e radioactivos de carbono foram sendo realizadas em alguns trabalhos de investigação sendo que os apresentados por Morais e Silar (1998) para um grupo de águas sulfúreas da região das Beiras, constitui o conjunto mais amplo de estudo.

Quanto à informação sobre isótopos de enxofre, os primeiros e únicos dados até agora divulgados, são os que Morais (1999) apresenta. Esta tese junta a toda essa informação dados ainda não divulgados sobre um mais largo conjunto de nascentes minerais, e dados que resultaram da repetição de determinações isotópicas realizadas em 2008. Conseguiu-se assim a construção de uma base de dados isotópicos, fundamental para o estudo que nos propusemos

Tabela 1.1 – Isótopos usados na investigação hidrogeoquímica e objectivos a alcançar.

Ferramenta Isotópica	Objectivos (esclarecer questões relativas a):
<p style="text-align: center;"><u>Isótopos estáveis</u></p> <p>$\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ da molécula de água (H_2O)</p> <p>$\delta^{34}\text{S}$; $\delta^{18}\text{O}$ do sulfato (SO_4) $\delta^{34}\text{S}$ do sulfidrato (HS)</p> <p>$\delta^{13}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido (CID)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Natureza e origem da água - Geotermometria qualitativa - Altitude da área de alimentação <i>versus</i> efeitos paleoclimáticos - Origem do enxofre reduzido e oxidado - Mecanismos bacteriológicos de fraccionamento entre as espécies contendo S, isto é, reacções de redução mediadas por bactérias redutoras do S - Estudo da oxidação-redução do sistema aquoso - Em caso de equilíbrio isotópico uso como geotermómetro - Origem de compostos carbonatados - Indispensável à correcção de idades radiométricas
<p style="text-align: center;"><u>Isótopos radioactivos</u></p> <p>^{14}C do CID</p> <p>^3H na água</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Conhecimento de tempos de circulação por datação radiométrica, após aplicação de adequados modelos de correcção - Discussão da altitude de recarga <i>versus</i> origem paleoclimática. Estas águas podem constituir um registo sobre a variação climática (paleoclimatologia) na medida em que as idades radiométricas obtidas correspondem à transição entre o Plistocénico-Holocénico (paleohidrologia). - Indicador do grau de vulnerabilidade à poluição do sistema por águas de infiltração recente

realizar, servindo para testar hipóteses desenvolvidas por outros critérios hidrogeológicos e hidroquímicos, numa avaliação integrada e multidisciplinar de toda a informação.

A quantidade de informação fornecida por este trabalho proporciona o mais completo estudo químico e isotópico realizado sobre nascentes de águas minerais em Portugal, e vai permitir estabelecer os processos biogeoquímicos que estão na génese daqueles fluidos, sendo este o domínio em que se pretende dar um contributo efectivo.

CAPÍTULO 2

OS SÍTIOS E OS ASPECTOS QUE FORAM ESTUDADOS

Os sítios habitualmente designados por Banhos, Termas, Caldas, ou simplesmente Águas, que precedem o nome da localidade onde nascem águas minerais quentes e frias localizam-se, geralmente, em pleno meio rural, junto de cursos de água, o que lhes confere um ambiente envolvente de grande valor paisagístico, que se alia à actual filosofia de utilização destas águas que procura conjugar saúde, descanso e lazer. Particularmente as águas termais concessionadas receberam durante as décadas finais do século XX uma maior atenção com a modernização das captações de água das estâncias termais e de outras estruturas de apoio. A tipologia de águas que abordamos neste estudo, sulfúreas bicarbonatadas sódicas, estão particularmente indicadas no tratamento de afecções das vias respiratórias, reumáticas, músculo-esqueléticas e dermatológicas.

2.1- O espaço geográfico e geomorfológico

As ocorrências de água sulfúrea estudadas estão confinadas ao Centro do país (Figura 2.1) distribuindo-se pelos distritos de Viseu, Guarda, Coimbra e Castelo Branco. A Tabela 2.1 fornece alguns dados sobre a implantação geográfica das nascentes.

Em termos morfológicos, parte das nascentes distribui-se por uma unidade que Ribeiro (1949) designou como plataforma da Beira Alta, que corresponde a uma superfície de aplanagem poligénica drenada pelo Rio Mondego e seus afluentes, e que foi, mais recentemente, designada por plataforma do Mondego (Brum Ferreira, 1978). É uma extensa área cuja origem tectónica corresponde ao abatimento entre os blocos levantados do maciço do Caramulo a NW, e da Cordilheira Central Portuguesa a SE. Este planalto beirão que descai para SW, o mesmo sentido em que correm os rios Mondego, Dão e Alva atinge altitudes compreendidas entre os 200 metros (em Santa Comba Dão) e os 600 – 700 metros na passagem a NE para o planalto da Nave. Estes planaltos centrais terminam de encontro aos grandes desligamentos tardi-hercínicos com orientação NNE-SSW correspondentes às falhas de Verin - S. Pedro do Sul-Penacova a Oeste, e Bragança-Vilariça-Manteigas-Unhais da Serra a Este. Entre estes dois acidentes tectónicos, pode esboçar-se um largo graben, preferencial para o hidrotermalismo. O limite setentrional da plataforma do Mondego é definido pela bordadura montanhosa formada pelas serras do Caramulo (1075 m de altitude máxima), Arada, Montemuro e Lapa (950 m), sendo o limite meridional a Cordilheira Central (serras do Açor e da Estrela – 1993 m). Na Serra da Lapa nasce o rio Vouga que corre para Oeste, no rebordo da plataforma do Mondego, e é na sua bacia hidrográfica que se localizam as nascentes de S. Pedro do Sul e do Carvalhal. Nos contrafortes da Serra da Estrela situam-se as Caldas de Manteigas, à saída do vale tectónico do Alto Zêzere, e na vertente Sudoeste da serra as termas de Unhais, próximas do vale de fractura da Ribeira de Alforfa, que virá dar lugar à Ribeira de Unhais, afluente do

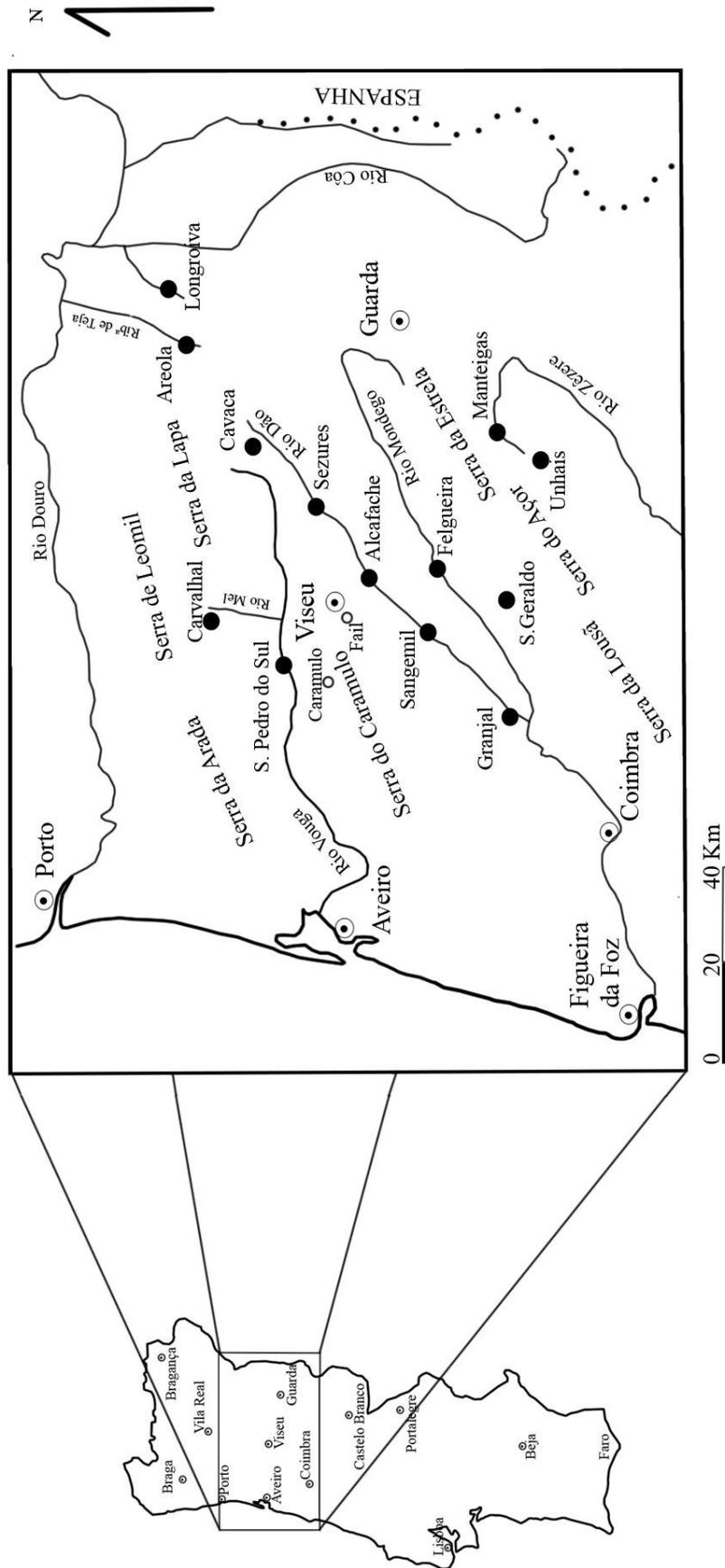


Figura 2.1 – Mapa sobre a localização geográfica das nascentes estudadas, com a indicação da rede hidrográfica principal e de algumas serranias.

Tabela 2.1 – Dados sobre a localização geográfica, enquadramento geológico e furos de extracção das águas minerais estudadas.

Águas Minerais	Temperatura °C na emergência	Localização Geográfica		Coordenadas Geográficas		Altitude das nascentes (m)	Altitude máxima (m) numa área de 10 Km ²
		Distrito	Bacia Hidrográfica				
S. Pedro Sul	65,5	Viseu	Vouga	N 40° 44' 21,1"	W 8° 05' 34,9"	155	360
Alcafache	50,4	Viseu	Dão-Mondego	N 40° 36' 21,9"	W 7° 52' 09,9"	250	420
Sangemil	49,1	Viseu	Dão-Mondego	N 40° 31' 30,3"	W 7° 58' 02,5"	175	345
Manteigas	46,2	Guarda	Zêzere	N 40° 23' 05,1"	W 7° 32' 46,3"	792	1475
Carvalhal	42,4	Viseu	Vouga	N 40° 51' 09,0"	W 7° 55' 56,0"	475	670
Unhais	37,5	Castelo Branco	Zêzere	N 40° 15' 52,2"	W 7° 37' 28,9"	690	1120
Longroiva	36	Guarda	Douro	N 40° 58' 00,0"	W 7° 12' 30,2"	380	575
Felgueira	35,5	Viseu	Mondego	N 40° 29' 19,6"	W 7° 51' 47,5"	205	350
Cavaca	30	Guarda	Dão-Mondego	N 40° 46' 32,3"	W 7° 34' 43,8"	550	740
Granjal	18,3	Viseu	Dão-Mondego	N 40° 24' 45,4"	W 8° 05' 56,1"	150	250
Sezures	18	Viseu	Dão-Mondego	N 40° 40' 45,9"	W 7° 36' 53,1"	425	620
Areola	17,7	Guarda	Douro	N 40° 58' 28,4"	W 7° 18' 29,3"	525	770
S. Geraldo	17,5	Coimbra	Mondego	N 40° 22' 15,1"	W 7° 57' 15,3"	250	350

Tabela 2.1 – Continuação.

Águas Minerais	Enquadramento Litológico	Caudal natural (L/s)	Actuals furos de extracção de água mineral		Cartografia Militar 1/2500	Cartografia Geológica 1/50000
			Designação/Caudal(L/s) /Profundidade(m)			
S. Pedro Sul	Granito alcalino	10	AC1 - 12 L/s - 500 m	177	17-A	
Alcafache	Granito calco-alcalino	1,4	AC1 - 3,5 L/s - 77m ; AC2 - 2,5 L/s - 151m	189	17-A	
Sangemil	Granito calco-alcalino	2	HDN1 - 12 L/s - 100m; HDN2 - 1,8 L/s 100 m	199	17-C	
Manteigas	Granito calco-alcalino	0,5	AC1; AC2; AC3 - Q total ≈ 8 L/s - 100 m	224	20 - B	
Carvalhal	Granito alcalino	0,4	F1- 62 m ; F2 - 82 m - Q total ≈ 3 L/s	157	14-C	
Unhais	Granito calco-alcalino	0,2	ACPI - 4 L/s - 75 m	234	20-B	
Longroiva	Granito alcalino	1,3	AC1-A - 5,2 L/s - 212m	150	15-A	
Felgueira	Granito calco-alcalino	0,5	AC1- 64m; AC3- 306m - Q total ≈ 6 L/s	200	17-C	
Cavaca	Granito calco-alcalino	0,2	Furo 3 - 4 L/s - 220 m	168	14-D	
Granjal	Granito calco-alcalino	0,04	Furo Novo com 670 m em progressão	210	17-C	
Sezures	Granito calco-alcalino	0,04	---	179	17-B	
Areola	Granito alcalino	0,06	---	150	15-A	
S. Geraldo	Granito calco-alcalino	0,08	---	221	20-A	

Zêzere. Estes dois vales glaciários instalaram-se no alinhamento estrutural de Bragança – Manteigas – Unhais da Serra. Ainda na dependência daquele desligamento, no seu troço Bragança – Vilariça – Manteigas, desenvolveu-se a Sul do Rio Douro a bacia tectónica (graben) de Longroiva encontrando-se nas bordas W das falhas as zonas onde surgem águas minerais. Ainda para W, encontramos o vale de fractura da Ribeira da Teja, afluente da margem esquerda do Rio Douro, com orientação S-N e com o qual se relacionam as nascentes de Areola. As outras nascentes referidas neste trabalho situam-se em plena plataforma do Mondego, pertencendo as nascentes do Granjal, Sangemil, Alcafache, Sezures e Cavaca à sub-bacia hidrográfica do Dão, Felgueira e S. Geraldo à bacia do Mondego (Figura 2.1 e Tabela 2.1). Dentro de uma área de 10 km² centrada sobre as nascentes, encontram-se altitudes, em média 200 m, superiores às altitudes de emergência (Tabela 2.1).

2.2 – Caracterização climática sumária

Trata-se de uma região em que predomina o clima temperado mediterrâneo de influência atlântica, com a temperatura média anual do ar inferior aos 7,5 °C nas zonas mais altas da Serra da Estrela, e os 15 °C nos vales do Dão e Mondego e nas regiões mais próximas do litoral (CNA, 1974a). A pluviosidade está controlada pela orografia da região, verificando-se precipitações mais abundantes nas áreas de montanha como a Serra da Estrela (precipitação total média anual entre os 1600 e os 2400 mm) e Caramulo (de 1600 a 2000 mm), que funcionam como barreiras de condensação, e é mais escassa na zona por elas enquadrada, que contabiliza 1000 a 1600 mm de chuva anual (CNA, 1974b). Há um decréscimo da precipitação à medida que as massas de ar de Oeste vão perdendo humidade quando se deslocam para o interior do vale do Mondego. A disposição obliqua, relativamente à costa, das montanhas do Caramulo e Estrela, são favoráveis à penetração para o interior das massas de ar húmidas do Atlântico nesta zona central do país. Segundo a classificação climática de Koppen-Geiger, a região Beirã possui um clima Csb (IM, 2011), que significa, temperado, com inverno chuvoso, verão seco e pouco quente.

2.3 – Enquadramento geológico

2.3.1 – Litologia

A região das Beiras é formada por grandes extensões de rochas graníticas de idade latamente hercínica, que intuíram rochas metapelíticas do Complexo xisto-grauváquico ante-Ordovícico e do Paleozóico inferior. Dos granitos, destacam-se pela maior área que ocupam os de textura porfiróide, mesocratas, com grão grosseiro a médio e de natureza calco-alcalina. Apresentam-se essencialmente constituídos por: quartzo, albite, oligoclase, albite-oligoclase, raramente andesina, microclina, microclina-pertite, moscovite e biotite, com maior predominância desta última. Como minerais acessórios encontram-se com frequência apatite, zircão,

magnetite, turmalina, pirite, epidoto, rútilo acicular, esfena, pirite e até a fluorite (Teixeira *et al.*, 1961; JEN, 1968). Têm, às vezes, variações da composição mineralógica, mostrando tendência alcalina e, nestes casos, caracterizam-se por possuírem plagioclase principalmente de composição albítica, microclina (ortose pouco frequente), e são de duas micas. Neste caso são considerados diferenciações locais do granito monzonítico das Beiras, embora, nalgumas situações, a série de granitos alcalinos possa não ter uma relação de contemporaneidade com a série calco-alcalina e corresponderem a épocas de fusão crustal e instalação diferentes (JEN, 1968). Os maciços graníticos alcalinos são geralmente leucomesocráticos, porfiróides de grão médio a fino, de aspecto gnaissóide, de teor de moscovite igual ao de biotite, com albite, ortose, microclina, micropertite, apatite, zircão, turmalina e minerais metálicos (*ibidem*). Em zonas de fractura é frequente os granitos apresentarem como minerais secundários esmectite, caulinite, sericite, clorite, e produtos ferruginosos.

Tendo como referência as três fases principais da orogenia hercínica, consideram-se os granitos das Beiras como sinorogénicos, tardi F3 ou tardi a pós F3, com predomínio destes últimos (Ferreira *et al.*, 1987; SGP, 1992). A classificação genética de Capdevilla *et al.* (1973) considera a existência de dois grandes grupos de granitos: os alcalinos, sintectónicos que teriam sido gerados por anatexia húmida da parte média da crosta, e os granitos híbridos tardi a pós-tectónicos formados por fusão parcial da crosta continental inferior.

Uma intensa rede de filões corta as rochas graníticas das Beiras, instalados em fracturas com rumos variados mas, no geral, concordantes com as estruturas tectónicas dominantes na região, particularmente os filões aplito-pegmatíticos e os filões de quartzo com orientação predominante NE-SW, de fácies hidrotermal, e com os quais se relacionam muitas mineralizações de filiação granítica (Teixeira *et al.* 1963; JEN, 1968). Filões de rochas básicas distribuem-se na área com as orientações mais frequentes de NNE-SSW, NW-SE e E-W (*v.d.* Carta geotectónica elaborada pela JEN, 1968). Estão frequentemente muito alteradas, uralitizadas e cloritizadas. Os filões aplito-pegmatíticos são essencialmente constituídos por quartzo, feldspatos e micas, podendo ainda conter cassiterite, berilo, turmalina, lepidolite, litiofilite, sulfuretos e excepcionalmente minerais de urânio (JEN, 1968). Aos filões quartzosos associam-se mineralizações diversas como as estano-volframíticas, tungstíferas, e principalmente uraníferas, que pela sua frequência e importância deram origem à designação de província uranífera das Beiras. Do cortejo paragénico daqueles minérios é de salientar uma grande variedade de sulfuretos (pirite, calcopirite, arsenopirite, blenda, e galena), carbonatos (calcite, siderite) e, detecta-se a presença frequente de fluorite (Teixeira *et al.* 1963, JEN, 1968). Podemos visualizar, pela carta geotectónica das Beiras à escala 1/250000 publicada em JEN (1968), que a ocorrência de muitas destas estruturas filoneanas está na vizinhança de nascentes de águas sulfúreas, o que será um facto a anotar, numa perspectiva de análise hidrogeoquímica, aliado à composição mineralógica dos granitos.

Estudos mineralógicos e petrográficos das rochas graníticas e filoneanas podem, para a região interessada, encontrar-se em (Teixeira *et al.* 1961, 1963, 1972, 1974; Schermerhorn 1980; Silva e Ribeiro, 1991).

2.3.2 – Tectónica

A uma escala regional estas águas minerais sulfúreas estudadas das Beiras relacionam-se, principalmente, com os já referenciados alinhamentos estruturais NNE-SSW (S. Pedro do Sul e Carvalhal a Oeste, Unhais, Manteigas e Longroiva a Este). Na parte central da região, são mais frequentes as nascentes dispostas ao longo de estruturas NE-SW, no alinhamento de subordinação das águas minerais do Granjal, Sangemil e Alcafache à provável Falha do Dão e das Caldas da Felgueira, na dependência da Falha do Mondego. (Figura 2.2). Estas estruturas, ajustam-se ao andamento NE-SW do relevo, dos cursos de água e à tectónica que condiciona a vertente NW da Serra da Estrela.

Embora associadas a grandes acidentes tectónicos, as exsurgências estão a uma escala local subordinadas a fracturas secundárias transversas ou subparalelas, activas ou inactivas, funcionando como canais preferenciais para a subida das águas minerais.

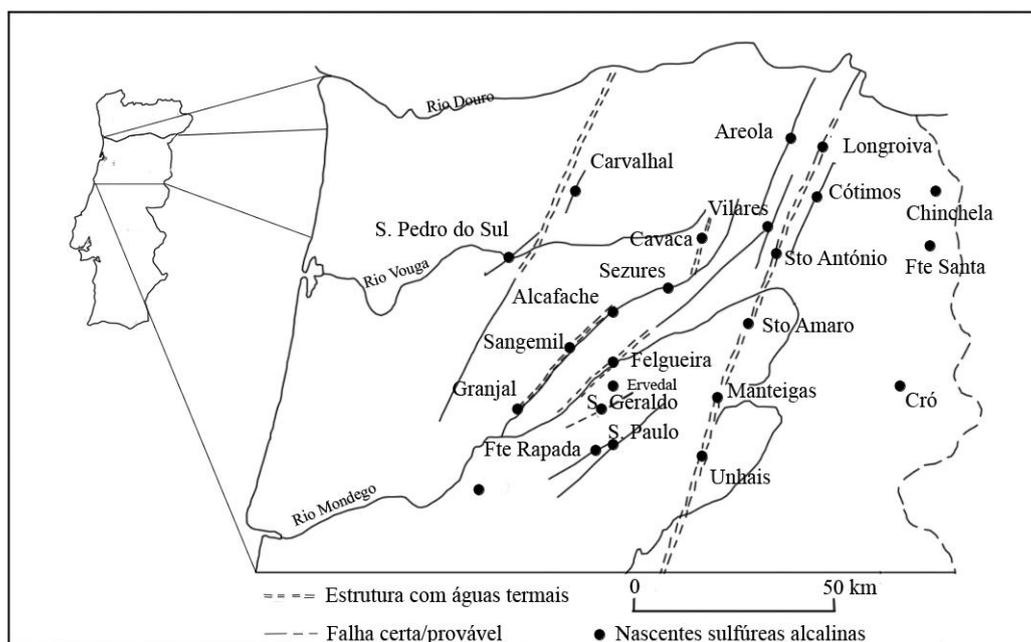


Figura 2.2 – Esboço tectónico para as nascentes sulfúreas alcalinas da região das Beiras (adaptado de Portugal Ferreira, 1996).

2.4 – Características gerais das nascentes sulfúreas estudadas

Nesta secção apresentamos de forma sumária o enquadramento geológico e estrutural dos 13 pólos hidrominerais estudados, procurando também prestar alguma informação sobre condições de emergência e captação, com base em observações de campo e consulta de bibliografia. Parte da informação está vertida na Tabela 2.1.

2.4.1 – Nascentes minerais termais

2.4.1.1 - Termas de S. Pedro do Sul

É uma das mais conhecidas e frequentadas termas do país, situada em plena região de Lafões. Na emergência natural a água brota a uma temperatura de cerca de 66 °C, perto da margem esquerda do Rio Vouga e a uns 25 metros acima do leito, e é a segunda água mais quente de Portugal Continental, 10 °C abaixo da temperatura da água gasocarbónica de Chaves.

A grande falha Verin-Chaves-S.Pedro do Sul-Penacova, que atravessa com orientação NNE-SSW o Norte e Centro do país, passa na região termal definida por S. Pedro do Sul e Carvalhal, e pensa-se relacionada com esses pólos hidrotermais. Aquela mega estrutura onde intersectada por falhas locais promoverá as ressurgências de águas termais: uma falha N 0° – 10° E conhecida por falha de Ribamá intersecta aquela mega estrutura e conduz o fluxo hídrico desde grandes profundidades e distâncias, alcançando a superfície na área das termas por efeito do cruzamento de uma falha N 30°- 40° E (falha das Termas) e de falhas transversas N 70° W que desenvolvem uma melhor condutividade hidráulica dos canais, facilitando a emergência da água termal (Pereira e Ferreira, 1985; Lemos *et al.* 1992).

Ainda no leito do Rio Vouga a cerca de 1 km para SW das termas de S. Pedro do Sul e sobre a falha das Termas, nascem águas sulfúreas que apresentam as mesmas características físico-químicas quando captadas em profundidade e correspondem às emergências do Vau.

A nascente principal em S. Pedro do Sul apresenta um débito de cerca de 10 L/s, sendo visíveis agregados esbranquiçados de uma microflora denominada biogleia, aderente às paredes da gruta onde brota a água termal e fica em contacto com a atmosfera terrestre, aparecendo também, por vezes, na canalização e na água das piscinas do balneário termal.

Iniciado na parte final da década de 90 do século passado, e entretanto concluído, o Furo AC1 localizado a umas escassas dezenas de metros da nascente principal, alcança uma profundidade de 500 m e debita 12 L/s em artesianismo, causando uma quebra no caudal da nascente de 8 L/s. Apesar da grande profundidade alcançada, este furo não trouxe incremento da temperatura da água, nem alteração de outros parâmetros da sua composição química.

2.4.1.2 - Termas (ou Banhos) de Alcafache

As Termas de Alcafache estão localizadas no centro da província da Beira Alta, distrito de Viseu, concelho de Mangualde. As nascentes, localizadas no leito de inundação do Rio Dão, apenas estão acessíveis em épocas de estiagem. Brotam de uma faixa de granito porfiróide, rosáceo a avermelhado, com orientação N80°W, que é a direcção aproximada de um sistema de fracturação frequente no granito envolvente que é calco-alcalino, porfiróide, de grão grosseiro a médio, biotítico e de tendência monzonítica. As nascentes estão na dependência da intersecção de fracturas locais com uma macrofractura de orientação N 50°- 60° E que condiciona o traçado do Rio Dão naquele local. A água hipertermal jorra numa quantidade

de de cerca de 120000 L/d. Junto às nascentes, dois furos de captação com profundidades de 75 e 150 m, constituem os actuais métodos de extracção da água termal para uso no balneário.

2.4.1.3 - Caldas de Sangemil

Dentro do plutão granítico de Nelas – Tondela de implantação pós-orogénica nascem águas hipertermiais sulfúreas no lugar denominado Caldas de Sangemil por onde corre o Rio Dão, alguns quilómetros a Sul das Termas de Alcafache.

Junto à margem direita do Rio Dão mas ainda no seu leito, brotam através do areal do rio águas, que ascendem pelo espaço aberto gerado pelo cruzamento (nó tectónico) da falha principal N60°E (Falha de Sangemil) com falhas N5°E; 75°E e N5°E; 75°W, formando canais de escoamento preferenciais que mergulham para NNE e NNW (IIA, 1998; Morais, 1990).

Os afloramentos de granitos na área de Sangemil são monzoníticos, calco-alcalinos, de grão grosseiro a médio e porfiróides.

Os furos de captação realizados junto das nascentes naturais revelaram-se inapropriados pois resultava numa água com problemas de contaminação bacteriológica e química, dada a adjacência com as águas do rio. Na viragem do século foram, após estudos de geologia e geofísica, executados furos de captação na margem esquerda do rio, fora da sua influência, e são estes que hoje abastecem de água termal o balneário.

2.4.1.4 - Caldas de Manteigas

Localizadas a uma altitude da ordem dos 750 m e associadas ao vale glacial do Rio Zêzere, três grupos de nascentes indicam o aparecimento de água termal na região de Manteigas (distrito da Guarda). O grupo de nascentes das Caldas que emergem na margem esquerda, próximo do leito do Rio Zêzere, o grupo da Fonte Santa na margem direita, 200 metros a montante e a uma cota superior em cerca de 50 m relativamente à das Caldas e, a 800 metros para Sul do primeiro conjunto várias emergências (Lameira) que jorram do próprio leito do rio, só acessíveis no Verão. Este constitui um dos três pólos termais que estudaremos associado à falha da Vilariça. Historicamente a água utilizada em actividades terapêuticas tem sido a do grupo das nascentes das Caldas com captações efectuadas sobre as nascentes ou nas suas imediações. Actualmente 2 furos artesianos (AC1 e AC2) abastecem o balneário, captando água a cerca de uma centena de metros de profundidade em granitos porfiróides de grão grosseiro.

2.4.1.5 - Termas do Carvalhal

Na margem direita de uma pequena linha de água, Ribeira da Courinha, afluente do Rio Mel e este, por sua vez, do Rio Vouga, estão referenciadas 7 nascentes a que se juntam 4 nascentes na margem esquerda da ribeira, perfazendo um total de 11 emergências conhecidas no sítio das Termas do Carvalhal. O grupo das localizadas na margem esquerda nunca foi explorado. Brotam de um granito de duas micas, porfiróide, com o feldspato por vezes cauli-

nizado. Com um débito total estimado de 34500 L/d e temperaturas a variar entre os 13 °C e os 28.5 °C, a água mineral das nascentes da margem direita foi analisada por Machado (1988) nos laboratórios da então Direcção Geral de Geologia e Minas (Tabela 2.2). A variabilidade (máxima de 15 °C) entre as temperaturas nas exurgências não é reveladora da relativa constância da composição química maioritária, das águas analisadas, podendo considerarem-se excepções alguns parâmetros relacionados com o estado de maior ou menor potencial de redução das águas, em virtude de uma exposição variável a ambientes aeróbicos no seu percurso para a superfície, o que afecta valores como os da sulfuração e, numa forma geral, os elementos minoritários, por exemplo, nitratos, nitritos, amónio e magnésio. Contudo, aqueles elementos apresentam uma pequena precisão analítica e concentrações próximas dos limites de detecção dos métodos usados na determinação. Contudo, é de referir a igualdade de valores da concentração em Li (0,38 ppm) para as 7 nascentes investigadas. A presença de “limo” é visível em alguns pontos por onde a água das nascentes se espalha, fixando e desenvolvendo diversas colónias de bactérias cuja função principal é a oxidação de compostos com enxofre.

Também no Carvalhal houve necessidade de captar água em melhores condições sanitárias e de quimismo, do que as permitidas pelos depósitos de água construídos sobre as escavações nas emergências. Fizeram-se dois furos F1 e F2 com profundidades de 62 m e 82 m e temperaturas de 42,4 °C e 30 °C, respectivamente, que eram ao tempo da nossa primeira visita ao local, em Outubro de 1996, os abastecedores de água termal ao balneário. Note-se que, o furo F1 providenciou uma água mais quente em cerca de 14 °C que a da emergência mais quente, e maior caudal e temperatura que o mais profundo e menos produtivo furo F2, que terá intersectado fissuras menos produtivas, ramificações secundárias do tronco principal por onde se efectua a ascensão da água termal. No conjunto, fornecem um caudal máximo de 3 L/s. A única nascente parcialmente fora da influência de bombagem dos furos é a nascente dos Amieiros, sendo que as outras cessam de escorrer quando ocorre extracção de água.

Do sistema de fracturas preponderante na área das emergências fazem parte a Falha das Termas com orientação NNE-SSW, cruzada por uma fracturação E-W (Gomes *et al.*, 2002). Da geologia da região constam granitos e granodioritos porfiróides geralmente de grão médio de duas micas, alcalino e sintectónicos.

2.4.1.6 - Unhais da Serra

Localizada na base da vertente S da Serra da Estrela é a mais meridional das nascentes termais relacionadas com o grande acidente tectónico da Vilaria. As águas sulfúreas irrompem de granitos hercínicos monzoníticos porfiróides de grão grosseiro, de duas micas, alcançando a superfície após atravessarem depósitos fluvio-glaciares sobrejacentes ao substrato granítico. Destacam-se 2 nascentes separadas entre si de apenas alguns metros: a nascente do Balneário (ou dos Banhos), fornecendo água para os banhos, e a do Cortiço utilizada para a buvette, com ligeira variação de temperatura entre elas, cerca de 26 e 29 °C respectivamente, e alguma diferença na composição química (Tabela 2.3). A nascente dos Banhos, antigamente utilizada para fornecer de água termal o balneário, apresenta uma ligeira diluição com águas freáticas, tal como é revelado pela diferença de concentração em todos os elementos

Tabela 2.2 – Análise comparativa da composição físico-química das águas minerais de nascentes do Carvalhal. Fonte: Machado (1988).

Carvalhal	Nascente 1	Nascente 3	Nascente 6	Fte. Amieiros	Nascente 7	Nascente 8	Nascente 9
Grandezas físico-químicas							
Temperatura (°C)	23,0	28,5	22,0	23,0	28,0	13,0	21,0
pH	9,30	9,26	9,22	9,64	9,22	9,32	9,58
Potencial redox, (relat. elect.KCl 3M, mV)	-142	-79	-60	-146	-49	-58	-160
Alcalinidade total (ml HCl N/10)	22,6	22,4	22,4	22,6	21,3	20,6	23,5
Sulfuração total (ml I ₂ N/100)	24,9	23,7	25,5	20,8	12,6	11,3	21,4
Resíduo seco (a 180 °C, mg/L)	296,0	298,4	302,4	305,2	304,4	297,2	208,0 (?)
Sílica total (mg/L)	71,3	71,5	75,5	73,1	73,8	72,5	73,4
Iões dominantes (mg/L)							
Na ⁺	92,4	90,6	90,9	92,4	91,3	90,9	93,9
K ⁺	2,4	2,4	2,5	2,7	2,4	2,4	2,6
Ca ²⁺	1,6	1,2	1,8	2,4	1,4	2,0	2,2
Mg ²⁺	0,5	0,5	0,2	<0,1	0,4	<0,1	0,2
Li ⁺	0,38	0,37	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
NH ₄ ⁺	0,15	0,12	0,06	0,13	0,16	<0,006	0,04
F ⁻	21,4	21,3	22,0	20,7	21,0	20,8	20,7
Cl ⁻	28,4	28,6	28,2	28,4	29,1	27,9	28,2
HCO ₃ ⁻	87,8	85,4	82,4	90,9	86,0	88,5	94,6
SO ₄ ²⁻	4,9	6,4	5,7	7,4	5,8	10,4	5,8
HS ⁻	3,8	3,9	4,2	3,1	1,5	1,5	3,2
S ₂ O ₃ ²⁻	1,8	0,22	0,22	2,2	3,8	2,5	2,5
NO ₃ ⁻	<0,07	<0,07	<0,17	0,17	0,2	0,17	0,2

Tabela 2.3 – Análise comparativa da composição físico-química das águas minerais de nascentes de Unhais. Fontes: Acciaiuoli (1952); Machado (1988); análise à água do do Furo ACP1 foi realizada no Instituto Superior Técnico e facultada pelo concessionário (2008).

Unhais	Nasc. Banho	Nasc. Banho	Nasc. Cortiço	Nasc. Cortiço	Furo ACP1
	1951	1986	1951	1986	2008
Grandezas físico-químicas					
Temperatura (°C)	29,2	26,0	25,6	28,0	37,1
pH	8,17	7,4	8,49	8,72	8,73
Potencial redox, (relat. elect.KCl 3M, mV)	-	-53	-	-157	n.d.
Alcalinidade total (ml HCl N/10)	15,6	9,7	18	17,3	17
Sulfuração total (ml I ₂ N/100)	10	6,2	17,2	14,8	14,5
Resíduo seco (a 180 °C, mg/L)	-	145,6	-	244,4	236
Sílica total (mg/L)	59,1	34,3	65,8	57,8	59
Iões dominantes (mg/L)					
Na ⁺	64,9	41,4	70,8	72,2	70
K ⁺	6,6	1,3	8,9	2,2	2,1
Ca ²⁺	4,7	3,9	6,1	5,1	4
Mg ²⁺	0,18	<0,1	0,06	<0,1	0,21
Li ⁺	-	0,22	-	0,38	0,31
NH ₄ ⁺	-	<0,006	-	0,04	0,2
F ⁻	14,9	8,7	16,1	17,1	15
Cl ⁻	25,6	17,6	29,9	28,7	27
HCO ₃ ⁻	91,9	56,7	97,6	87,8	88,4
SO ₄ ²⁻	8	6,5	5	6,8	-
HS ⁻	1,65	1	2,84	2,4	2,4
S ₂ O ₃ ²⁻	-	0,22		<0,22	-
NO ₃ ⁻	0,8	<0,07	1,65	<0,01	<0,3

-- não determinado.

principais e secundários da sua composição química, relativamente à da água da nascente do Cortiço. Contudo, mantém-se uma estrutura química idêntica para ambas as águas. Essas diferenças já se podiam detectar nas análises de 1951 de Herculano Carvalho (Acciaiuoli, 1952) e acentuam-se nas análises de 1986 apresentadas por Machado (1988). Uma captação (ACP1), feita em furo com cerca de 75 m de profundidade fornece uma água com uma temperatura superior à das nascentes, com cerca de 37 °C, mas com uma composição química em tudo idêntica à água da nascente do Cortiço (Tabela 2.3), que assim se revela alcançar a superfície sem hibridação. A mistura da água da nascente dos Banhos, muito provavelmente, só teria começado a verificar-se após uma bombagem mais intensa do poço construído sobre a nascente, e que se teria iniciado antes de 1950, incrementando à medida do desenvolvimento das termas, o que também aumentaria a vulnerabilidade da captação à contaminação. Nos anos 90, fizeram-se furos de pesquisa que interferem com o caudal das nascentes tradicionais e que vêm a substituí-las, como é o caso do furo ACP1. Aquando da nossa última visita a estas termas, em Agosto de 2008, decorriam obras para um novo balneário e realização de novo furo de pesquisa.

2.4.1.7 - Longroiva

Localizadas na freguesia com o mesmo nome, as Termas de Longroiva pertencem ao distrito da Guarda. Na área emergem 3 nascentes de águas minerais popularmente designadas por: sulfúrea, férrea e purgativa. Apenas a primeira se enquadra na tipologia em estudo, sendo as demais de tipologia química diversa. As águas da nascente tradicional emergem das fissuras de um granito de textura grosseira de duas micas, no bordo oriental de uma falha de orientação NNE-SSW (Falha das Termas) semi-paralela ao grande desligamento esquerdo da Vila-riça que se manifesta a cerca de 1 Km para Este das termas (Gomes *et al.*, 2001).

À nascente tradicional juntaram-se para exploração dois furos de pequena profundidade (10 e 45 metros) realizados em 1973 com a temperatura da água a rondar os 33 °C e um débito em artesianismo de 1,3 L/s. Igualmente artesianiana é a actual captação feita através de um furo de 1998 (AC1-A) com 212 metros de profundidade, um caudal de 5,2 L/s e uma temperatura de 44 °C. Após a aprovação deste furo como captação, procedeu-se à desactivação com selagem dos furos anteriormente existentes.

2.4.1.8 - Caldas da Felgueira

As Caldas da Felgueira, situada 16 Km a sul de Viseu, registam na encosta da margem direita do Rio Mondego, três ocorrências de águas minerais sulfúreas. Duas são termais, situam-se próximo uma da outra, e são designadas por nascente do Poço e nascente da Gruta, brotando 30 m acima do nível da água do rio Mondego. A mais importante que é captada por meio de um poço com 12 m de profundidade, chegou a fornecer um caudal estimado de cerca de 40000 L/d à temperatura de 31 °C, ao passo que na nascente da Gruta apenas corria um fio de água, com uma temperatura de 32,5 °C, que servia para alimentar a buvete. A cerca de 500 m daquelas, a cota inferior e mais próxima do rio Mondego, situa-se a nascente de água Fria (18 °C).

Análises químicas realizadas a estas águas como as que são apresentadas por Machado (1988) (Tabela 2.4), não manifestam diferenças apreciáveis na composição físico-química, revelando tratar-se do mesmo tipo de água. As diferenças de temperatura entre aquelas manifestações superficiais são devidas à subida da água termal por fracturas com diferentes permeabilidades, impondo maior ou menor grau de arrefecimento do fluido, por condução. Desta forma, discordamos inteiramente de Calado (2001, p.46), que dá como exemplo “... ilustrativo de como pode haver diferenças expressivas de composição química e temperatura entre pontos de água sulfúrea muito próximos é o das antigas nascentes do Poço e da Gruta das Caldas da Felgueira...”[sic]. Entre aqueles pontos de emergência, não ocorrem (à data da realização das análises), diferenças de maior na composição físico-química, à excepção da temperatura (Tabela 2.4). Posteriormente, por influência da exploração por furos iniciada nos anos 90, a nascente fria sofreu mistura significativa com águas freáticas tendo ficado descaracterizada, como foi por nós observado durante a realização dos trabalhos de investigação no campo.

Os granitos de implantação pós-orogénica, calco-alcalinos e monzoníticos que formam o substrato da região estão recortados por famílias de fracturas entre as quais se contam as de orientação ENE-WSW relacionadas com o alinhamento descrito pelas nascentes referidas. Aproveitando essas fracturas produtivas foram realizados nos anos 90 do século passado três furos de prospecção dois dos quais viriam a ser convertidos em captações de águas termais, AC1 e AC3, respectivamente, com 64 e 306 m de profundidade.

Existe interferência no regime hidráulico das nascentes quando qualquer dos furos é posto em funcionamento e variação nos níveis da água dos próprios furos. Ao diminuir, por efeito da bombagem, a pressão da água nas fracturas mais superficiais do terreno, o escoamento nas nascentes naturais cessa, e quando se dá a recuperação do caudal, poderá a água mineral vir misturada, em algum grau, com águas freáticas introduzidas na parte terminal do sistema, e conduzindo a uma certa depreciação da composição química da água da nascente ou do furo afectado. São os casos da nascente sulfúrea fria e de um furo AC2 (não explorado), que se revelaram mais vulneráveis a uma exploração mais intensa do recurso. Por isso, encontramos por diversas vezes a nascente sulfúrea fria, sem qualquer característica redutora, apenas com espécies de enxofre oxidadas e variação na concentração de componentes químicos e isotópicos principais, por efeito de uma mistura mais significativa com águas de aquíferos superficiais e igualmente significativas variações na água do furo AC2.

Tabela 2.4 – Análise comparativa da composição físico-química das águas minerais de nascentes da Felgueira. Fonte: Machado (1988).

Felgueira	Fonte Fria	Poço	Buvete
Grandezas físico-químicas			
Temperatura (°C)	18,0	32,0	32,5
pH	8,00	8,37	8,49
Potencial redox, (relat. elect.KCl 3M, mV)	-80	60	-74
Alcalinidade total (ml HCl N/10)	25,2	25,0	26,6
Sulfuração total (ml I ₂ N/100)	8,2	5,6	7,6
Resíduo seco (a 180 °C, mg/L)	318,6	336,2	328,8
Sílica total (mg/L)	48,0	52,2	49,7
Iões dominantes (mg/L)			
Na ⁺	101,7	108,6	106,9
K ⁺	2,5	2,6	2,4
Ca ²⁺	6,2	6,8	5,4
Mg ²⁺	<0,1	<0,1	<0,1
Li ⁺	1,03	1,09	1,10
NH ₄ ⁺	0,06	0,05	0,03
F ⁻	14,5	17,3	16,4
Cl ⁻	49,3	52,5	51,8
HCO ₃ ⁻	151,3	153,7	151
SO ₄ ²⁻	14,3	13,6	10,0
HS ⁻	1,4	0,7	0,8
S ₂ O ₃ ²⁻	0,22	1,6	3,1
NO ₃ ⁻	<0,07	<0,07	<0,07

2.4.1.9 - Caldas da Cavaca

As Caldas da Cavaca localizam-se no extremo N da bacia hidrográfica do Rio Dão a uma altitude de 550 m. A nascente termal aparece no fundo do vale tectónico da Ribeira de Côja, afluente do Dão, numa região quase exclusivamente constituída por granitóides monzoníticos porfiróides, apresentando como principais sistemas de fracturação as direcções NNE-SSW a NE-SW e NW-SE (Carvalho *et al.*, 2005). Com uma temperatura de 30 °C, a água emerge pela designada nascente de N. Sr^a dos Remédios, com um caudal de 17300 L/d.

Estas termas estiveram inactivas cerca de uma década e meia, tendo reentrado em funcionamento no ano de 2008. Actualmente um furo construído em 2007 com uma profundidade de 220 m abastece o balneário de água termal, com uma temperatura de 30 °C e um caudal de 4 L/s.

2.4.2 – Nascentes minerais frias

2.4.2.1 - Granjal

São apontadas três nascentes que nascem no lugar do Granjal (concelho de Santa Comba Dão, distrito de Viseu), na encosta da margem direita do Rio Dão, a cerca de 200 metros deste e a 20 metros acima do espelho de água formado pela albufeira da barragem da Aguieira. As águas escorriam livremente até serem canalizadas, por iniciativa camarária em 1877, para uma arca por detrás do fontanário e que ainda existe. Do local das nascentes ao fontanário, as águas minerais escorrem sem isolamento eficaz da atmosfera rica em oxigénio, e em situações inverniais com mistura de águas de escorrência superficial, pelo que, se descharacterizam com desenvolvimento de abundante biogeleia, e com uma assinalável variação de caudal. O caudal diário de 3450 litros referido na bibliografia dá apenas uma ideia da importância das nascentes, sendo que aquele é bastante variável no tempo, dadas as condições de captação e interferências originadas pelos furos que foram sendo construídos.

Temos conhecimento que 2 furos de proprietários particulares, realizados nos anos 90 do século passado, com o objectivo de captar água doce para abastecimento doméstico, intersectaram ramificações do circuito hidromineral, e captam águas de natureza sulfúrea. O furo localizado cerca de 50 m a WNW das emergências, com cerca de 40 m de profundidade, foi seleccionado como ponto de colheita para as análises que iríamos efectuar, porque, apesar da construção da captação não ter sido adequada para este tipo de águas, é a que, à época, melhor garante a originalidade da água mineral do Granjal. O bombeamento deste furo causa interferência na descarga natural das nascentes, fazendo diminuir drasticamente o seu caudal, ou anulando-o, em caso de bombagem prolongada. Um furo de prospecção com 670 metros de profundidade acaba de ser realizado e fornece, com artesianismo, água com uma temperatura de cerca de 23 °C, segundo informação de responsável camarário, o que representa um incremento de apenas 5 °C na termalidade destas águas, mas um elevado aumento do caudal disponível.

2.4.2.2 - Sezures

A água brota de forma mais ou menos difusa por fendas de um penhasco granítico, envolto em intenso matagal, em local de difícil acesso, na margem direita do rio Dão e a pequena distância deste, cerca de 150 m a montante da confluência da Ribeira do Carapito com o Rio Dão. O fundo geológico da região é dominado por um granito porfiróide, biotítico e calco-alcalino. Almeida e Almeida (1975), falam de um diminuto caudal e de intenso “farfallo”. Nós registámos uma significativa variação de caudal entre 1998 (5700 L/d) e 2008 (3400 L/d), devida à mistura da água da nascente com águas de escorrência superficial.

2.4.2.3 - Areola

É designado por Banhos da Areola o local onde existiu em tempos um incipiente aproveitamento para banhos, entretanto desactivado, e hoje completamente abandonado. As nascentes brotam de terrenos graníticos, alcalinos, de duas micas, mas a pequena distância do contacto com os xistos do Complexo Xisto Grauváquico e muito próximo do leito da Ribeira da Teja, afluente do Douro. Usámos para colheita de amostras a água de uma nascente localizada na margem direita e 0,5 m acima do nível da água da ribeira, desprovida de qualquer sistema de captação. Acciaioli (1952) refere para as emergências um débito total de aproximadamente, 5500 litros diários.

2.4.2.4 - S. Geraldo

Localizada no concelho de Tábua, distrito de Coimbra, num contexto geográfico que ainda é designado por Beira Alta, esta água mineral fria emerge de uma fraga granítica e corre por uma bica metálica adaptada à fractura produtiva, caindo para uma pequena bacia em cimento onde cria abundante “limo”. Revela uma apreciável estabilidade no caudal, que medimos ser de cerca de 7200 L/d. Na área da nascente, o granito é porfiróide, de grão grosseiro, calco-alcalino, atravessado por diáclases de orientação N-S, N – 20° E, N 80° E e N 60° W, verticais a sub-verticais.

2.5 - Conclusões

As nascentes localizam-se preferencialmente no fundo de vales e algumas vezes muito próximo do leito menor de rios e ribeiras perenes. Numa área circular de 10 km² (r = 1,8 km), centrada sobre as emergências, encontram-se, em média, altitudes superiores à das nascentes, em cerca de 170 metros, descartando as nascentes de Manteigas e Unhais pela sua localização em montanha, o que gera um efeito enviesado nesta estimativa (Tabela 2.1).

Na generalidade, aos maiores caudais na emergência, correspondem mais elevadas temperaturas do fluido mineral.

As emergências são do tipo pontual, que corresponde a situações de nós tectónicos, em que as estruturas condutoras do fluxo hidromineral desenvolveu canais de melhor circulação pela intersecção de falhas cruzadas.

As nascentes das zonas mais setentrionais (S. Pedro do Sul, Carvalhal, Longroiva e Areola) emergem de granitos alcalinos, e todas as restantes de granitos calco-alcalinos, sin F3 ou tardi a pós-F3. Frequentemente, apresentam tendência monzonítica, com fábrica isotrópica e textura porfiróide. É frequente a localização na vizinhança dos sítios estudados de filões, particularmente, de quartzo.

Os furos realizados a partir dos anos 90 estão localizados nas proximidades das nascentes, são artesianos, e o seu funcionamento interfere no caudal das nascentes.

Com a captação da água a maior profundidade, verificou-se um aumento do caudal disponível (Tabela 2.1), alguma melhoria nas propriedades físicas (caso da temperatura) e microbiológicas da água, com conservação das propriedades químicas. A bombagem da água dos furos, para provimento dos balneários, conduz a uma perturbação nas pressões do equilíbrio hidráulico, na parte superior dos sistemas hidrotermais, fazendo diminuir ou esgotando o caudal das emergências naturais, pelo que, na recuperação dos níveis após a bombagem, poderá ocorrer alguma mistura com água de aquíferos superficiais, que desvirtua em algumas situações a composição química da água mineral original, como é o caso da nascente fria das Caldas da Felgueira. Refira-se que esta situação de mistura pode verificar-se, com maior ou menor intensidade, em todos os sistemas hidrominerais que estudámos e onde coexistam emergências naturais e furos de captação. Dada a proximidade entre nascentes e furos, provocar um rebaixamento na água do furo implica uma rápida interferência no regime das nascentes, dada a ligação hidráulica entre estas e aqueles. Poderíamos dizer que, para os caudais de bombagem realizados, os sistemas têm tido, no geral, comportamento “elástico”, isto é, com retorno às condições prévias à bombagem, quer nos furos quer nas emergências naturais.

Por seu turno, as nascentes frias têm um aproveitamento incipiente ou mesmo nulo, com “captações” rudimentares e sem perspectivas de desenvolvimento. A exceção poderá vir a ser o Granjal, onde a realização de furos de prospecção antevê um interesse na reabilitação de tratamentos medicinais.

Nos locais de exsurgência das águas minerais e termais, desenvolvem-se, muitas vezes, massas microbianas que constituem complexos biofilmes, ora aderindo à superfície da rocha na zona de queda da água ora aparecendo suspensos na corrente (Figura 2.3). São um agregado de cor branca, de aspecto filamentosos, de consistência gelatinosa, a que nos temos vindo a referir como “limo”, ou “farfalho”, conforme a terminologia usada por gente do povo e antigos investigadores portugueses das águas sulfúreas, mas que, mais cientificamente, deverá ser denominado baregina, segundo a sua descoberta nas águas termais (42 °C) sulfúreas de Baréges, em França, ou sulfurárea. Mais recentemente, tem-se introduzido o termo biogleia para designar essa massa mucilaginosa de bactérias. De entre os constituintes da baregina ainda não cabalmente conhecidos, destacam-se as bactérias que têm a capacidade de oxidar o enxofre reduzido presente nas águas sulfúreas (Hédoin *et al.*, 1996; Mateu, 2006), pelo que esses agregados de microrganismos são também designados por sulfurárea. Angélico (2006) confirma a existência de diversos microrganismos (bactérias, fungos, leveduras) nos

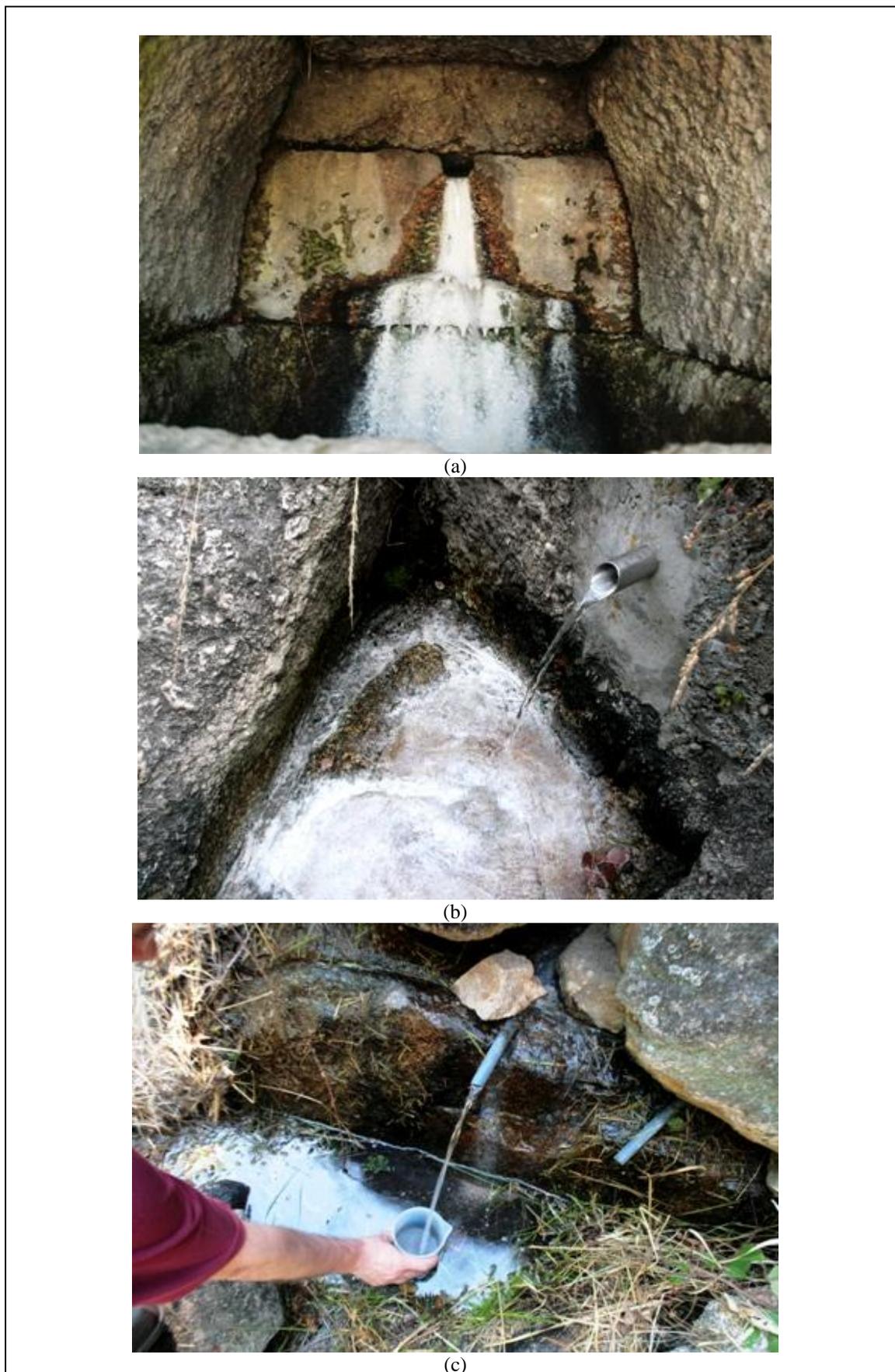


Figura 2.3 – Abundante biogleia nas paredes rochosas por onde escoa a água sulfúrea das nascentes do Granjal (a), S. Geraldo (b) e Sezures (c). São perceptíveis as deficientes condições de captação destas águas.

limos de águas sulfúreas do Nordeste transmontano, que utilizam enxofre no seu metabolismo.

Da nossa observação, associamos a presença desta biogleia à contaminação da água sulfúrea, originalmente com forte característica redutora, por contacto com os ambientes aeróbicos da parte terminal dos circuitos hidrominerais e, em consequência, a um processo de envelhecimento da água mineral. Na sua passagem pelo solo, ou pelas fracturas na parte superior dos maciços rochosos, ou até pelas tubagens de adução da água, esta pode incorporar bactérias aeróbicas aí existentes, e que encontram nas águas minerais, um meio óptimo para a sua actividade e desenvolvimento, colonizando-a. Ainda que, com manifestação mais expressiva e frequente, entre as águas sulfúreas frias, este não é um fenómeno exclusivo dessas águas, aparecendo em águas termais com temperatura elevada, caso de S. Pedro do Sul, contrariamente ao referido por Calado (2001, p.141), ou de Manteigas (nos furos mais antigos aí existentes) ou ainda de Longroiva (na nascente), entre outras. Também se verifica a presença de sulfúrea nas águas sulfúreas das formações mesozóicas da Orla Ocidental.

CAPÍTULO 3

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS GERAIS SOBRE EQUILÍBRIO QUÍMICO E CINÉTICA QUÍMICA

Nesta secção far-se-á uma revisão, necessariamente breve, sobre os fundamentos teóricos dos cálculos termodinâmicos efectuados para a interpretação dos processos geoquímicos dominantes nas águas minerais estudadas.

3.1 - Equilíbrio químico

3.1.1 - Constante de equilíbrio duma reacção

Considere-se uma reacção química genérica, representada pela equação:



em que os reagentes B e C reagem entre si originando os produtos D e E, nas proporções estequiométricas indicadas pelas respectivas letras minúsculas b, c, d, e.

Em equilíbrio, aquele sistema caracteriza-se por uma velocidade na transformação dos reagentes em produtos (velocidade da reacção directa) igual à velocidade a que os produtos se regeneram dando reagentes (velocidade da reacção inversa) e, conseqüentemente, a nível molecular aquele estado classifica-se como dinâmico.

O estudo destes sistemas químicos reversíveis, que alcancem o equilíbrio, assenta na designada lei de acção de massas segundo a qual, a uma determinada temperatura, é constante a razão entre o produto das actividades dos produtos da reacção e dos reagentes elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos. Esta razão (adimensional) tem o nome de constante de acção de massas ou constante de equilíbrio (K_{eq}) e representa-se por:

$$K_{eq} = \frac{(aD^d \cdot aE^e)}{(aB^b \cdot aC^c)} \quad (3.2)$$

em que a representa a actividade das espécies consideradas.

O valor da constante de equilíbrio pode fornecer indicações sobre a extensão de uma reacção química. Em termos qualitativos, um valor de K elevado, resultado de uma maior actividade dos produtos da reacção do que de reagentes, significa que a reacção directa pôde ocorrer de forma mais completa, e um valor de K muito pequeno indicar que essa reacção apenas ocorrerá de forma limitada. A sua determinação pode ser feita com base na variação

padrão de energia livre de Gibbs para a reacção (ΔG_r^0), dada pela diferença entre o somatório das energias livres de formação dos produtos e dos reagentes, nos seus estados padrão:

$$\Delta G_r^0 = \Sigma \Delta G_{f\text{-produtos}}^0 - \Sigma \Delta G_{f\text{-reagentes}}^0 \quad (3.3)$$

$$\Delta G_r^0 = d\Delta G_{f\text{-D}}^0 + e\Delta G_{f\text{-E}}^0 - (b\Delta G_{f\text{-B}}^0 + c\Delta G_{f\text{-C}}^0) \quad (3.4)$$

relacionando-se, por seu turno, com as actividades dos intervenientes na reacção, medidas à mesma temperatura através da expressão:

$$\Delta G_r^0 = -RT_r \ln \left[\frac{(aD^d \cdot aE^e)}{(aB^b \cdot aC^c)} \right] \quad (3.5)$$

com R sendo a constante dos gases perfeitos e T_r a temperatura de referência em graus Kelvin. Atendendo à equação (3.2):

$$\Delta G_r^0 = -RT_r \ln K_{\text{eq}} \quad (3.6)$$

donde se pode evidenciar:

$$\ln K_{\text{eq}} = - \frac{\Delta G_r^0}{(RT_r)} \quad (3.7)$$

ou de forma equivalente, passando ln para log na base 10:

$$\ln K_{\text{eq}} = - \frac{\Delta G_r^0}{(2,303RT_r)} \quad (3.8)$$

As energias livre de formação de muitos iões simples e de vários compostos químicos (ΔG_f^0 normalmente em kJ/mol) em condições padrão (à pressão de 1 atmosfera e à temperatura de 25 °C) foram determinadas sendo então possível calcular as constantes de equilíbrio para uma dada reacção em idênticas condições. A uma temperatura de 298,15 °K (°K = °C + 273,15), R = 8,3143 J/mol.kelvin, valores que substituídos na equação (3.8) permite obter:

$$\log K_{\text{eq}} = - 0,175 \Delta G_r^0 \quad (3.9)$$

3.1.2 - Variação da constante de equilíbrio com a temperatura

A constante de equilíbrio termodinâmica é particularmente sensível à variação da temperatura, pelo que se torna necessário ajustar o seu valor para temperaturas diferentes da con-

signada nas condições padrão. Para um sistema a pressão constante, as variações das constantes de acção de massa com a temperatura são geralmente determinadas pela equação de Van't Hoff:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (3.10)$$

onde ΔH_r^0 é a entalpia padrão de reacção, calculada de forma análoga a ΔG_r^0 :

$$\Delta H_r^0 = d\Delta H_{f-D}^0 + e\Delta H_{f-E}^0 - (b\Delta H_{f-B}^0 + c\Delta H_{f-C}^0) \quad (3.11)$$

encontrando-se valores de entalpia de formação em qualquer base de dados termodinâmicos. A equação (3.10) após integração entre os valores correspondentes à temperatura de referência ($T_r = 298 \text{ }^\circ\text{K}$) e uma temperatura de interesse (T_2), fica:

$$\log K_{\text{eq } T_2} = \log K_{\text{eq } T_r} - \frac{\Delta H_r^0}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (3.12)$$

que é suficientemente precisa para a maioria das aplicações.

Viabilizado o cálculo ou a determinação experimental de constantes de equilíbrio para um intervalo de temperaturas significativo, a sua dependência em relação à temperatura absoluta pode exprimir-se por uma função polinomial do tipo:

$$\log K_{\text{eq}} = A + BT + C/T + D \log T + E/T^2 \quad (3.13)$$

na qual um ou mais coeficientes poderá ser igual a zero.

3.1.3 - Quociente da reacção e o afastamento do equilíbrio

Em qualquer instante no decorrer da reacção química representada pela equação (3.1) pode definir-se um quociente da reacção (Q) dado por:

$$Q = \frac{(aD^d \cdot aE^e)}{(aB^b \cdot aC^c)} \quad (3.14)$$

cuja expressão matemática tem a mesma forma da constante de equilíbrio (equação 3.2), mas em que as actividades nela representadas não são as que correspondem a um estado de equilíbrio. Q não é um valor constante para a reacção permitindo por comparação com o valor de K uma avaliação qualitativa do afastamento relativamente ao equilíbrio e determinar se a evolução potencial do sistema é no sentido directo ($Q < K$) ou no sentido inverso ($Q > K$) para que se estabeleça o estado termodinamicamente mais favorável de equilíbrio ($Q = K$).

A ocorrência e o sentido de uma reacção química, rege-se pela troca de energia entre reagentes e produtos sendo a análise da grandeza variação da energia livre de Gibbs (ΔG) durante o processo outro critério muito usado para abordagem da espontaneidade termodinâmica de uma reacção. Um processo reactivo espontâneo será aquele em que a energia livre de Gibbs dos reagentes decresce até se tornar igual à energia livre de Gibbs dos produtos, tornando o sistema estável ($\Delta G = 0$).

Para um sistema fora das condições padrão, com um quociente da reacção Q , a variação da energia livre de Gibbs escreve-se:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad (3.15)$$

recordando (3.6):

$$\Delta G_r = - RT \ln K + RT \ln Q \quad (3.16)$$

que fica, após operações matemáticas simples:

$$\Delta G_r = 2,303 \log \left(\frac{Q}{K} \right) \quad (3.17)$$

e em analogia à discussão anteriormente efectuada, pode generalizar-se a seguinte conclusão: quando ($Q < K$) resulta um $\Delta G_r < 0$ e é espontânea a reacção directa, e quando ($Q > K$) fica $\Delta G_r > 0$ sendo espontânea a reacção inversa, princípios estes aplicáveis a qualquer tipo de reacção química.

3.1.4 - Actividades

A actividade de uma substância é definida termodinamicamente em função de condições padrão que resultem para uma solução ideal numa actividade unitária.

Para solutos (iões e moléculas) numa solução a actividade está relacionada com a sua concentração molal (ou molar), através do coeficiente de actividade:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i / m_i^0 = \gamma_i \cdot m_i \quad (3.18)$$

onde para o ião i , a_i é a actividade (adimensional), γ_i é o coeficiente de actividade (adimensional), m_i a molalidade (mol/kg H₂O) e m_i^0 o estado padrão (1 mol/kg H₂O).

O coeficiente de actividade funciona como um termo de correcção que incorpora efeitos físicos e químicos resultantes da interacção electrostática entre iões, em soluções reais afastadas da idealidade (para uma solução ideal $\gamma_i = 1$). Nas soluções extremamente diluídas os iões agem com relativa independência uns dos outros e então assume-se um valor unitário para os coeficientes de actividade. Contudo, quando a concentração de solutos de natureza

diferente aumenta, iões com cargas opostas têm tendência em atrair-se, rodeando-se. Os catiões ficam escudados por uma nuvem de aniões e vice-versa, aumentando a associação iónica (formação de complexos, pares de iões) e diminuindo a actividade dos iões livres em solução. O coeficiente de actividade adopta então um valor entre 1 e 0, definindo, um afastamento entre a concentração e a actividade, esta entendida como uma concentração efectiva ou termodinâmica, tanto maior quanto maior for o valor de γ_i .

O coeficiente de actividade para iões pode ser determinado por expressões empíricas baseadas fundamentalmente na força iónica da solução I:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (3.19)$$

em que m_i são as concentrações (molal) e Z_i as cargas para todos os iões (i) simples e complexos em solução.

Os modelos mais usados para cálculo dos coeficientes de actividade de iões individuais são os proporcionados pela equação de Debye-Huckel (equação 3.20), válida para soluções aquosas com $I \leq 0,1$ M (total de sólidos dissolvidos até cerca de 5 gr/L), e a equação de Davies (equação 3.21) utilizada para soluções com I até 0,5 M:

$$\log \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 I^{1/2}}{1 + a_i^o B I^{1/2}} \quad (3.20)$$

$$\log \gamma_i = - AZ_i^2 I^{1/2} \left(\frac{I^{1/2}}{1 + a_i^o B I^{1/2}} \right) + 0,2I \quad (3.21)$$

onde a_i^o é o diâmetro efectivo do ião; A e B são constantes que se relacionam com a temperatura e densidade da solução e com a constante dieléctrica da água; os restantes parâmetros já foram anteriormente definidos.

Convencionalmente, para uma substância pura, sólida ou líquida, em equilíbrio com a solução, faz-se a concentração (fracção molar) e a actividade iguais à unidade. Minerais com composição variável não serão objecto de análise neste trabalho e apenas a solubilidade de fases minerais puras com actividade unitária será usada nos cálculos termodinâmicos. Para a água, a actividade decresce com o aumento da salinidade, devido á hidratação dos iões nela dissolvidos, havendo situações que requerem uma reavaliação do seu valor feito através da correspondência aproximada:

$$a_{H_2O} = 1 - 0,017 \sum m_i \quad (3.22)$$

em que $\sum m_i$ é a soma das molalidade de todas as espécies dissolvidas.

A não idealidade também se aplica a fases gasosas, mas o seu efeito é negligenciado em aplicações que não envolvam a consideração de pressões muito elevadas. Para gases em

equilíbrio com uma solução, à temperatura de 25 °C e à pressão de 1 atm., a actividade (fugacidade) é tendencialmente igual à pressão parcial do gás (p_i):

$$a_i = p_i \quad (3.23)$$

aproximação válida quando se consideram reacções que ocorram a valores próximos do da pressão atmosférica.

3.1.5 - Especiação e cálculo automático

A generalidade das técnicas analíticas usadas na determinação dos constituintes de uma solução aquosa, apenas respondem à quantidade total do elemento (ou espécie), não fazendo a análise da especiação, ou seja, não elucidando sobre a distribuição da concentração pelas formas livre e de complexos sob as quais poderá existir.

Realizar a especiação química será, em termos termodinâmicos, obter o perfil das actividades das espécies desenvolvidas por determinado elemento em condições de equilíbrio, e pode ser desenvolvida por cálculo a partir da sua concentração analítica e de um conjunto de equações algébricas deduzidas de constantes de acção de massas e de balanço de massas, por um processo matemático de aproximação iterativa. Exemplificando: o elemento lítio (Li_T) existe numa solução aquosa principalmente na forma de ião livre Li^+ , e este, secundariamente complexado com o OH^- ou o SO_4^{2-} , formando as espécies LiOH^0 e LiSO_4^- . Desde logo se pode estabelecer a seguinte equação de balanço de massas:

$$m\text{Li}_T = m\text{Li}^+ + m\text{LiOH}^0 + m\text{LiSO}_4^- \quad (3.24)$$

A existência das espécies complexas decorre das seguintes reacções:



para as quais se deduz as constantes de acção de massas:

$$K_1 = \frac{a\text{LiOH}^0}{a\text{Li}^+ \cdot a\text{OH}^-} \quad (3.27)$$

$$K_2 = \frac{a\text{LiSO}_4^-}{a\text{Li}^+ \cdot a\text{SO}_4^{2-}} \quad (3.28)$$

que enunciada em ordem às molalidades dos iões complexos, e tendo em conta a relação existente entre a molalidade e a actividade:

$$m\text{LiOH}^0 = \frac{K_1 \cdot a\text{Li}^+ \cdot a\text{OH}^-}{\gamma_{\text{LiOH}^0}} \quad (3.29)$$

$$m\text{LiSO}_4^- = \frac{K_2 \cdot a\text{LiSO}_4^- \cdot a\text{SO}_4^{2-}}{\gamma_{\text{LiSO}_4^-}} \quad (3.30)$$

cujos valores podem vir a ser substituídos na equação (3.24) entretanto explicitada em ordem à concentração do ião de lítio:

$$m\text{Li}^+ = m\text{Li}_T - \left(\frac{K_1 \cdot a\text{Li}^+ \cdot a\text{OH}^-}{\gamma_{\text{LiOH}^0}} \right) - \left(\frac{K_2 \cdot a\text{LiSO}_4^- \cdot a\text{SO}_4^{2-}}{\gamma_{\text{LiSO}_4^-}} \right) \quad (3.31)$$

que possibilita um renovada estimativa da concentração em Li^+ e força uma nova distribuição iónica para todas as outras espécies envolvidas no cálculo. Este valor de Li^+ , diminuído relativamente ao valor analítico inicial (que se fazia em aproximação igual ao lítio total) faz variar a força iónica e os coeficientes de actividade inicialmente estimados. Assim, para o valor corrigido do ião livre repetem-se os cálculos da força iónica, coeficientes de actividade de iões e complexos, molalidades dos complexos e de onde resulta aprimorada concentração para todas as espécies consideradas, num processo iterativo esquematizado pelo fluxograma dado na Figura 3.1. Estes cálculos são repetidos até que os valores obtidos por duas iterações sucessivas da força iónica da solução convirjam, com uma diferença inferior à tolerância previamente estabelecida.

O grau de complexação está dependente da salinidade da solução. As interações electrostáticas entre iões com cargas opostas são menores em soluções de baixa salinidade, ocorrendo menor associação iónica comparativamente a soluções de maior salinidade. Salvaguardando o efeito do ião comum, aquela é a razão porque a solubilidade dos minerais é maior em solução com força iónica mais elevada.

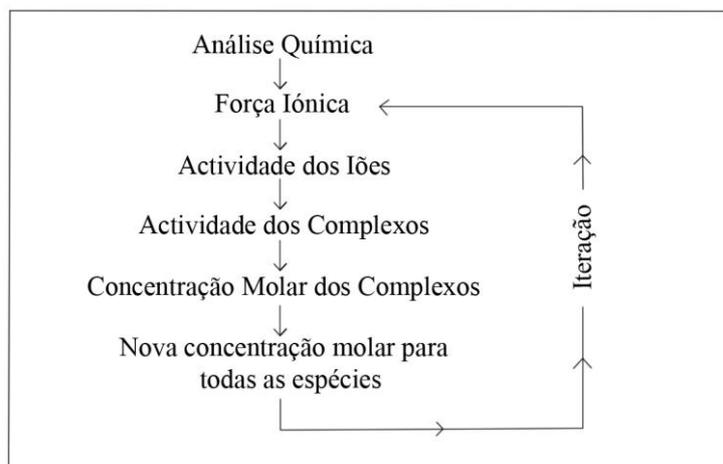


Figura 3.1 – Processo iterativo de cálculo da especiação dos constituintes de uma solução aquosa.

A partir do exemplo dado, percebe-se que fazer a especiação para os constituintes iónicos habitualmente presentes numa água, alguns dos quais com tendência para formar um ainda maior número de complexos aquosos, tem um efeito multiplicador sobre o número de equações a resolver em simultâneo, pelo método iterativo, tornando-se numa tarefa que exige o uso de programas de cálculo automático.

Este procedimento é então uma etapa padronizada no processamento de dados de natureza química anterior à determinação de razões iónicas, razões entre actividades para projecções em digramas de estabilidade ou estudo do estado de equilíbrio numa solução em relação a fases minerais.

Os cálculos de equilíbrio químico foram realizados com o recurso ao programa de computador WATEQ4F, versão 2.64 de 2004 (Ball e Nordstrom, 1991). Trata-se no essencial de um modelo de especiação aquosa e cálculo de equilíbrio entre uma solução e fases minerais. Com base nos parâmetros físico-químicos e nos constituintes fornecidos pela análise de uma água, realiza a distribuição dos constituintes inorgânicos por cerca de 50 espécies aquosas, pelo método (matemático) iterativo de Newton-Raphson, para a convergência dos resultados, e calcula as suas actividades. Os procedimentos de cálculo seguem a sequência descrita na Figura 3.1. O cálculo do equilíbrio água/minerais é suportado por dados termodinâmicos das constantes de equilíbrio incluídas no referido programa.

3.2 - Cinética química

A descrição por critérios termodinâmicos de uma reacção química permite conhecer a variação que ocorre nas propriedades (energéticas) do sistema entre o estado inicial e final, estabelecendo a espontaneidade e a posição para a qual a reacção alcança o equilíbrio, apenas com base na natureza dos reagentes e dos produtos formados. Contudo, não explicita o mecanismo da reacção, nem a velocidade a que ocorre, aspectos que a disciplina cinética química procura averiguar, complementando os conhecimentos termodinâmicos dos processos químicos.

Um modelo cinético pode ser aplicado a qualquer reacção, mas é particularmente imprescindível no estudo de reacções irreversíveis ou reacções reversíveis consideradas muito lentas comparativamente à rapidez do transporte físico que redistribui a massa, tornando o equilíbrio inalcançável.

3.2.1 - Equações cinéticas (ou lei da velocidade de reacção) e ordem de reacção

Do par de reacções (directa e inversa) que definem o equilíbrio (equação 3.1), consideremos apenas a reacção directa:



Cada constituinte reage a uma velocidade descrita como sendo a variação da sua concentração em função do tempo e estão relacionadas pela expressão:

$$v = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} \quad (3.33)$$

Os valores afectados do sinal negativo para os reagentes traduzem a diminuição destes à medida que o tempo da reacção decorre, em oposição a evolução inversa para os produtos, assegurando em qualquer caso um valor sempre positivo para a velocidade. A divisão pelos coeficientes estequiométricos da reacção torna o conceito de velocidade independente das espécies consideradas.

Generalizando, a velocidade de uma reacção pode exprimir-se por uma lei da velocidade ou equação cinética, que estabelece que a velocidade é proporcional a uma constante e a potências das concentrações dos reagentes:

$$v = k [B]^x [C]^y \quad (3.34)$$

em que:

v é a velocidade da reacção que (à excepção de reacções de ordem zero) varia continuamente em função da variação também contínua das concentrações $[B]$ e $[C]$ dos reagentes. Tem unidades de concentração por unidade de tempo: mol/L/s ou Ms⁻¹.

k é uma constante de proporcionalidade chamada constante de velocidade e representa a velocidade da reacção por unidade de concentração dos reagentes. Tem um valor fixo durante a reacção. Tem unidades que dependem da ordem da reacção: primeira ordem (s⁻¹), segunda ordem (M⁻¹s⁻¹), etc.

x e y são as ordens parciais de reacção ou ordens de reacção relativamente aos reagentes B e C, respectivamente. A sua soma ($x+y$) representa a ordem global de reacção.

Conhecer a ordem global de uma reacção é a maneira de identificar as reacções em cinética química, podendo estabelecer-se uma relação funcional entre concentração e velocidade.

Para reacções elementares, que se desenvolvem numa única etapa, as ordens de reacção em relação a cada um dos seus constituintes coincidem com os respectivos coeficientes estequiométricos sendo a ordem global da reacção dado pelo número de moléculas que compõem os reagentes, ou seja a sua molecularidade. Por exemplo a reacção unimolecular representada por:



é uma reacção de primeira ordem em A e também total de primeira ordem com a seguinte lei de velocidade:

$$v = k[A] \quad (3.36)$$

significando que a velocidade é proporcional à concentração do reagente A elevado à potência um, e indicando que se duplicarmos a concentração de A no meio reaccional a reacção ocorrerá duas vezes mais rapidamente, três vezes se triplicarmos, e assim por diante. As unidades de k são neste caso s^{-1} .

As reacções bimoleculares simples:



são ambas reacções globais de segunda ordem (é também de segunda ordem relativamente ao reagente A na primeira equação e de primeira ordem em relação aos reagentes A e B para a segunda equação). A lei de velocidade escreve-se:

$$v = k[A]^2 \quad (3.38)$$

ou

$$v = k[A][B] \quad (3.39)$$

ou seja, duplicando a concentração dos reagentes iria quadruplicar a velocidade da reacção, etc. A constante de velocidade tem como unidades $M^{-1}s^{-1}$. Há reacções cuja velocidade é independente da concentração dos reagentes e dizem-se reacções de ordem zero. Para estas, a lei de velocidade escreve-se simplesmente:

$$v = k \quad (3.40)$$

e k apresenta unidades de concentração/ tempo (Ms^{-1}).

Em reacções com mecanismos que se componham de uma sequência de duas ou mais reacções elementares, com formação de espécies intermédias antes da formação dos produtos (reacções complexas), a ordem da reacção não pode ser antecipada a partir da sua estequiometria. É determinada experimentalmente e pode ser um número inteiro positivo, negativo, fracionário ou mesmo zero, embora sejam muitas vezes apenas de primeira ou segunda ordem.

3.2.2 - Forma diferencial e integrada de leis de velocidade para reacções elementares

Para uma reacção unimolecular, o decréscimo da concentração do reagente em função do tempo pode ser escrita como:

$$d[A] / dt = -k[A] \quad (3.41)$$

equivalente a:

$$- d[A] / [A] = k dt \quad (3.42)$$

e que é a forma diferencial da equação cinética para uma reacção de primeira ordem.

Para obter a correspondência entre a concentração de A e o decorrer do tempo t, integra-se (3.42), de que resulta:

$$\ln [A] = -k t + C_i \quad (3.43)$$

sendo esta a equação integrada da lei de velocidade da reacção. C_i é a constante de integração e pode ser determinada estabelecendo condições limite. Para um tempo inicial $t = 0$, a concentração seria $[A]_0$, o que substituindo na equação anterior dá:

$$\ln [A]_0 = -k (0) + C_i \quad (3.44)$$

donde se evidencia:

$$C_i = \ln [A]_0 \quad (3.45)$$

finalmente, substituindo (3.45) em (3.43) conduz a:

$$\ln [A] / [A]_0 = -k t \quad (3.46)$$

Da projecção de $\ln [A]$ versus tempo resulta uma recta de declive igual a $-k$ e de ordenada na origem igual a $\ln [A]_0$. A equação (3.46) pode ser reescrita como:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (3.47)$$

mais facilmente se apreciando que em processos controlados por uma lei de velocidade de primeira ordem, a concentração do reagente $[A]$ diminui exponencialmente, ou inversamente, cresce exponencialmente a concentração do produto. O decaimento radioactivo está entre as mais explícitas reacções de primeira ordem.

O tempo de meia-vida ou de semi-reacção é um conceito importante em cinética, e define-se como o período de tempo necessário para reduzir em metade a concentração inicial do reagente. No caso de uma reacção de primeira ordem, isso corresponde a:

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 e^{-kt \ 1/2} \quad (3.48)$$

vindo para o tempo de semi-reação:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / k) \quad (3.49)$$

expressão que permite por sua vez calcular a constante de velocidade.

Deduções idênticas às aqui apresentadas para as reações de primeira ordem podem realizar-se para reações de outras ordens.

3.2.3 - Velocidade de reação e constante de equilíbrio

Numa reação em equilíbrio (eq. 3.1) as concentrações de reagentes e produtos mantêm-se constantes, porque se tornam iguais a velocidade da reação directa (v_d) e da reação inversa (v_i), respectivamente:

$$(v_d) = k_d [B]^b [C]^c \quad (3.50)$$

e

$$(v_i) = k_i [D]^d [E]^e \quad (3.51)$$

pelo que:

$$k_d [B]^b [C]^c = k_i [D]^d [E]^e \quad (3.52)$$

em que k_d e k_i são os coeficientes de velocidade da reação elementar que consome os reagentes B e C ou que produz D e E, respectivamente. Relacionam-se com a constante de equilíbrio pela seguinte expressão:

$$k_d / k_i = [D]^d [E]^e / [B]^b [C]^c = k_{eq} \quad (3.53)$$

3.3 - Catálise

Embora termodinamicamente favorecida, uma reação pode ser cineticamente muito lenta e não ocorrer em “tempo útil”. A velocidade destas reações pode ser incrementada de forma muito significativa se aos reagentes se juntar um catalisador, ou seja, uma substância que mesmo em pequenas quantidades tem como acção diminuir a energia de activação da reação, sem afectar as variáveis termodinâmicas do processo, aparecendo regenerados no final do processo. O diagrama da Figura 3.2 mostra a variação de energia no decorrer de uma

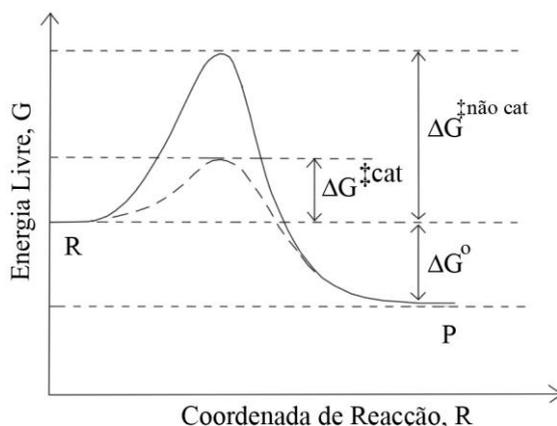


Figura 3.2 - Diagrama de estados de transição para uma reação não catalisada (linha superior a cheio) e catalisada (linha inferior a tracejado). P= produto; R = reagentes; $\Delta G^{\ddagger \text{cat}}$ = energia de activação de uma reacção catalisada; $\Delta G^{\ddagger \text{não cat}}$ = energia de activação de uma reacção não catalisada; ΔG^0 = variação da energia livre padrão da reacção; G = Energia livre; R = coordenada de reacção (sentidos de progressão de reacção).

transformação química. As moléculas necessitam ultrapassar uma barreira energética, conhecida por energia de activação, para alcançar o estado de transição ou complexo activado que permitirá a conversão de reagentes em produtos. Quanto maior for a energia de activação (ΔG^{\ddagger}) necessária, mais lenta será a reacção. Numa catálise essa energia é menor ($\Delta G^{\ddagger \text{cat}} < \Delta G^{\ddagger \text{não cat}}$) aumentando a velocidade da reacção e aparecendo mais cedo os produtos, mantendo-se a variação de energia livre padrão de Gibbs (ΔG^0) para a reacção. Em circunstância alguma a acção do catalisador leva a cabo reacções energeticamente desfavoráveis ou altera a extensão da reacção, ou modifica o sentido do equilíbrio químico, mantendo-se o valor da constante de equilíbrio.

Existem dois grupos de catalisadores: os catalisadores inorgânicos e os catalisadores orgânicos. Estes últimos controlam as reacções bioquímicas que ocorrem no seio de todos os organismos vivos, plantas e microorganismos; formados dentro das células, têm uma natureza proteica e são apelidados de enzimas.

Comparativamente aos catalisadores químicos, o potencial catalítico das enzimas exerce-se em condições de reacção (temperatura, pH e pressão) menos extremas e permite incrementos de velocidade em várias ordens de grandeza superiores. A actividade enzimática pode acelerar até 10^{12} vezes a velocidade de uma reacção não catalisada, em ambientes a temperaturas moderadas (inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), à pressão atmosférica e com valores de pH próximos da neutralidade.

As reacções em que intervêm catalisadores são necessariamente complexas e interpretam-se como uma sequência de reacções elementares. Consideremos, um possível mecanismo catalítico em dois passos, representado pelo seguinte esquema:



envolvendo num primeiro passo a ligação da enzima (E) ao substrato (S), formando o complexo intermédio ES e, numa segunda etapa, a conversão do complexo em produto (P) e enzima livre. Na catálise enzimática chamam-se aos reagentes substratos da enzima. Em reacções de múltiplos passos, um dos passos elementares é mais lento do que os outros (o que requer maior energia de activação), tornando-se determinante da velocidade de toda a reacção. A velocidade de reacções enzimáticas varia com factores tais como as concentrações do enzima ou do substrato (até certo limite), temperatura e pH.

Para uma reacção com o percurso mostrado verifica-se que a velocidade de formação do complexo ES é proporcional à concentração da enzima e de substrato, ou seja, é uma reacção de primeira ordem em relação a E e a S, com uma constante cinética igual a k_1 . A reacção de dissociação do complexo (reacção reversa) e a reacção de formação de produtos são também de primeira ordem em relação ao complexo intermediário, com constantes cinéticas k_2 e k_3 , respectivamente. Quando a concentração de substrato é suficientemente elevada, a enzima pode estar saturada de substrato. Com a totalidade da enzima convertida em ES, aumentar a concentração de substrato não tem influência sobre a velocidade da reacção (reacção dita de ordem zero em relação ao substrato).

No tipo de reacção ilustrado pela equação (3.54), se admitirmos que ES se dissocia mais rapidamente do que se converte em produto ($k_2 \gg k_3$) o primeiro passo da reacção é limitante da velocidade global da reacção, e esta suposição é conhecida por hipótese de equilíbrio. Se, por outro lado, assumirmos que ES forma mais rapidamente produtos do que se dissocia ($k_3 \gg k_2$), pode ignorar-se a reacção reversa ($ES \rightarrow E + S$) e o passo limitante será o que apresentar menor valor da constante cinética (k_1 ou k_3), ou seja a etapa lenta é a determinante da velocidade de reacção.

Na elaboração destas notas foram usadas referências como: Appello e Postma (1993); Stum e Morgan (1981); Freeze e Cherry (1979).

CAPÍTULO 4

INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA

4.1 - Introdução

A interpretação da estrutura química das águas minerais é um requisito que deve ser introduzido desde as etapas iniciais de qualquer programa de investigação.

Identificar os principais processos geoquímicos que determinam a tipologia das águas, incluindo-se neste tópico a abordagem do estado de equilíbrio com diferentes minerais, o grau de interacção água-rocha, eventuais processos de mistura com fluidos de origem diversa, irá permitir um mais aprofundado conhecimento do recurso e do aquífero hidromineral.

Neste capítulo discutem-se as características químicas das águas minerais com base em métodos aplicados a sistemas termominerais de todo o mundo. No âmbito deste trabalho, a caracterização geoquímica constitui também, um suporte necessário à interpretação dos dados obtidos pelas técnicas isotópicas, que estão apresentados e serão discutidos em capítulos subsequentes.

4.2 – Metodologia, amostragem e análises físico-químicas

Desde logo, qualquer investigação sobre a hidrogeoquímica de fluidos minerais envolve a delicada tarefa, muito consumidora de tempo e de recursos, para obtenção de parâmetros físicos e amostras de águas para análises (químicas e isotópicas), convertíveis em informação susceptível de tratamento conceptual.

Mais de metade das 13 nascentes estudadas, porque concessionadas e em actividade de exploração, estão sujeitas à obrigação do estipulado pela alínea g) do n.º 1 do Art.º 24.º do Decreto-Lei n.º 90/90, em conjugação com o n.º 2 do Art.º 45.º do Decreto-Lei n.º 86/90, ambos de 16 de Março, que prevê a necessidade de um controle químico regular dos recursos hidrominerais. Dando conhecimento aos concessionários da existência deste projecto, o seu acordo e disponibilidade para colaboração foram absolutos. Tornou-se assim possível ajustar a calendarização das suas colheitas ao programa analítico complementar que pretendíamos efectuar, envolvendo a obtenção de parâmetros físico-químicos *in situ*, que não são obtidos aquando destas análises químicas de monitorização, e da colheita de água para realização de estudos isotópicos em alguns elementos químicos dissolvidos e da própria água.

Para as restantes ocorrências, que são no geral as águas minerais frias, não dispondo da possibilidade de idêntica sinergia, porque não exploradas à data de colheita, a informação de natureza química indispensável aos objectivos a que este estudo se propunha, foi por nós obtida, nos laboratórios do Departamento de Ciências da Terra (DCT) da Universidade de Coimbra e pontualmente recorrendo a alguma informação publicada.

As tomadas de água para análise laboratorial e para os diversos ensaios de campo, quando referidas a furos de captação, foram feitas nos pontos que permitissem maior proximidade da cabeça dos respectivos furos, tendo as outras colheitas sido realizadas junto da nascente principal do respectivo sistema hidromineral.

No caso dos furos, colher água que seja representativa do aquífero mineral, só é possível após a extracção da que se encontra armazenada dentro da captação, permitindo o afluxo de água acabada de “nascer”. A bombagem durante meia a uma hora era suficiente para cumprir aquele requisito, verificado pela estabilização das leituras intervaladas de alguns minutos, de parâmetros como, por exemplo, temperatura, condutividade e pH.

4.2.1 - Parâmetros de campo

Exigências de representatividade e exactidão dos valores impõem que estes parâmetros, dado o seu carácter evolutivo, devam ser determinados no próprio local de emergência do fluido. Tratam-se da temperatura, condutividade, pH, Eh, e O₂ dissolvido, sendo a maioria variáveis primárias, essenciais a qualquer cálculo termodinâmico. Com a sua determinação, *in situ*, começa na realidade a análise química à água.

Todas as medidas de campo foram efectuadas à temperatura de emergência do fluido, o que se fez, por imersão de um termómetro ou de um eléctrodo na água, em recipiente que minimize o contacto da amostra com a atmosfera durante o tempo necessário à obtenção das leituras.

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

Temperatura – termómetro de mercúrio com escala até aos 50 °C (em incrementos de 0,1 °C) e até aos 100 °C (com resolução ao quarto de °C).

Condutividade eléctrica – com condutivímetro da Yellow Springs Instruments (YSI), modelo 33 sem compensação da temperatura, com três escalas de leitura (x1; x10 e x100), fornecendo valores em microsiemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Testava-se e calibrava-se o aparelho com uma solução de KCl preparada a 0,01N, que a 25 °C tem uma condutividade de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

pH / Eh - A avaliação do potencial de transferência de protões em reacções ácido-base (pH) e de electrões em reacções de oxidação-redução (Eh) foi realizada com um aparelho da marca Crison, modelo 506, a que se acoplam eléctrodos específicos para as respectivas determinações. Para a medição do pH, utilizou-se um eléctrodo com referência interna contendo uma solução de KCL 3M, periodicamente substituída. O fabricante do aparelho disponibiliza para calibração soluções padrão com valores de pH de 4,01, 7,00 e 9,21 a 25 °C. Admite-se um intervalo de tolerância nas medidas de $\pm 0,02$ unidades de pH. No caso do Eh, foi usado um eléctrodo de platina combinado com um eléctrodo de referência prata/cloreto de prata em

solução de cloreto de potássio (Ag /AgCl em KCl 3M). A calibração era feita com uma solução padrão da Crison, que apresenta um potencial de +468 mV a 25 °C.

A voltagem medida no campo (E) foi convertida em potencial de oxidação-redução referido ao eléctrodo padrão de hidrogénio ($E_h = 0$ mV, por convenção), adicionando-lhe o valor do potencial padrão para o eléctrodo de referência (E_r):

$$E_h = E_{\text{medido}} + E_r \quad (4.1)$$

com:

$$E_r = 207 + 0,7 (25 - \text{Temperatura em } ^\circ\text{C}) \quad (4.2)$$

para o eléctrodo Ag/AgCl em solução 3M de KCl.

Oxigénio dissolvido – oxímetro da Yellow Springs Instruments (YSI), modelo 58, equipado com um eléctrodo de membrana que permite medir a concentração em O₂ dissolvido (mg/L). Com compensação automática para a temperatura, permitindo acomodar as diferenças de solubilidade do oxigénio na água e às diferentes permeabilidades da membrana, e permitindo correcções para o efeito da altitude e correspondente pressão barométrica. Antes de se efectuarem medidas procedia-se à calibração do aparelho seguindo as recomendações do fabricante. Aquando da medida, se a água a amostrar estivesse imóvel, era necessário deslocar o eléctrodo na água a uma rapidez de cerca de 10 cm/s, para assegurar uma renovação contínua de oxigénio dissolvido na proximidade da membrana do eléctrodo. Embora o equipamento preveja uma resolução até 0,01 mg/L e uma precisão na ordem dos $\pm 0,03$ mg/L de oxigénio dissolvido, entendemos mediante as condições de colheita, reportar os valores de leitura até ao mínimo de 0,1 mg/L de oxigénio dissolvido. Valores inferiores vêm então indicados como <0,1 mg/L de oxigénio dissolvido.

4.2.2 - Constituintes dissolvidos

As colheitas efectuadas pelos concessionários seguem o protocolo estabelecido pelo laboratório de análises químicas do ex Instituto Geológico e Mineiro (IGM), onde são realizadas as análises resumidas de controlo, em que se estabelece o seguinte:

- a) A recolha deve ser feita no ponto de emergência para água acabada de nascer e no caso de captações profundas, esta deve ser posta a funcionar 24 horas antes da colheita. Em nosso entender, aquele período de bombagem é muito superior ao necessário para limpar o furo da água ali armazenada, que muito possivelmente, apresentaria características adulteradas.
- b) As amostras para cada ponto de colheita são feitas em frascos de vidro de 1 L com água tal qual, e outro, com capacidade para 1/2 L, contendo uma solução de cloreto de cádmio em ácido clorídrico 1M, para bloqueio das formas contendo enxofre reduzido.

c) As amostras de água devem ser entregues para análise no mesmo dia, conseguindo os funcionários encarregues desta tarefa colocar no laboratório em menos de duas horas, as amostras para análise. Este tempo, relativamente pequeno, torna desnecessárias outras medidas de estabilização das amostras de água, procedendo o laboratório aquando da recepção a determinações de parâmetros físico-químicos, da alcalinidade e CO₂ total, e procedendo ao tratamento necessário à preservação da estabilidade das espécies que serão objecto de doseamento posterior.

Nas análises químicas, ditas resumidas, de controlo da qualidade química, são doseadas as espécies maioritárias e algumas secundárias. Na determinação das concentrações são usados métodos analíticos da química clássica, como a volumetria para a determinação da alcalinidade, carbono inorgânico dissolvido, sulfuração, cloreto e cálcio, e a gravimetria no caso do enxofre total e do sulfato. Da análise instrumental usam a espectrometria de absorção molecular para achar a sílica (silício total), fluoreto, nitrato, nitrito e o amónio; a fotometria de emissão de chama no caso do lítio, sódio e o potássio; e a espectrometria de emissão com plasma induzido para determinar o ferro e o magnésio. Esta informação é prestada nos boletins das análises e está referida por Machado (1985; 1991). Com a generalidade dos métodos de ensaio praticados conseguem-se resultados com uma repetibilidade da ordem dos 3% (*ibidem*).

Também as nossas colheitas, para as nascentes de água que não têm activo o programa de controlo da qualidade química, seguiram no essencial os procedimentos acima descritos. Cada amostra consistiu dum volume de água acidificada para análise dos catiões, outro mantido tal qual para análise dos aniões e um terceiro volume em que se fez precipitar as espécies reduzidas de enxofre na forma de sulfureto de zinco (ZnS) por adição duma solução de acetato de zinco (ZnAc), acondicionadas em frascos de polietileno. A alcalinidade e a sulfuração eram determinadas no dia de colheita, à chegada ao laboratório das amostras. O doseamento dos catiões Na, K, Ca, e Mg foi feito por espectrofotometria de absorção atómica. Métodos titimétricos padronizados foram usados na determinação do: cloreto (método de Mhor); sulfuração total (iodometria); alcalinidade total (volumetria ácido-base), carbono inorgânico dissolvido (volumetria ácido-base de retorno), tendo o sulfato sido achado por gravimetria. A introdução de “brancos” e duplicados das amostras garantem a qualidade individual dos dados. Seguiram-se os procedimentos dados pela publicação: “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” publicado pela “American Public Health Association” (1992).

4.2.3 - Verificação das análises

Os resultados de uma análise química podem ser validados pelo método do balanço iónico, baseado no princípio da electroneutralidade das soluções, que determina a igualdade numérica entre os totais dos aniões e dos catiões expressos em equivalentes (eq. ou qualquer submúltiplo). As análises são normalmente consideradas aceitáveis se o erro do balanço ióni-

co for inferior a 5 %, como o expresso pela seguinte equação (Freeze e Cherry, 1979; Appelo e Postma, 1993):

$$\% \text{ erro} = \frac{(\sum \text{ eq. de catiões} - \sum \text{ eq. de aniões})}{(\sum \text{ eq. de catiões} + \sum \text{ eq. de aniões})} \times 100 \quad (4.3)$$

A versão 2.64 do programa de computador WATEQ4F (Ball e Nordstrom, 1991) calcula o erro de balanço por uma fórmula que é uma variação da anterior, em que se divide por dois o valor do denominador em (4.3), ou seja, considera-se mais apropriado comparar o desequilíbrio catião/anião com a média dos catiões e aniões do que com a sua simples soma. Neste caso, o erro de balanço de cargas admissível deve situar-se no intervalo $\pm 10\%$, que é o dobro do normalmente aceite pela equação de balanço acima apresentada.

4.3 - Caracterização hidroquímica das águas minerais

A Tabela 4.1 recolhe as determinações analíticas da campanha de Junho a Outubro de 1996 para os vários pólos hidrominerais estudados. É a mais representativa das campanhas efectuadas pela reunião de informação química elementar e isotópica, constituindo o conjunto mais completo de informação analítica alguma vez obtido para estas águas.

Os erros do balanço iónico, associados às análises apresentadas, segundo o critério do WATEQ4F podem ser vistos no Anexo I. Como as análises feitas no Departamento das Ciências da Terra não contemplaram a determinação de todos os iões principais presentes nas águas (caso por exemplo do fluoreto), só se consegue um balanço de cargas inferior a 10% com o preenchimento dos valores em falta recorrendo aos dados encontrados na bibliografia.

4.3.1 - Análise de alguns parâmetros físico-químicos de interesse

4.3.1.1 - Temperatura e pH

As águas minerais caracterizam-se por temperaturas a variar entre os 17,5 e os 18,3 °C para o grupo das águas minerais frias, portanto em muito pequeno desequilíbrio térmico relativamente à temperatura média anual do ar para as respectivas regiões e que é de cerca de 15 °C. As águas minerais termais têm temperaturas a variar entre os 30 °C das Caldas da Cavaca e os 65,5 °C da água hipertermal de S. Pedro do Sul. As nascentes minerais estão organizadas na Tabela 4.1 por temperatura decrescente da água.

Possuem um valor de pH sempre superior a 8 unidades de pH, alcançando os 9,34 no caso da água de Manteigas. A excepção é a nascente de Sezures, com um pH de 7,56, estando alterada por águas de escorrência superficial aquando da nossa determinação em 1996, mas que apresentou um pH de 8,15 na determinação de 2008. Estão todas no domínio da

Tabela 4.1 – Análises químicas elementares e isotópicas das águas minerais estudadas.

Designação	S. Pedro do Sul	Alcafache	Sangemil	Manteigas	Carvalhal	Unhais
Designação abreviada	SPS	ALC	SAN	MAN	CAR	UNH
Laboratório (a)	IGM	IGM	IGM	DCT + IGM	IGM	IGM
Data	Set-96	Set-96	Set-96	Ago-96	Out-96	Jun-96
Captação	Nascente	Nascente	F. HDNI	Furo	Furo 1	F. ACPI
Parâmetros físico-químicos						
Temperatura, °C	65,5	50,4	49,1	46,2	42,4	37,5
Condutividade, µS/Cm	930	800	900	315	630	349
pH	8,84	8,48	8,11	9,34	9,07	8,68
Eh, mV	-117	-4	-94	-61	-50	-51
O ₂ dissolvido, mg/L	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	0,5	<0,1
CID, mmol/L	1,99	2,77	2,86	0,90	1,71	1,62
Mineralização total, mg/L	349,0	389,9	463,0	199,8	335,1	283,9
Constituintes, mg/L						
Na ⁺	90,6	100,0	113,0	52,5	91,7	70,3
K ⁺	3,3	2,3	4,3	0,9	2,4	1,8
Ca ²⁺	3,0	4,4	5,1	2,0	1,8	4,0
Mg ²⁺	0,02	0,13	0,12	<0,02	0,01	0,15
Li ⁺	0,61	0,85	1,51	0,17	0,36	0,83
NH ₄ ⁺	0,37	<0,06	0,38	0,09	0,20	0,07
Cl ⁻	27,0	34,4	54,7	8,4	27,0	27,3
HCO ₃ ⁻ (b)	110,4	162,0	169,0	45,8	93,9	94,5
CO ₃ ²⁻ (b)	7,0	4,1	1,8	7,6	8,4	3,2
SO ₄ ²⁻	9,3	4,2	4,5	17,5	5,4	6,4
HS ⁻	3,5	0,1	3,7	1,6	3,6	2,1
F ⁻	17,7	17,8	17,5	10,8	20,8	15,8
NO ₃ ⁻	0,19	0,35	0,32	<0,12	0,48	<0,12
NO ₂ ⁻	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01
SiO ₂	72,0	56,2	83,3	50,8	77,0	56,0
Isótopos						
Estáveis						
δ ¹³ C(CID), ‰ vs PDB	-13,53	-11,71	-11,93	-16,88	-13,50	-14,85
δ ³⁴ S(SO ₄), ‰ vs CDT	27,05	17,64	43,06	9,11	20,68	32,58
δ ³⁴ S(H ₂ S), ‰ vs CDT	-1,22	-5,30	2,01	-8,70	-4,32	-10,39
δ ¹⁸ O (H ₂ O), ‰ vs VSMOW	-	-6,12	-5,48	-	-	-7,84
δD (H ₂ O), ‰ vs VSMOW	-	-39,8	-36,8	-	-	-
δ ¹⁸ O(SO ₄), ‰ vs VSMOW	14,1	2,3	13,3	-	-	13,5
Radioactivos						
¹⁴ C, pmc	-	9,1±3,9	28,4±2,7	-	-	20,2±3,5
Trítio, U.T.	-	0±0,7	0±0,6	-	-	-

a – IGM- Instituto Geológico e Mineiro (actual INETI); DCT- Departamento Ciências da Terra.

b - Calculado; -- não determinado; <l.d. inferior ao limite de detecção.

Tabela 4.1 – Continuação.

Designação	Longroiva	Felgueira	Cavaca	Granjal	Sezures	Areola	S. Geraldo
Designação abreviada	LON	FEL	CAV	GRA	SEZ	ARE	SGE
Laboratório (a)	DCT+IGM	IGM	IGM	DCT	DCT	DCT	DCT
Data	Ago-96	Set-96	Out-96	Set-96	Out-96	Set-96	Ago-96
Captação	Nascente	Furo AC1	Nascente	Furo	Nascente	Nascente	Nascente
Parâmetros físico-químicos							
Temperatura, °C	36,0	35,5	30,0	18,3	18,0	17,7	17,5
Condutividade, µS/Cm	680	680	400	630	500	310	410
pH	8,60	8,10	8,06	8,69	7,56	8,15	8,23
Eh, mV	-134	-10	-12	-77	155	-11	4
O ₂ dissolvido, mg/L	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	1,5	0,9	0,2
CID, mmol/L	2,62	2,40	2,45	2,79	4,20	2,46	2,75
Mineralização total, mg/L	462,9	407,9	326,9	532,8	491,4	350,2	399,3
Constituintes, mg/L							
Na ⁺	128,0	109,0	77,5	165,0	130,0	96,7	115,0
K ⁺	4,2	1,6	2,6	2,8	2,6	1,7	1,4
Ca ²⁺	3,6	5,3	5,4	2,0	3,9	2,2	2,7
Mg ²⁺	0,26	0,11	0,08	0,15	0,55	0,15	0,45
Li ⁺	0,79	1,06	0,46	-	-	-	-
NH ₄ ⁺	0,66	0,12	0,06	-	-	-	-
Cl ⁻	51,8	51,8	19,2	71,8	40,3	17,5	28,6
HCO ₃ ⁻ (b)	153,3	142,2	145,4	164,2	239,9	146,3	163,6
CO ₃ ²⁻ (b)	4,4	1,3	1,0	4,2	0,4	1,0	1,4
SO ₄ ²⁻	13,0	26,0	0,6	29,5	<l.d.	21,8	8,5
HS ⁻	8,9	0,6	0,8	6,8	<l.d.	3,7	3,2
F ⁻	22,5	15,1	13,7	26,0	20,0	17,0	23,0
NO ₃ ⁻	<0,07	0,24	0,15	-	-	-	-
NO ₂ ⁻	<0,02	<0,01	<0,01	-	-	-	-
SiO ₂	69,0	50,5	56,8	58,5	37,6	39,2	48,5
Isótopos							
Estáveis							
δ ¹³ C(CID), ‰ vs PDB	-13,99	-14,67	-12,41	-14,21	-10,45	-14,66	-13,58
δ ³⁴ S(SO ₄), ‰ vs CDT	23,30	6,36	44,43	10,92	-	12,60	29,10
δ ³⁴ S(H ₂ S), ‰ vs CDT	-9,25	-25,06	-0,97	-3,08	-	-1,63	2,20
δ ¹⁸ O (H ₂ O), ‰ vs VSMOW	-	-5,00	-7,29	-5,06	-	-	-
δD (H ₂ O), ‰ vs VSMOW	-	-	-46,6	-32,7	-	-	-
δ ¹⁸ O(SO ₄), ‰ vs VSMOW	-	10,9	11,0	-	-	-	-
Radioactivos							
¹⁴ C, pmc	-	17,9±0,8	12,8±5,1	-	-	-	-
Tritio, U.T.	-	0±0,7	0,85±0,8	0,92±0,8	-	-	-

a – IGM- Instituto Geológico e Mineiro (actual INETI); DCT- Departamento Ciências da Terra.

Os valores de fluoreto e sílica das águas minerais frias foram retirados de Almeida e Almeida (1970);

b - Calculado; -- não determinado; <l.d. inferior ao limite de detecção.

alcalinidade, o que evidencia a capacidade tampão que estas águas revelam a variações físicas (p. ex temperatura ou a alguma mistura com águas de distintas características).

A resposta do pH a modificações físicas depende de vários pares ácido/base presentes na solução, como, por exemplo:



Embora largamente dominado por um dos pares, a participação de várias reacções ácido-base torna o estudo da evolução do pH numa abordagem algo complexa. Cálculos pormenorizados feitos por Fouillac e Michard (1979) para as águas alcalinas dos Pirinéus e da Córsega determinam que no processo de arrefecimento as águas se vão tornando menos ácidas, e Michard (1990) aponta um decréscimo de cerca de 0,013 unidades de pH por aumento de °C, para águas termais alcalinas em diferentes áreas graníticas da Europa. Pode concluir-se, que o arrefecimento condutivo que estas águas termais teriam experimentado na subida para a superfície será responsável por um aumento do pH, reforçando a característica alcalina, que já evidenciam em profundidade. O pH em conjunto com o Eh exerce um controlo na solubilidade e mobilidade de muitos elementos e espécies nas águas minerais. Os valores daqueles parâmetros evidenciados pelas águas são sinónimos de tempos de residência elevados no aquífero mineral e de maturidade hidrogeoquímica.

4.3.1.2 - Potencial redox e oxigénio dissolvido

A transferência de electrões entre iões numa solução aquosa é denominada reacção de oxidação – redução, ou mais simplificadamente, de reacção redox. A reacção de oxidação (4.4) resulta numa perda de electrões, aumentando o número de oxidação do ião dador (o agente oxidante Red₂ é oxidado e passa a Ox₂), enquanto na reacção de redução (4.5) ocorre um ganho de electrões, diminuindo o número de oxidação do ião receptor (agente redutor):



em que n é o número de electrões (e⁻) transferidos entre os respectivos pares redox.

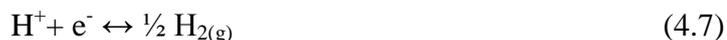
Electrões livres não existem numa solução, cada electrão perdido por uma espécie deve ser ganho por outra, pelo que, as semi-reacções que habitualmente são escritas por conveniência, ocorrem na realidade simultaneamente, numa reacção global que pode ser genericamente descrita por:



As reacções redox são de extrema importância em muitos ambientes geoquímicos, controlando a especiação e a mobilidade de elementos que admitem vários estados de oxidação, como o

que se passa ao nível da composição de muitas águas subterrâneas.

Uma medida que traduza a tendência que as espécies contidas numa solução apresentem para aceitar electrões e serem reduzidas é dado pelo potencial de redução, ou potencial redox e simbolizado por Eh. O potencial (E) medido em volts (V) é definido relativamente ao eléctrodo de hidrogénio (h), ao qual se atribui um potencial padrão (E⁰) arbitrário de 0,00 volts, correspondente à reacção de redução:



em condições padrão, ou seja, à temperatura de 25 °C, a 1 atm. de pressão e com uma actividade unitária dos participantes na reacção.

Semi-equações de redução como a equação (4.5) podem ser escritas para outros pares redox e tabelas com os valores de potenciais de eléctrodo padrão (E⁰), aparecem em qualquer livro de referência como, por exemplo, o de Appelo e Postma (1993), ou serem calculados com os adequados dados termodinâmicos, a partir da variação da energia livre da reacção, pois E⁰ relaciona-se com ΔG⁰_r.

Uma solução que aceite electrões de um eléctrodo padrão de hidrogénio tem um valor de potencial redox positivo (Eh>0), e se o fluxo de electrões for o inverso, apresenta um valor de potencial de redução negativo (Eh<0). Assim, soluções com carácter redutor têm espécies reduzidas (com disponibilidade para fornecer electrões), ao passo que soluções mais oxidadas têm espécies com maior afinidade para receberem electrões.

O Eh pode ser obtido por cálculo teórico a partir de valores das actividades, na solução, de espécies que formem pares redox, usando a equação de Nernst que no seu aspecto geral é dada por:

$$\text{Eh} = \text{E}^0 + \frac{2.303 \text{ RT}}{\text{nF}} \log \frac{(\text{actividade das espécies oxidantes})}{(\text{actividade das espécies reductoras})} \quad (4.8)$$

válida apenas quando se consideram reacções de redução como a da equação (4.5), e em que: R = constante dos gases perfeitos (8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹); T = temperatura, em °K; n = número de electrões trocados; F = constante de Faraday (96,42 kJ/Volt equivalente-grama).

Por exemplo, considerando a semi-reacção de redução de sulfato:



se conhecidas as actividades de H⁺, H₂S e SO₄²⁻, a expressão para o Eh dado pela equação de Nernst vem:

$$\text{Eh} = \text{E}^0 + \frac{2.303 \text{ RT}}{8\text{F}} \log \frac{(a\text{H}_2\text{S} \cdot a^4\text{H}_2\text{O})}{(a\text{SO}_4^{2-} \cdot a^{10}\text{H}^+)} \quad (4.10)$$

A expressão do Eh para a reacção a 25 °C é:

$$Eh = E^{\circ} + \frac{0,059}{8} \log \frac{(a_{H_2S} \cdot a^{4H_2O})}{(a_{SO_4^{2-}} \cdot a^{10H^+})} \quad (4.11)$$

O valor de E° pode calcular-se a partir dos valores de energia livre, vindo:

$$E^{\circ} = -1/nF (\Delta G^{\circ}_{H_2S} + 4\Delta G^{\circ}_{H_2O} - \Delta G^{\circ}_{SO_4^{2-}}) \quad (4.12)$$

$$E^{\circ} = -1/8 \cdot (23,06 - 55,96) = +0,30V \quad (4.13)$$

Convencionou-se definir para uma semi-reação a quantidade pe , onde $pe = -\log a_{e^-}$, ou seja, o negativo do logaritmo da actividade do electrão, apesar de este não existir livre em solução. Há uma analogia matemática com a noção do pH ($pH = -\log a_{H^+}$), embora o ião próton exista realmente numa solução. Tal como foi definido, o pe é uma medida da capacidade oxidante ou redutora de uma solução. Um elevado valor do pe (pequena actividade do electrão) traduz uma solução oxidante, e um valor baixo do pe uma maior tendência para a solução fornecer electrões, sendo então um meio redutor.

O Eh e o pe medem essencialmente a mesma coisa e podem ser convertidos um no outro através da relação:

$$pe = \left(\frac{F}{2,303RT} \right) Eh \quad (4.14)$$

em que, a 25 °C se obtém:

$$Eh = 0,059pe \quad (4.15)$$

Numa solução em que existam vários pares redox eles determinam, numa situação ideal de equilíbrio electroquímico, um mesmo valor de Eh , o que definiria o potencial de todo o sistema. Contudo, esta situação é rara. Sistemas em desequilíbrio são considerados por Nordstrom (2002) a situação mais vulgar e portanto um único valor de Eh não representa o sistema, devendo especificar-se a que espécies redox se referem o valor de Eh medido ou calculado.

4.3.1.2.1 - Características redox das águas sulfúreas

De forma geral, estas águas são marcadas por um carácter redutor, evidenciando valores negativos de potenciais redox medidos, a variarem entre os -4 mV e os -137 mV (Tabela 4.1). Constituem excepção as águas minerais frias de S. Geraldo (+4 mV) e Sezures (+155 mV), com valores positivos de Eh . Para a água de Sezures, ao valor elevado de Eh não será alheio a quantidade de 1,5 mg/L em O_2 dissolvido detectado nas nossas medições. Este é o valor de O_2 dissolvido mais elevado para o conjunto das águas minerais estudadas, sendo os

outros valores bastantes inferiores e comumente inferiores a 0,1 mg/L. A presença de O₂ dissolvido aumenta o potencial redox de um sistema, tornando-o mais oxidado. É óbvio que juntando a semi-reacção de redução do oxigénio (Eh = +813 mV), com um qualquer par redox que possua um Eh inferior, resultará numa reacção redox energeticamente favorável. O potencial redox positivo e as consequentes condições oxidantes são devidas ao aumento do fornecimento em oxigénio.

Nas águas sulfúreas estudadas detecta-se a presença de compostos de enxofre em diferentes estados de oxidação: desde o sulfato com S(+VI) até às espécies reduzidas como sulfuretos (H₂S; HS⁻; S²⁻) com S(-II) e tiosulfatos (S₂O₃²⁻) com S(+II). Para algumas águas, estas espécies já foram, em alguma altura, objecto de doseamento. Embora não investigadas, também não são de excluir formas de polisulfuretos (S_n²⁻), enxofre elementar ou sulfito (SO₃²⁻), por exemplo. Outra presença constante nestas águas, que na denominação hidrológica portuguesa receberam a designação de sulfúreas, é a do amónio (NH₄⁺) (Tabela 4.1). Em concentrações baixas, às vezes próximas dos limites de detecção do método utilizado, ou mesmo sempre inferior ao limite de detecção, estão as espécies mais oxidadas do azoto, NO₃²⁻ e NO₂ respectivamente. Só aparecem, mais significativamente, em casos de contaminação por águas de sistemas aquíferos superficiais. Segundo Machado (1988), o carácter redutor das águas sulfúreas portuguesas constitui um inibidor à presença do azoto em estados de oxidação mais elevados. Pela análise da Tabela 4.1 verifica-se que o sistema do enxofre é quantitativamente mais importante que o do azoto.

4.3.1.2.2 - Validade das medidas de potencial redox

São conhecidas as contingências associadas à medição potenciométrica de valores de Eh, e a precaução devida na interpretação quantitativa dos valores obtidos. Uma revisão da literatura indica como limitações à obtenção de leituras de potencial com valor quantitativo, as seguintes:

- Muitos pares redox comuns, formados por elementos como o azoto, carbono, hidrogénio e oxigénio não são suficientemente electroactivos para estabelecer um potencial de equilíbrio à superfície do eléctrodo de medida, logo, não contribuindo para os valores medidos.
- O par Fe(II)/Fe(III) trocando electrões em tempo útil, gera uma corrente eléctrica convertível em medida de Eh, sendo esta comparável ao valor calculado com a equação de Nernst. Este par constitui uma excepção, fornecendo medidas estáveis e reprodutíveis, especialmente em meios ácidos, e quando exista controlo cuidadoso das condições experimentais (Nordstrom *et al.*; 1979; Grenthe *et al.*, 1992).
- De mais controversa praticabilidade são as medidas de Eh em soluções contendo sulfuretos, resultantes da redução de sulfatos. Boulegue (1977) num estudo com águas sulfúreas da região de Paris constatou não haver correspondência entre o potencial medido com um eléctrodo de platina e os potenciais de equilíbrio calculados em função das concentrações de HS⁻, S_n²⁻, S₂O₃²⁻, NH₄⁺ e N₂.
- Erros de medida relacionados com dificuldades de amostragem da água em estudo. A este propósito Nordstrom (2002) refere que o mais leve traço de oxigénio no procedimento de

colheita pode produzir polisulfuretos, tiosulfato e enxofre elementar que seriam responsáveis por desvios na medida do Eh.

- Outro erro está associado ao chamado “envenenamento” do eléctrodo, resultante da precipitação na sua superfície de compostos, mas que se evita facilmente com adequada manutenção. A discussão do ponto de vista conceptual das medidas do Eh é verdadeiramente apaixonante e remete-se o leitor para as seguintes referências: Champ *et al.* (1979); Stumm e Morgan (1981); Grenthe *et al.* (1992); Appelo e Postma (1993).

Para as águas objecto deste estudo, diversos elementos com mais de um estado de oxidação, formando diferentes pares redox, proporcionarão, possivelmente, um potencial misto (Stumm e Morgan, 1981) não sendo de esperar que propiciassem um mesmo valor, porque é esperado que as espécies redox reajam a diferentes velocidades e com diferentes mecanismos (Nordstrom, 2002). Logo, os valores medidos poderão fornecer tendências qualitativas mas nunca serem interpretados como valores de equilíbrio no sistema redox. Nestas circunstâncias, assume-se também como muito difícil a reprodutibilidade das medições efectuadas no campo.

É contudo, extraordinária, para o nosso caso, a quase coincidência entre medidas efectuadas com doze anos de intervalo tal como reportado na Figura 4.1. Destas medidas do potencial redox, com uma diferença média de apenas 28 mV, é legítimo inferir uma significativa estabilidade electroquímica das águas, ainda que, insuficientemente explicado qual/quais o(s) par(es) que contribuirão de forma mais assertiva para o estabelecimento de uma medida relativamente constante do Eh. Empiricamente, poderíamos estabelecer que se consegue um valor do potencial redox destas águas num intervalo de ± 50 mV, o que se pode assumir como medidas com boa reprodutibilidade (Kolling, 1986 *in* Kofod, 1999).

Somos tentados a pensar que o par redox mais representativo destas águas ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$) pelas actividades que apresentam será o que dominará os valores de Eh medidos. A Figura 4.2 compara os valores de Eh medidos *versus* os valores calculados com base em determinações dos conteúdos em sulfato e sulfidrato e usando a equação de Nernst. Tais cálculos foram realizados após especiação dos elementos e com recurso ao programa de computador Wateq4F (Ball e Nordstrom, 1991). Com o par $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ todos os valores calculados do Eh são fortemente negativos, sempre inferiores aos medidos, sendo o valor máximo de -302 mV e o mínimo de -427 mV. Em média a diferença entre os valores achados por medida e os calculados é de 290 mV. Não é estatisticamente significativa a correlação encontrada entre eles, mas numa apreciação qualitativa reforçam a ideia da prevalência de condições redutoras para as águas em análise. Contudo, a discrepância é total quando se faz idêntica comparação entre os valores obtidos com medidas do potencial redox com o eléctrodo de platina e os calculados com base em pares redox como $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, para os quais também se possui, para algumas das águas, valores de concentração das espécies envolvidas. Os valores calculados por aqueles pares são todos positivos e muito elevados (Anexo I), indicadores de fortes condições oxidantes nas águas, o que manifestamente não representa a realidade.

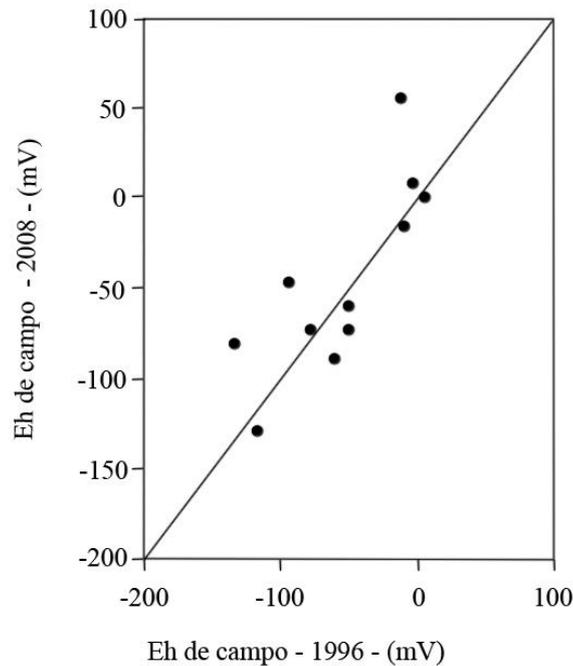


Figura 4.1 – Comparação das medidas de Eh nas campanhas de campo dos anos de 1996 e 2008.

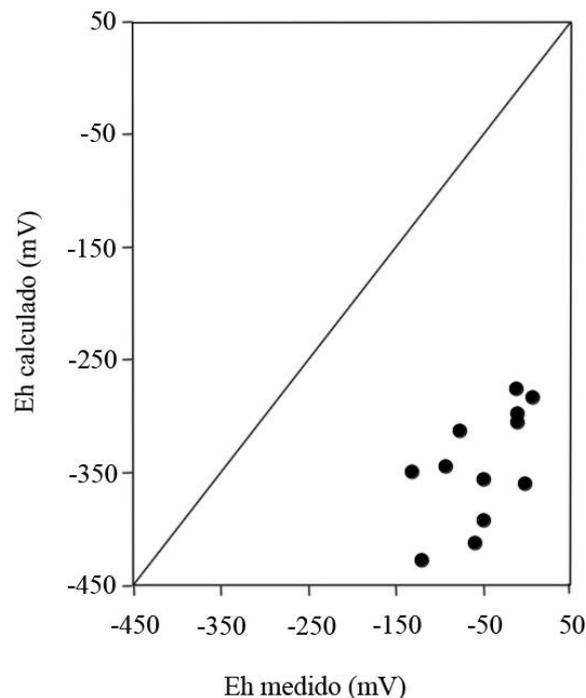


Figura 4.2 – Comparação entre os valores de Eh medidos no campo e os potenciais calculados pelo par redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ usando a equação de Nernst, para as águas sulfúreas estudadas.

Uma interpretação quantitativa dos valores medidos é desaconselhada pelos motivos já expostos, mas ainda assim realizada por alguns autores portugueses (Almeida e Calado, 1993), que comparam os valores de Eh medidos com os calculados teoricamente para deduzir do sentido da reacção (4.9), em águas sulfúreas do maciço Hespérico português. Como os valores de Eh medidos são superiores aos valores de Eh calculados pelo par sulfato/sulfídrico, concluem que o sentido da reacção é o da oxidação do sulfídrico e encontrar-se-ia neste pro-

cesso a origem dos sulfatos presentes na água. No contexto exposto, somos de opinião que o valor do potencial redox medido não poderá ser usado numa modelação quantitativa, sendo esta conclusão “forçada” e pela nossa interpretação ambígua, pois conduz a uma interpretação errónea sobre a origem das espécies oxidadas do enxofre. A origem do valor medido do potencial de oxidação-redução nas águas não é explícita pelo que não se deverá fazer a sua leitura no sentido que corresponda ao potencial de Nernst correspondente à referida reacção de oxidação – redução. Por outro lado, possuímos informação isotópica que contraria tal sentido da reacção como estando na origem, em larga escala, da espécie mais oxidada do enxofre neste tipo de águas.

É plausível admitir que a diferença entre valores medidos e calculados teoricamente reflectirá, em parte, o desequilíbrio electroquímico da solução, proporcionado pelo facto de as águas deixarem um ambiente tendencialmente anóxico, arrefecerem, com eventual variação de pH e actividade biológica constante, à medida que ascendem para a superfície, onde podem, senão perder, pelo menos esbater as suas características reductoras em ambientes mais superficiais e aeróbicos, acentuando o desequilíbrio electroquímico.

Apesar de qualitativa, a medida do potencial redox (Eh) proporciona uma comparação da intensidade das tendências para condições de redução entre as águas das diversas emergências estudadas, e pode tornar-se indicativa da presença ou ausência de sulfuretos dissolvidos.

A transferência de electrões em reacções redox é muito lenta, porque frequentemente associada ao difícil rompimento de ligações covalentes. A acção catalisadora de microorganismos (particularmente bactérias) é tida como interveniente em muitas reacções redox, usando-as como processo na obtenção de energia para o seu metabolismo, acelerando o que de outra forma poderiam ser reacções muito lentas, ainda que termodinamicamente favorecidas. Também nesta perspectiva deverão as medidas ser tratadas mais de um ponto de vista cinético do que de equilíbrio. Relembremos ainda que algumas das águas apresentam à superfície manifestações da ocorrência de bactérias oxidantes do enxofre, mas essa actividade deverá estar limitada no tempo e no espaço à zona mais superficial do ramo ascendente do circuito mineral, aparentemente não interferindo significativamente na composição química das águas.

4.3.1.2.3 - Evolução electroquímica

Ao ambiente oxidante existente na recarga, a evolução electroquímica das águas subterrâneas determina o consumo do oxigénio dissolvido em etapas subsequentes à circulação em sistema fechado a este gás, seguido por outras reacções de redução de espécies oxidadas que decorrerão em etapas sequenciais numa sucessão similar à postulada pela evolução electroquímica das águas em aquíferos confinados.

Uma sequência de reacções na evolução redox de águas subterrâneas pode, por exemplo, ser esquematizada da seguinte forma para os elementos O, N, Fe, S e C:

- 1- O_2/H_2O : a concentração em oxigénio dissolvido vai diminuindo à medida que este vai sendo consumido
- 2- NO_3^-/NH_4^+ : a concentração em nitrato diminui devido à denitrificação
- 3- Fe^{3+}/Fe^{2+} : aumenta a concentração em ferro ferroso

4- $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$: a concentração em sulfato diminui e é acompanhada pelo aparecimento de espécies com enxofre reduzido, o que faz diminuir a concentração em Fe^{2+} devido à insolubilidade dos sulfuretos

5- CO_2/CH_4 : ocorre finalmente a redução do carbono

Cada um dos pares referidos vai sucessivamente funcionar a potenciais redox mais baixos, logo, em condições redutoras mais acentuadas, à medida que as reacções prosseguem. Exemplificámos o que se passa num sistema fechado a agentes oxidantes, sendo que para um sistema aberto aos agentes oxidantes, as espécies reduzidas serão oxidadas na sequência inversa.

Nesta base, Berner (1981, *in* Appelo e Postma, 1993), propõe a classificação de ambientes redox (Figura 4.3) com base na presença ou ausência de certas espécies redox. Assim, os ambientes são primeiramente divididos em óxicos ($> 0.5\%$ de saturação ou aproximadamente $1 \mu\text{M}$ de oxigénio dissolvido), ou anóxicos ($< 1 \mu\text{M} \sim 0,016 \text{ mg/L}$ de oxigénio dissolvido). Por sua vez, os ambientes anóxicos são subdivididos em sulfídricos ($\text{CH}_2\text{S} \geq 10^{-6}$) ou não sulfídricos consoante é ou não detectada a presença de sulfídrico. No caso dos ambientes anóxicos não sulfídricos estes ainda contemplam os pós-óxicos (em que ocorreu a remoção do oxigénio mas sem a redução dos sulfatos, ou seja, dominada pela redução de nitratos) e o metânico, resultante da completa redução de sulfatos e conseqüente formação de metano, sendo este o ambiente mais redutor.

A grande maioria das águas termais acompanha os reduzidos valores de potencial redox com concentrações em O_2 inferiores a $0,1 \text{ mg/l}$, valor que constitui o limite de quantificação do aparelho utilizado. Também o nitrato apresenta muitas vezes concentrações inferiores ou próximas do limite de quantificação. Os valores de nitrato na colheita de 2008 são globalmente inferiores aos observados na amostragem de 1996. Estas observações revelam o maior grau de incerteza dos dados, pelo que, consideramos que muitas águas estão virtualmente livres de oxigénio e nitrato, e a simultânea presença de sulfuretos coloca-as na classificação de Berner como anóxicas e sulfídricas. Às águas minerais frias estão associados valores

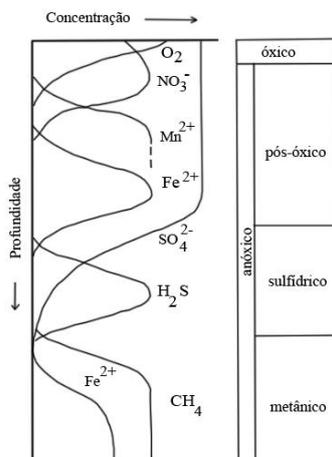


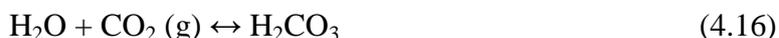
Figura 4.3 – Sequência de processos de redução como reflectido pela composição química de águas subterrâneas e a classificação de Berner de ambientes redox. Modificado de Appelo e Postma (1993).

de oxigénio dissolvido mais elevados que o das águas termais, devido ao inexistente ou deficiente isolamento das emergências relativamente a ambientes superficiais com intensa circulação de águas freáticas

4.3.1.3 - O sistema carbonato e o Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)

Toda a água existente na hidrosfera contém inevitavelmente CO₂ dissolvido, que em etapas iniciais da sua evolução geoquímica tem como fonte o dióxido carbono atmosférico e/ou do solo, originado pela respiração de organismos (raízes das plantas e bactérias) e à decomposição de matéria orgânica.

De acordo com a lei de Henry, a solubilidade do CO₂ na água aumenta com a sua pressão (pressão parcial na atmosfera é cerca de 10^{-3,4} atmosferas e no solo varia tipicamente no intervalo 10^{-2,5} a 10^{-1,5} atmosferas), e o equilíbrio químico para a reacção de dissolução escreve-se:

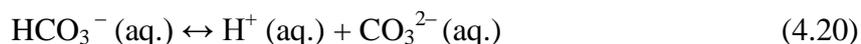
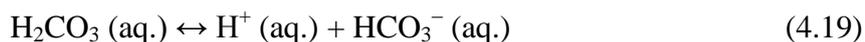


É uma simplificação de conveniência dizer que todo o CO₂ é hidratado e se forma ácido carbónico, mas na realidade, em equilíbrio, apenas uma fracção muito pequena inferior a 1% do dióxido de carbono dissolvido é convertido em H₂CO₃. A maior parte daquele gás permanece como CO₂ molecular solvatado. Assim a equação anterior poderia desdobrar-se nas duas seguintes reacções:



Sendo analiticamente muito difícil distinguir as duas espécies, a concentração total combinada das espécies CO₂ (aq.) + H₂CO₃ é às vezes referida como H₂CO₃^{*}, que nós designaremos simplesmente por H₂CO₃, e assim a dissolução do dióxido de carbono na água fica representada pela equação 4.18.

O ácido carbónico é um ácido fraco, diprótico, que se dissocia em duas etapas:



A capacidade de dissociação (reacção directa) fornecendo iões H⁺ à solução mostra a importância das espécies carbonatadas hidratadas como fonte de acidez na água, o que é de primordial importância nas reacções de interacção água – rocha. Por sua vez, as espécies car-

bonatadas na reacção inversa, associam-se a iões H^+ , controlando desta maneira o pH em muitas águas subterrâneas.

Para a reacção (4.18) pode escrever-se a seguinte constante de equilíbrio:

$$KCO_2 = \left(\frac{aH_2CO_3}{pCO_2 \cdot aH_2O} \right) \quad (4.21)$$

que pode ser simplificada para:

$$KCO_2 = \left(\frac{aH_2CO_3}{pCO_2} \right) \quad (4.22)$$

fazendo a actividade da água igual a 1, o que é uma aproximação válida para soluções diluídas. Para as equações (4.19) e (4.20), as constantes de equilíbrio escrevem-se, respectivamente:

$$K1 = \left(\frac{aH^+ + aHCO_3^-}{aH_2CO_3} \right) \quad (4.23)$$

$$K2 = \left(\frac{aH^+ \cdot aCO_3^{2-}}{aHCO_3^-} \right) \quad (4.24)$$

Valores numéricos para KCO_2 , $K1$ e $K2$ a várias temperaturas, podem ser obtidos pelas equações apresentadas por Drever (1997), válidas até temperaturas de cerca de 50 °C:

$$\log KCO_2 = 7 \cdot 10^{-5} t^2 - 0.016 t - 1,11 \quad (4.25)$$

$$\log K1 = -1,1 \cdot 10^{-4} t^2 + 0.012 t - 6,58 \quad (4.26)$$

$$\log K2 = -9 \cdot 10^{-5} t^2 + 0.0137 t - 10,62 \quad (4.27)$$

sendo t a temperatura em °C.

Das constantes de dissociação do ácido carbónico observa-se que as razões $aH_2CO_3/aHCO_3^-$ e $aHCO_3^-/aCO_3^{2-}$ dependem do pH da solução e, portanto, também a distribuição daquelas espécies em solução. Contudo, independente daquele parâmetro e desde que a solução esteja isolada numa fase de CO_2 gás, é a grandeza conservativa dada pelo somatório das actividades das espécies carbonatadas, representando o carbono inorgânico dissolvido (CID) total da solução:

$$CID = aH_2CO_3 + aHCO_3^- + aCO_3^{2-} \quad (4.28)$$

Há autores que apelidam esta equação de CO₂ total da solução, reservando o acrónimo CID para a geoquímica isotópica.

Da expressão do CID e das constantes de dissociação é possível determinar a distribuição da actividade das espécies aquosas do carbono inorgânico dissolvido em função do pH e para uma dada temperatura. A Figura (4.4) oferece uma representação gráfica dessa distribuição. Uma das leituras mais importantes deste diagrama reside no facto de que as três espécies não podem coexistir simultaneamente em quantidades significativas. Para diferentes valores de pH, distintas são as espécies dominantes. Uma divisão muito utilizada na geoquímica é a seguinte: para valores de pH inferiores a 8,4 as principais espécies carbonatadas que compõem o CID são o HCO₃⁻ e o H₂CO₃ e para valores de pH acima são o HCO₃⁻ e o CO₃²⁻. O HCO₃⁻ é predominante no intervalo de pH de 6,3 a 10,33 e daqui a razão desta ser a espécie iónica do carbono inorgânico dissolvido presente em maior quantidade nas águas naturais, pois engloba os valores de pH mais frequentes encontrados nas águas subterrâneas (6 a 8 unidades de pH).

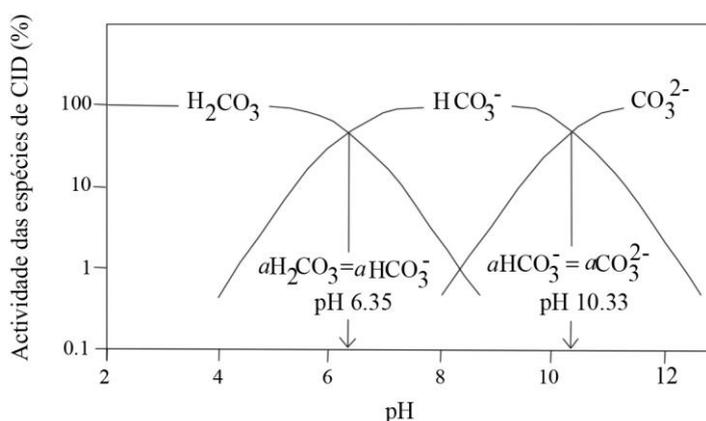


Figura 4.4 – Distribuição relativa da actividade das espécies que compõem o CID em função do pH, a 25 °C, em água pura.

4.3.1.4 - Alcalinidade total e alcalinidade carbonatada

A alcalinidade é uma medida da capacidade de uma solução em neutralizar ácidos, ou seja, de impedir a variação brusca do valor do pH de uma solução, durante a adição de um ácido. Todas as espécies que aceitem prótons, como sejam ácidos fracos dissociados, convertendo-se em espécies neutras, contribuem para a alcalinidade total, representada por:

$$\text{Alcalinidade total} = mHCO_3^- + 2mCO_3^{2-} + mH_3SiO_4^- + mHS^- + \dots + mOH^- - mH^+ \quad (4.29)$$

Para muitas das águas subterrâneas (como as águas freáticas hiposalinas constantes do nosso estudo) a alcalinidade é apenas fornecida pelas espécies carbonatadas a que se chama alcalini-

dade carbonatada:

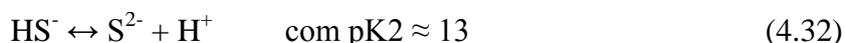
$$\text{Alcalinidade carbonatada} = m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} \quad (4.30)$$

Já para as águas minerais sulfúreas não é de descurar a contribuição, para a alcalinidade total, dada pelo ácido sílico ionizado e o sulfidrato. Com base no valor da alcalinidade carbonatada, pode determinar-se as concentrações em bicarbonato e carbonato das águas, usando o pH das águas medido *in situ* e as equações de dissociação do ácido carbónico que apresentámos na secção anterior.

4.3.1.5 - Sulfuração total

A sulfuração total corresponde ao consumo de iodo, a uma dada concentração, usado na avaliação de compostos de enxofre reduzido. Aquele valor refere-se ao doseamento conjunto das várias formas de sulfureto (H_2S , HS^- e S^{2-}), polisulfuretos (S_n^{2-}) e de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). É possível, que todas estas espécies estejam presentes, e apesar da sua determinação individual ser possível, raramente é realizada. A instabilidade química destas espécies que podem participar em reacções de oxidação cineticamente rápidas exige certeza de uma amostragem sem qualquer contaminação com oxigénio atmosférico, sendo o tiosulfato e os iões polisulfuretos considerados como espécies de enxofre metaestáveis, podendo tratar-se de subprodutos da oxidação de sulfuretos dentro da amostra (Boulegue, 1977). Estas características são ilustrativas da complexa estrutura química destas águas e a sua susceptibilidade a fenómenos de “envelhecimento” após a colheita.

Habitualmente, a especiação do enxofre reduzido realizado pela generalidade dos programas de especiação, faz-se tendo apenas em consideração as formas reduzidas de sulfureto (S^{2-}), sulfidrato (HS^-) e sulfídrico (H_2S). Estas espécies estão relacionadas pelas seguintes equações de equilíbrio:



sendo pK1 e pK2 os cologarismos das constantes de equilíbrio a 25 °C para a dissociação diprótica do ácido sulfídrico. A Figura 4.5 permite observar a distribuição das espécies de sulfureto em função do pH, para um exemplo de dissociação de 10 mg/L de H_2S em água pura a 25 °C.

Para as águas alcalinas do nosso estudo, o sulfureto total é avaliado como sulfidrato visto tratar-se da espécie de sulfureto predominante, enquanto o H_2S , se existente, ocorre em concentrações reduzidas.

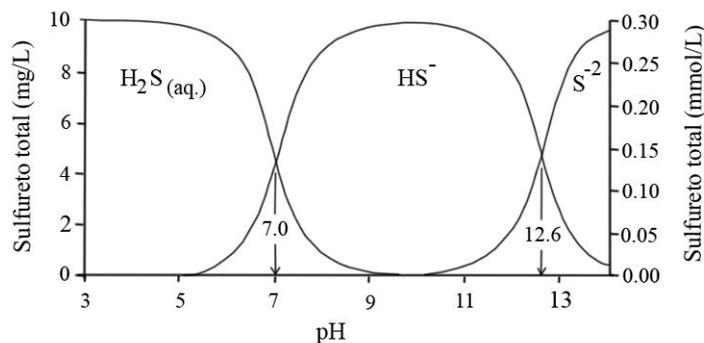


Figura 4.5 – Dissociação do sulfídrico na água pura a 25 °C, em função do pH. Extraída de Clark e Fritz (1997).

4.3.1.6 - Sílica

Tradicionalmente, as análises químicas reportam o conteúdo em sílica dissolvida como SiO_2 , quando a espécie realmente presente na água é o ácido silícico (H_4SiO_4) e, em quantidade variável consoante o grau de dissociação, outras espécies iónicas de sílica dissolvida ocorrem, particularmente o silicato ião (H_3SiO_4^-). O aparecimento da espécie carregada negativamente surge por efeito do pH da solução, podendo ser descrita pela reacção:



isto é, para águas alcalinas, a sílica hidratada encontra-se parcialmente ionizada. Nesse caso, a ausência do silicato ião numa análise química poderá não permitir o balanço iónico seguindo o princípio da electroneutralidade.

A especiação e distribuição das espécies dos parâmetros determinados, foram realizadas com recurso ao programa WATEQ4F e estão dadas no Anexo I.

4.4 - Caracterização sumária de algumas águas de aquíferos freáticos

Neste tipo de investigação procura-se sempre caracterizar algumas águas subterrâneas vulgares para um estudo comparativo com as águas minerais. A nossa escolha de pontos de amostragem recaiu sobre algumas nascentes locais aos sistemas hidrominerais a estudar e daí manter para a sua designação o nome do sítio onde brotam as águas sulfúreas (casos de Granjal, Sangemil, Alcafache e Cavaca) acrescida da designação “freática” para as distinguir das águas minerais, e ainda, de uma nascente usada em abastecimento público (Fail) e de um furo na região do Caramulo (*v.d.* localização no mapa da Figura 2.1). Todas as nascentes estão associadas a rochas graníticas e o furo do Caramulo com uma profundidade de 110 m localiza-se próximo do contacto entre granitos hercínicos e rochas do Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico.

O estudo químico efectuado é resumido, apenas com a determinação dos parâmetros de campo e dos elementos químicos maioritários, mas também foram objecto de algumas análises isotópicas. Os resultados para a campanha de colheita de 1996/98 estão expressos na Tabela 4.2.

Os dados físico-químicos das amostras de águas freáticas revelam significativas diferenças relativamente às águas minerais. Desde logo, pela fraca mineralização, evidenciada por valores muito baixos da condutividade eléctrica, quantidades mensuráveis de oxigénio dissolvido, valores de Eh superiores a 320 mV, e ausência de qualquer característica como termalidade ou sulfuração. As diferenças de composição podem ser avaliadas no diagrama de Langelier-Ludwig da Figura 4.6 que confirma a maior homogeneidade das águas minerais e uma maior variabilidade das águas freáticas, particularmente no que respeita à composição aniónica. As águas freáticas apresentam tipologia diversa, mas algumas aproximam-se da fácies bicarbonatada sódica das águas minerais, ou seja, são caracterizadas pelo domínio do Na+K sobre o Ca+Mg e do HCO₃ sobre o Cl+SO₄.

Tabela 4.2 – Análises físico-químicas e isotópicas das águas freáticas.

Designação	Caramulo	Fail	Granjal Freática	Sangemil Freática	Alcafache Freática	Cavaca Freática
Laboratório	Águas do Caramulo	DCT	DCT	DCT	DCT	DCT
Data	Abr-98	Jul-96	Dez-96	Mai-96	Dez-96	Mai-96
Captação	Furo Car4	Nascente	Nascente	Nascente	Nascente	Nascente
Caudal (L/h)	n.d.	n.d.	80	170	120	220
Parâmetros físico-químicos						
Temperatura, °C	15,7	16,3	14,3	14,2	11,6	12,5
Condutividade, µS/Cm	119	150	90	60	75	50
pH	8,11	6,02	6,67	5,82	5,90	5,74
Eh, mV	n.d.	405	369	377	320	393
O ₂ dissolvido, mg/L	1,5	6,2	7,2	5,1	5,5	6,2
CID, mmol/L	1,24	0,71	1,02	1,25	1,53	0,92
Mineralização total, mg/L (b)	152,3	73,1	67,7	32,3	37,7	24,5
Constituintes, mg/L						
Na ⁺	27,1	17,1	12,6	7,3	7,2	4,8
K ⁺	0,73	0,7	0,35	0,5	0,3	1
Ca ²⁺	5,4	3,9	4,4	1,5	2,8	0,74
Mg ²⁺	1,26	2,05	1,47	0,61	0,82	1
Cl ⁻	6,2	19,3	6,6	5,7	5,2	6,5
HCO ₃ ⁻	74,6	13	40,2	15,5	21	9,5
SO ₄ ²⁻	6,4	17	2,1	1,2	0,4	1
Isótopos						
Estáveis						
δ ¹³ C(CID), ‰ vs PDB	-20,62	-19,13	-19,09	-19,92	-22,17	-22,83
δ ³⁴ S(SO ₄), ‰ vs CDT	-	7,44	10,92	-	11,63	8,84
δ ¹⁸ O(SO ₄), ‰ vs VSMOW	-	-	3,3	-	3,9	-

Para a água do Caramulo foram também determinados: Li⁺ (0,11); F⁻ (0,75); NO₃⁻ (0,57) e SiO₂ (29,2) mg/L; - - não determinado.

Esta tipologia é típica de águas de recarga de aquíferos mais profundos em terrenos graníticos. De entre as águas freáticas devemos destacar a água do Caramulo que evidencia uma maior mineralização e com a evolução do pH para um valor básico. A alteração de minerais silicatados, pela água com CO₂ dissolvido, consome prótons e produz catiões e alcalinidade carbonatada, fazendo aumentar o pH. O afastamento para valores de pH inferiores a 7 nas outras águas freáticas deve-se, provavelmente, a factores cinéticos na interacção água-rocha, com tempos de residência no aquífero inferiores e menos evoluídas do ponto de vista geoquímico, comparativamente aos observados para a água do Caramulo.

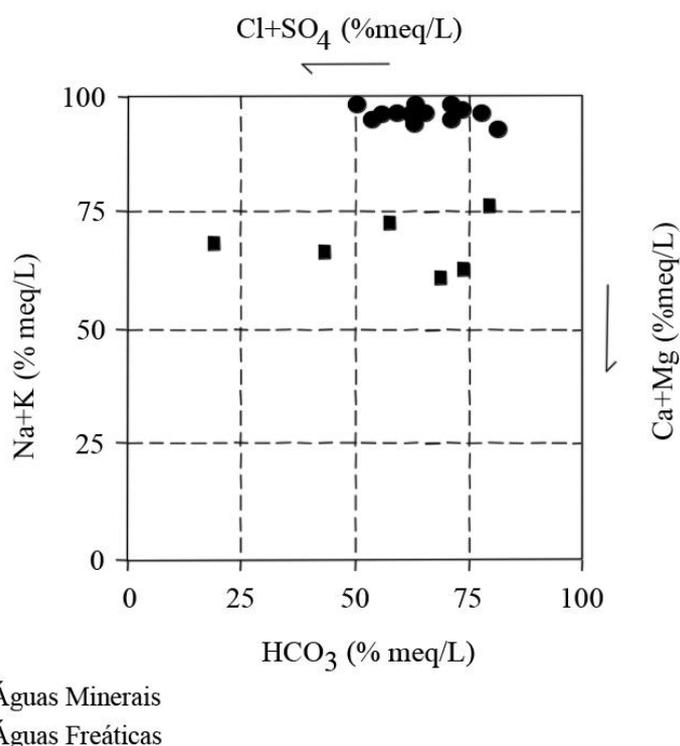
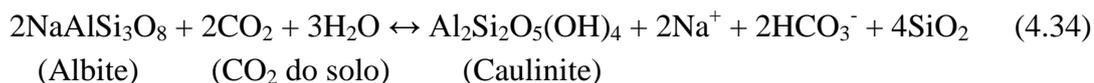


Figura 4.6 – Diagrama quadrado de Langelier- Ludwig para as águas minerais e hiposalinas analisadas.

4.5 - Evolução geoquímica do CID em aquíferos silicatados

Um parâmetro crucial na evolução de qualquer água subterrânea é a quantidade de gás CO₂ adquirida durante a sua passagem pela zona de aeração do solo, e que vai condicionar a sua evolução geoquímica posterior. O CO₂ adquirido pela água da chuva na atmosfera (*p*CO₂ na ordem das 10^{-3.43} atm.), fica mascarado por uma quantidade dissolvida superior em uma a duas ordens de grandeza quando a água passa para o subsolo. A natureza quimicamente agressiva destas águas promove a alteração dos minerais com os quais possam estar em contacto. A alteração de silicatos, como por exemplo da albite, pelo ácido carbónico dissolvido, pode representar-se pela seguinte reacção de dissolução incongruente:



Neste tipo de reacções há um consumo de CO₂ transformando-o em HCO₃⁻ (aumento da alcalinidade carbonatada da solução), ocorre a formação de um resíduo aluminosilicatado (geralmente uma argila) e dá-se a libertação para a solução de catiões e sílica. Estes minerais não disponibilizam carbono para a solução e todo o CID tem origem no CO₂ do solo.

Se estas reacções ocorrem quando a água se encontra na zona não saturada do solo, ainda em contacto com um ambiente gasoso em que existe uma pressão parcial de CO₂ constante, quando a *p*CO₂ na água diminui por conversão do CO₂ em HCO₃⁻, aumenta a diferença relativamente à pressão de CO₂ no solo com a qual tende a estar em equilíbrio e assim aumenta a taxa de difusão de CO₂ do solo para a fase líquida. Por outras palavras, vai sendo substituído o CO₂ consumido pelas reacções de alteração dos feldspatos, micas e outros minerais silicatados, mantendo-se constante a *p*CO₂ e aumentando o CID na água. Em termos geoquímicos refere-se que naquelas condições as reacções de alteração decorrem num *sistema aberto* a uma fonte de CO₂.

Mas a lenta cinética das reacções de alteração de silicatos não permite significativa evolução geoquímica das águas naquele cenário, e com a infiltração mais profunda alcançando a zona saturada, a água fica isolada da fonte de CO₂ do solo. Nesta situação o CO₂ consumido nas reacções de alteração água - rocha não é substituído, estando a sua disponibilidade limitada à quantidade obtida na zona de aeração do subsolo. Em consequência, a *p*CO₂ vai diminuindo e o CID mantém-se constante, apenas havendo redistribuição das espécies carbonatadas em função do valor de pH alcançado pela água (os equilíbrios expressos pelas reacções de dissociação do ácido carbónico estarão deslocados para a direita). Neste caso, fala-se de uma água que teria evoluído em *sistema fechado* ao CO₂.

Para qualquer actividade especificada de H₂CO₃ é possível estabelecer uma pressão parcial de CO₂ que estaria em equilíbrio com a solução, mesmo quando a água se encontre separada do contacto directo com a fase gasosa. Os valores da *p*CO₂ tornaram-se num dado de grande préstimo para a análise hidroquímica, traduzindo a evolução das espécies carbonatadas de uma água.

Nesta perspectiva, torna-se instrutivo considerar dois valores da *p*CO₂: o valor actual em equilíbrio com as espécies do CID, correspondente às condições de colheita das águas, e o valor correspondente ao equilíbrio com a *p*CO₂ na atmosfera do solo para as condições iniciais da recarga, simulando o cenário de uma evolução em *sistema fechado* ao CO₂ do solo. Denominaremos os valores da *p*CO₂ sob aquelas condições como final e inicial. O cálculo da *p*CO₂ para as condições da colheita foram realizados com base na informação de pH e das espécies carbonatadas analisadas, utilizando o programa de especiação química WATEQ4F (Ball e Nordstrom, 1991), para as respectivas temperaturas de colheita. A estimativa da *p*CO₂ inicial, quando a água esteve na zona não saturada do solo, em contacto com uma fase gasosa contendo CO₂, foi realizada numa folha de cálculo usando os passos e simplificações a seguir enunciados: considerando uma temperatura média na recarga da ordem dos 10 °C, o carbono inorgânico dissolvido estará na fase inicial de aquisição da mineralização distribuído entre o

H_2CO_3 e o HCO_3^- sendo o CO_3^{2-} uma espécie minoritária negligenciável nos cálculos. Nestas condições o CID é dado pela soma:

$$\text{CID} = a\text{H}_2\text{CO}_3 + a\text{HCO}_3^- \quad (4.35)$$

Não se cometendo erro apreciável considerar as espécies como tendo uma actividade unitária (particularmente nas condições iniciais de dissolução dos minerais, em que a mineralização total da água é praticamente representada pelas espécies carbonatadas), a relação anterior escreve-se:

$$m\text{H}_2\text{CO}_3 = m\text{CID} - m\text{HCO}_3^- \quad (4.36)$$

e da equação (4.23):

$$K_1 = \frac{(m\text{HCO}_3^- \cdot m\text{H}^+)}{m\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (4.37)$$

Considerando que a reacção (4.19) é uma reacção de dissociação e portanto $m\text{HCO}_3^- = m\text{H}^+$ e ignorando o valor de $m\text{H}^+$ inicial da água ($10^{-7.27}$ moles/kg na água pura a 10 °C) pode escrever-se:

$$K_1 = \frac{(m\text{HCO}_3^-)^2}{(m\text{CID} - m\text{HCO}_3^-)} \quad (4.38)$$

Resolvendo esta equação, de segundo grau, em ordem a $m\text{HCO}_3^-$ e conhecido o valor de $m\text{H}_2\text{CO}_3$ através de (4.19) pode calcular-se a pressão parcial do CO_2 a partir da seguinte igualdade, derivada da equação (4.22):

$$p\text{CO}_2 = \frac{m\text{H}_2\text{CO}_3}{K\text{CO}_2} \quad (4.39)$$

Os valores de $p\text{CO}_2$ assim determinados baseiam-se na hipótese de que a água teria equilibrado com o CO_2 na zona de aeração do solo, tendo posteriormente ficado isolada de qualquer fonte adicional de carbono, quando passou para a zona saturada.

4.5.1 - A $p\text{CO}_2$ como prognóstico da origem do CID das águas minerais e freáticas

Os valores logarítmicos das $p\text{CO}_2$, teóricos calculados para as condições iniciais e observados, para as águas minerais sulfúreas e as águas hiposalinas estão apresentados na Tabela 4.3.

As nascentes de águas hiposalinas locais às emergências minerais são o resultado da circulação a pequena profundidade, por um substrato estritamente silicatado, o que significa que as espécies do CID se formaram quase exclusivamente a partir do CO₂ do solo. Estas águas com uma evolução geoquímica do carbono pouco significativa, com o CID dominado pelo par H₂CO₃/CO₂ dissolvido, e essencialmente determinada pela pCO₂ do solo, poderão elucidar sobre as condições na recarga das águas subterrâneas de circulação mais profunda que actualmente ocorrem na região.

Ainda que restrito, neste grupo de águas subterrâneas distinguem-se duas situações quanto à evolução dos valores da pressão de CO₂: 1) as águas de nascente que apresentam um declínio pouco significativo da pCO₂ relativamente à hipotética pressão do CO₂ da fase gasosa que esteve em contacto inicial com a água. De uma pCO₂ inicial média de 10^{-1,72} passou-se para um valor final médio de 10^{-1,83}. A lenta dissolução dos minerais silicatados e a possibilidade de evolução em sistema parcialmente aberto ao CO₂ do solo justifica a manutenção dos valores de pressão próximos das condições iniciais; 2) A água subterrânea do Caramulo, colhida de um furo, a maior profundidade, denota uma clara evolução em sistema fechado ao CO₂ (de um valor teórico inicial de 10^{-1,64} passou para 10^{-3,29}), com maior consumo daquele composto nas reacções de alteração dos minerais do aquífero, resultando numa água mais mineralizada. Os valores das pCO₂ nestas águas são variáveis, mas são semelhantes aos expectáveis para os solos em climas temperados, que se considera apresentarem, geralmente, uma pressão de CO₂ inferior a 10^{-1,5} atm. Ainda assim, o valor médio do log pCO₂ que é de 10^{-1,71}, resulta superior ao valor empírico dado pela equação (Appelo e Postma, 1993):

$$\log pCO_2 = 3,47 + 2,09 (1 - e^{(-0,00172 \text{ ETR})}) \quad (4.40)$$

que relaciona o logaritmo da pressão média do CO₂ no solo com a evapotranspiração real anual (ETR) para uma determinada área. Considerando um valor de ETR médio de 700 mm para a região (CNA; 1974c), obtemos por aplicação da equação (4.40) um valor para log pCO₂ de -2,00, idêntico, mas ainda assim inferior à média obtida para as águas freáticas.

Por efeito, dos mais elevados valores de pH, as águas minerais sulfúreas apresentam o CID deslocado para o campo do bicarbonato/carbonato, resultando valores de pCO₂ a variarem entre relativamente baixos (10^{-2,22} para a água de Sezures) a extremamente baixos (10^{-4,53} encontrado para a água das Caldas de Manteigas). Sendo águas de circulação profunda e tempo de residência elevado, é óbvio que a sua evolução se processou em dada altura em sistema fechado ao CO₂ do solo, mas possivelmente, parcialmente aberto a outras contribuições de C porque alguns dos valores estimados para a pCO₂ nas condições iniciais de infiltração (a variarem entre os 10^{-1,04} e 10^{-1,71}, com um valor médio de 10^{-1,31}), e necessários para justificar a componente carbonatada da mineralização, estão encostados ou ultrapassam o valor mais elevado do intervalo de pressões do CO₂ geralmente admitidas para esse gás no solo. Repare-se que considerando uma pressão elevada (10^{-1,5}), apenas verificável em condições pedológicas com excepcional actividade biológica, uma água equilibrada com aquele valor de pressão de CO₂, a uma temperatura de 10 °C, evoluindo em sistema fechado, apenas teria capacidade para gerar um valor de CID de 1,72 mmol/L, a que corresponde uma alcalinidade carbonatada

Tabela 4.3 – Condições teóricas iniciais e finais observadas do pH e $p\text{CO}_2$ das águas minerais e freáticas.

	Valores teóricos iniciais		Valores observados finais	
	log $p\text{CO}_2$	pH	log $p\text{CO}_2$	pH
Águas Minerais				
S. Pedro do Sul	-1,37	4,56	-3,51	8,84
Alcafache	-1,22	4,49	-2,86	8,48
Sangemil	-1,21	4,48	-2,72	8,11
Manteigas	-1,71	4,74	-4,53	9,34
Carvalhal	-1,43	4,60	-3,98	9,07
Unhais	-1,46	4,61	-3,62	8,68
Longroiva	-1,25	4,50	-3,35	8,60
Felgueira	-1,29	4,52	-2,88	8,10
Cavaca	-1,28	4,52	-2,86	8,06
Granjal	-1,22	4,49	-3,52	8,69
Sezures	-1,04	4,40	-2,22	7,56
Areola	-1,27	4,52	-3,03	8,15
S. Geraldo	-1,23	4,49	-3,06	8,23
Águas Freáticas				
Caramulo	-1,64	4,69	-3,29	8,11
Fail	-1,89	4,81	-1,94	6,02
Granjal Freática	-1,73	4,73	-2,11	6,67
Sangemil Freática	-1,64	4,69	-1,67	5,82
Alcafache Freática	-1,55	4,64	-1,63	5,90
Cavaca Freática	-1,78	4,75	-1,81	5,74

de cerca 105 mg/L em forma de HCO_3^- . Se aceitarmos um valor de $\log p\text{CO}_2$ de -2,0, este apenas teria capacidade para gerar um CID de 0,551 mmol/L. Os valores de CID para as águas sulfúreas são geralmente bastante superiores aos permitidos pelo equilíbrio com a pressão de CO_2 mais elevada.

Carvalho *et al.* (1990) num trabalho que envolveu águas sulfúreas das Beiras estabeleceu que pelo menos as águas com um valor de CID superior a 1,6 mmol/L teriam usufruído de uma circulação em sistema aberto a CO_2 de origem profunda e que considerou ser mantélica.

Uma estimativa da pressão parcial do CO_2 para o fluido no reservatório, pode ser realizada pela equação apresentada por Giggembach (1988) envolvendo as concentrações em potássio e cálcio nas emergências:

$$\text{Lkc} = \log p\text{CO}_2 + 3.0 \quad (4.41)$$

em que : $\text{Lkc} = \log (\text{C}^2\text{K} / \text{CCa})$ com “C” significando a concentração em mg/Kg.

São obtidos para as águas minerais valores relativamente modestos de pressão parcial do CO_2 no reservatório, a variar entre os $10^{-3,14}$ bar e os $10^{-2,31}$ bar. Estes valores são geralmente superiores aos da $p\text{CO}_2$ na emergência, (*v.d.* Tabela 4.3), mas em qualquer caso sempre muito próximos. A avaliação da pressão parcial de CO_2 no reservatório também pode ser feita graficamente com um diagrama envolvendo o K-Mg-Ca, que será descrito e utilizado na secção de geotermometria.

Actualmente a existência de informação isotópica sobre o elemento carbono em águas frias e águas minerais permitirá compreender melhor a evolução do CID e discutir, numa base científica, as possíveis origens do carbono nestas águas. Remetemos o leitor para essa discussão no capítulo 8.

4.6 - Fácies e classificação hidroquímica das águas minerais

A projecção da composição química das águas minerais num diagrama de Piper (Figura 4.7), mostra a grande hegemonia do sódio na composição catiónica, ao passo que no campo dos aniões ocorre uma maior dispersão dos pontos, resultado de uma maior heterogeneidade na distribuição das espécies aniónicas. A classificação que resulta da interpretação deste diagrama é a de que se tratam de águas bicarbonatadas sódicas. Contudo, esta classificação revela-se algo sumária porque demasiado simplificada. Assim, na Tabela 4.4, podem apreciar-se as sequências iónicas com os elementos químicos tradicionalmente usados, que denominamos de sequências iónicas simples e as sequências incluindo todos os elementos principais. Desta sequência mais completa pode derivar-se uma fácies hidroquímica mais ajustada. Assim, as águas em estudo apresentam a mesma sequência catiónica simples $rNa \gg rCa > rMg$ e completa $rNa \gg rCa > rLi > rMg$, para as amostras em que o lítio tenha sido determinado. À excepção da água de Manteigas ($rHCO_3 > rSO_4 > rCl$) todas as outras apresentam a mesma sequência aniónica simples ($rHCO_3 > rCl > rSO_4$). Na versão completa os iões fluoreto e cloreto trocam de posição e temos duas sequências principais: $rHCO_3 > rF > rCl > rSO_4$ e $rHCO_3 > rCl > rF > rSO_4$.

4.7 - Índices hidrogeoquímicos

As razões iónicas de uma água, podem ser de grande utilidade na detecção da sua procedência, uma vez guardarem relação com a natureza das rochas pelas quais circula, ou então, darem indicação acerca da acção de fenómenos modificadores por via de reacções de interacção água-rocha. São, portanto, capazes de ajudar a identificar os processos a que uma água se submeteu no decurso do seu trajecto subterrâneo.

A Tabela 4.5 apresenta alguns dos índices geoquímicos mais usados, intervalos de variação e respectivo significado. Os cálculos para esses índices nas águas minerais estudadas estão contidos na Tabela 4.6. Da conjugação destas duas tabelas é possível deduzir que os índices rMg/rCa , rK/rNa , rNa/rCl e de alguma forma $rCl/rHCO_3$, indiciam uma correspondência com os valores habitualmente encontrados para águas continentais doces, e que teriam circulado por rochas de composição granítica. Também o índice de troca de bases (itb) ou índice de desequilíbrio entre cloretos e alcalinos, que pode ser obtido através da expressão (Custodio e Llamas, 1983):

$$itb = \frac{rCl - r(Na + K)}{rCl} \quad (4.42)$$

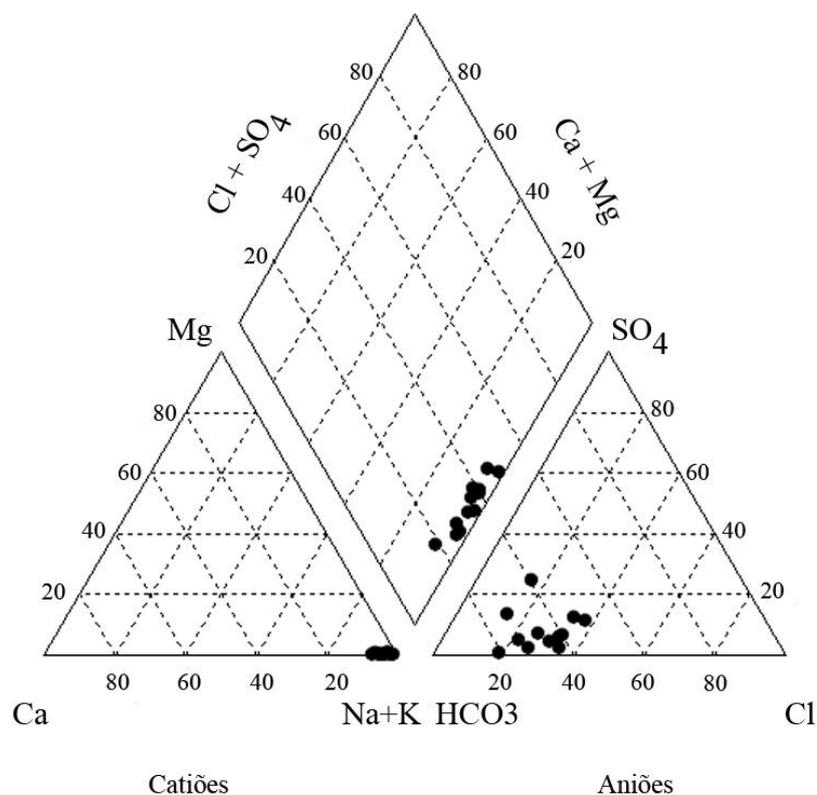


Figura 4.7 – Diagrama de Piper para as águas minerais.

Tabela 4.4 – Sequências iônicas para as águas minerais em estudo.

Nascente	Sequência Catiônica		Sequência Aniônica	
	Simple	Completa	Simple	Completa
S. Pedro				
Sul	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rF>rCL>rSO4
Alcafache	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rCL>rF>rSO4
Sangemil	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rCL>rF>rSO4
Manteigas	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rSO4>rCl	rHCO3>rF>rSO4>rCl
Carvalhal	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rF>rCl>rSO4
Unhais	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rF>rCl>rSO4
Longroiva	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rCL>rF>rSO4
Felgueira	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rCL>rF>rSO4
Cavaca	rNa>>rCa>rMg	rNa>>rCa>rLi>rMg	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rF>rCL>rSO4
Granjal	rNa>>rCa>rMg	----	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rCL>rF>rSO4
Sezures	rNa>>rCa>rMg	----	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rCL>rF>rSO4
Areola	rNa>>rCa>rMg	----	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rF>rCL>rSO4
S. Geraldo	rNa>>rCa>rMg	----	rHCO3>rCL>rSO4	rHCO3>rF>rCL>rSO4

assume valores negativos para as águas minerais estudadas (Tabela 4.6), o que é expectável para águas que circulam por rochas graníticas, já que a destruição dos aluminossilicatos conduzem a uma quantidade de iões alcalinos maior do que iões cloreto. Contudo, para valores negativos deve usar-se a expressão (Custodio e Llamas, 1983) :

$$itb = \frac{rCl - r(Na + K)}{rSO4 + rHCO3 + rNO3} \quad (4.43)$$

Um valor positivo do *itb* poderá indicar uma troca de bases promovendo o endurecimento da água, ou seja ocorre a fixação do Na^+ e K^+ nas rochas, por troca pela libertação para a água de Ca^{2+} e Mg^{2+} ; um valor negativo representará um abrandamento da água, fenómeno oposto ao anterior. Para o nosso caso, os valores negativos (Tabela 4.6) poderão indiciar a troca de elementos alcalinos terrosos pelos alcalinos, correspondendo a um aumento de Na^+ e K^+ da solução. Mas o valor muito pequeno da razão rK/rNa indicará a tendência para a fixação preferente do ião K^+ em minerais de argila. A este fenómeno, junta-se o facto destas águas apresentarem uma concentração de Na importante, o que faz diminuir ainda mais aquela relação.

Os índices rMg/rCa apresentam uma correlação negativa elevada (-0,73; $n=13$) com a temperatura das águas na emergência. Traduz-se esta relação num valor do índice mais elevado para as águas minerais mais frias, o que pode estar ligado a algum mecanismo de adição de magnésio na subida daquelas águas para a superfície. As águas subsuperficiais têm quantidades em magnésio superiores ao conteúdo encontrado nas águas termais e minerais, mas cremos que o principal mecanismo capaz de justificar tal relação, será o de uma mais intensa troca iónica, com enriquecimento em magnésio, das águas que teriam experienciado um maior grau de arrefecimento por condução.

Tabela 4.5 – Índices hidrogeoquímicos, intervalos de variação e seu significado, extraídos de Hem (1985). $r=meq/L$.

Índice	Valor Teórico	Interpretação
rMg/rCa	0,25-0,33 0,3-1,5 ± 1 >1 ± 5	água de circulação por rocha de composição granítica águas continentais influência de terrenos dolomíticos fluxo através de rochas básicas ricas em silicatos de Mg água do mar
rNa/rK	0,02-0,025 0,09-0,6 0,004-0,28	água do mar água de circulação por rocha de composição granítica águas doces
rNa/rCl	<0,088 <0,7 >0,7	água do mar / troca do Na^+ por Ca^{2+} e Mg^{2+} precipitação de sais de Na circulação por rochas cristalinas ou vulcânicas
$rCl/rHCO3$	0,5 0,1-0,5 20-50	circulação por rochas cristalinas águas continentais água do mar

Tabela 4.6 – Índices hidrogeoquímicos para as águas minerais e águas freáticas.

Índice Amostra	$\frac{rMg}{rCa}$	$\frac{rK}{rNa}$	$\frac{rSO_4}{rCl}$	$\frac{rNa}{rCa}$	$\frac{rNa}{r(Ca + Mg)}$
Águas Minerais					
S. Pedro do Sul	0,01	0,02	0,34	0,01	26,04
Alcafache	0,05	0,01	0,12	0,05	18,89
Sangemil	0,04	0,02	0,08	0,04	18,59
Manteigas	0,02	0,01	2,08	0,02	22,51
Carvalhal	0,01	0,02	0,20	0,01	44,00
Unhais	0,06	0,02	0,23	0,06	14,43
Longroiva	0,12	0,02	0,25	0,12	27,69
Felgueira	0,03	0,01	0,50	0,03	17,33
Cavaca	0,02	0,02	0,03	0,02	12,21
Granjal	0,12	0,01	0,41	0,12	64,00
Sezures	0,23	0,01	0,00	0,23	23,57
Areola	0,11	0,01	1,25	0,11	34,44
S. Geraldo	0,27	0,01	0,30	0,27	29,12
Águas Freáticas					
Caramulo	0,38	0,02	1,03	0,38	3,16
Fail	0,87	0,02	0,88	0,87	2,05
Granjal Freática	0,55	0,02	0,32	0,55	1,61
Sangemil Freática	0,67	0,04	0,21	0,67	2,54
Alcafache Freática	0,48	0,02	0,08	0,48	1,51
Cavaca Freática	2,23	0,12	0,15	2,23	1,75

Tabela 4.6 – Continuação.

Índice Amostra	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rCl}{rHCO_3}$	$\frac{rCl - (Na + K)}{rCl}$	$\frac{rCl - (Na + K)}{rSO_4 + rHCO_3 + rNO_3}$
Águas Minerais				
S. Pedro do Sul	5,17	0,42	-4,5	-1,6
Alcafache	4,48	0,37	-3,6	-1,3
Sangemil	3,19	0,56	-1,7	-1,2
Manteigas	9,64	0,32	-9,5	-1,9
Carvalhal	5,24	0,49	-4,6	-2,0
Unhais	3,97	0,50	-3,3	-1,4
Longroiva	3,81	0,58	-2,4	-1,5
Felgueira	3,25	0,63	-1,8	-1,2
Cavaca	6,22	0,23	-5,8	-1,2
Granjal	3,54	0,75	-1,6	-1,6
Sezures	4,97	0,29	-3,9	-1,2
Areola	8,52	0,21	-8,1	-1,3
S. Geraldo	6,20	0,30	-5,4	-1,5
Águas Freáticas				
Caramulo	6,74	0,14	-6,7	-0,8
Fail	1,37	2,55	-0,9	-0,4
Granjal Freática	2,94	0,28	-2,8	-0,5
Sangemil Freática	1,97	0,63	-1,9	-0,6
Alcafache Freática	2,14	0,43	-2,0	-0,5
Cavaca Freática	1,14	1,18	-1,1	-0,3

Também a razão rSO_4/rCl revela uma correlação negativa moderada (-0,60, n=13) com a mineralização das águas. Assim, para valores crescentes de mineralização corresponde teoricamente um valor da razão entre os conteúdos em sulfato e cloreto mais baixa. Esta diminuição poderá resultar quer de um aumento do cloreto com o incremento da mineralização da água e/ou a uma diminuição do conteúdo em sulfato correspondente à um maior grau de redução de sulfatos, e então aquela relação seria caracterizadora deste fenómeno modificador.

A Tabela 4.6 apresenta também os índices hidrogeoquímicos para as águas freáticas. Importa destacar os valores dos índices que envolvem os iões Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} que são bastante distintos do das águas minerais. Tal deve-se ao facto de o processo de troca iónica do Ca e Mg pelo Na não ser um fenómeno relevante na aquisição da mineralização das águas freáticas, confirmado também pelo índice de troca de bases que comprova um menor abrandamento das águas não minerais.

Um outro conjunto de parâmetros (Tabela 4.7) indicado por Calmbach *et al.* (2003) é elucidativo na concordância com os resultados obtidos pelos índices já analisados. A Tabela 4.8 apresenta os resultados da aplicação desses índices às águas minerais. A geral homogeneidade dos valores das razões é uma primeira impressão que ressalta da observação dos dados, e a correspondência com os intervalos teóricos inscritos na tabela de critérios permite deduzir para as águas minerais alguns dos processos às quais possam estar vinculadas e que incluem: a alteração de silicatos, reacção com minerais ferromagnesianos, e apontando como proveniência do sódio a reacção com o mineral albite e a troca iónica.

4.7.1 - Classificação baseada em índices hidrogeoquímicos

Utilizando, entre outros, alguns dos índices já aqui abordados, Al-Ruwaih (1984) propõe uma classificação que consiste em designar uma água por um conjunto de sete dígitos referentes a um conjunto de relações iónicas, pela seguinte ordem: $rCl/rHCO_3$, $rSO_4/rHCO_3$, rCl/rSO_4 , $r(Na+K)/rCl$, $rCa/r(Na+K)$, $rMg/r(Na+K)$ e rCa/rMg . O valor de cada uma das relações poderá ser inferior à unidade (atribui-se o dígito 1), igual à unidade (2) ou superior à unidade (3), resultando para cada água uma sequência de sete números a variarem entre 1 e 3, função do valor da relação iónica considerada. A Tabela 4.9 expressa a classificação das águas segundo esta metodologia. Esta expressão das relações iónicas, mais qualitativa que quantitativa é útil para estabelecer comparações entre águas e, por tudo o que foi referido nesta e em secções anteriores, não é demasiado surpreendente que todas as águas apresentem, em termos práticos, a mesma sequência numérica.

A conclusão mais relevante da análise destes parâmetros de índole geoquímica é a de estas águas seguirem um padrão geoquímico comum, reflectindo mecanismos de mineralização idênticos, podendo ser analisadas como se tratasse de um único tipo de água.

Tabela 4.7 – Índices hidrogeoquímicos, intervalos de variação e seu significado, com origem em Calmbach *et al.* (2003). Concentrações em ppm.

Índice	Valor Teórico	Interpretação
SiO ₂ (mmol)	>0,5	possível água hidrotermal
HCO ₃ /SiO ₂	>10 >5 e <10 <5	alteração de carbonatos ambíguo alteração de silicatos
SiO ₂ /(Na+K-Cl)	<1 >1 e <2 >2	troca catiônica alteração da albite minerais ferromagnesianos
(Na+K-Cl)/(Na+K-Cl+Ca)	0,2-0,8 <0,2 ou >0,8	alteração de plagioclases possível alteração de plagioclases improvável
Na/(Na+Cl)	>0,5 0,5 <0,5 e TDS>500 <0,5 e TDS [50-500] <0,5 e TDS<50	origem do sódio: albite, troca iônica dissolução da halite água do mar erro da análise água da chuva
Mg/(Ca+Mg)	0,5 e (HCO ₃ /Si)>10 <0,5 >0,5 <0,5 e (HCO ₃ /Si)<5 >0,5	alteração de dolomite alteração de calcário dolomítico dissolução de dolomite, precipitação de calcite ou água do mar minerais ferromagnesianos alteração granítica

Tabela 4.8 – Aplicação dos índices hidrogeoquímicos segundo Calmbach *et al.* (2003) às águas minerais.

Amostra \ Índice	HCO ₃	SiO ₂	(Na + K - Cl)	Na	Ca
	SiO ₂	(Na + K - Cl)	(Na + K - Cl + Ca)	(Na + Cl)	(Ca + So ₄)
S. Pedro do Sul	1,53	1,08	0,96	0,77	0,24
Alcafache	2,88	0,83	0,94	0,74	0,51
Sangemil	2,03	1,33	0,92	0,67	0,53
Manteigas	0,90	1,13	0,96	0,86	0,10
Carvalhal	1,22	1,15	0,97	0,77	0,25
Unhais	1,69	1,25	0,92	0,72	0,38
Longroiva	2,22	0,86	0,96	0,71	0,22
Felgueira	2,82	0,86	0,92	0,68	0,17
Cavaca	2,56	0,93	0,92	0,80	0,90
Granjal	2,81	0,61	0,98	0,70	0,06
Sezures	6,38	0,41	0,96	0,76	1,00
Areola	3,73	0,48	0,97	0,85	0,09
S. Geraldo	3,37	0,55	0,97	0,80	0,24

Tabela 4.9 – Classificação das águas minerais segundo Al-Rwaih (1984).

Índice Nascente	$\frac{rCl}{rHCO_3}$	$\frac{rSO_4}{rHCO_3}$	$\frac{rCl}{rSO_4}$	$\frac{r(Na + K)}{rCl}$	$\frac{rCa}{r(Na + K)}$	$\frac{rMg}{r(Na + K)}$	$\frac{rCa}{rMg}$
	S. Pedro Sul	1	1	3	3	1	1
Alcáface	1	1	3	3	1	1	3
Sangemil	1	1	3	3	1	1	3
Manteigas	1	1	1	3	1	1	3
Carvalhal	1	1	3	3	1	1	3
Unhais	1	1	3	3	1	1	3
Longroiva	1	1	3	3	1	1	3
Felgueira	1	1	3	3	1	1	3
Cavaca	1	1	3	3	1	1	3
Granjal	1	1	3	3	1	1	3
Sezures	1	1	3	3	1	1	3
Areola	1	1	1	3	1	1	3
S. Geraldo	1	1	3	3	1	1	3

4.8 - Análise factorial em modo R aplicada às águas sulfúreas

A análise factorial é uma técnica estatística que reduz um conjunto de variáveis a subconjuntos homogéneos dessas variáveis que apresentem correlações relativamente elevadas entre si e bastante independentes das restantes variáveis. Os subconjuntos formam o que se convencionou chamar factores. Tornou-se uma ferramenta muito útil na interpretação de dados hidroquímicos pois numa situação ideal cada factor extraído representa um processo hidrogeológico específico.

Alguns dos parâmetros das análises físico - químicas das águas minerais foram usados como variáveis de entrada para a análise factorial. Foram 9 as variáveis seleccionadas para esta análise: temperatura, pH, (CID), Na, Ca, Cl, F, SiO₂ e mineralização total. Esta selecção de variáveis inclui os parâmetros principais destas águas, e exclui os que se sabe antecipadamente estarem muito correlacionados (*e.g.* condutividade e mineralização total; alcalinidade ou CID e conteúdo em bicarbonatos, etc.) ou parâmetros que não apresentam qualquer correlação significativa com outros elementos, como parece ser o caso do sulfato, para o nosso estudo, pois não contribuiriam com informação adicional.

A análise factorial foi realizada com recurso ao programa de computador SPSS (Statistical Package for the Social Sciences), mais recentemente chamado de PASW (Predictive Analytics SoftWare), descrito, entre outros, por Landau e Everitt (2004). Utilizámos a versão SPSS / PASW 18.0 do programa, cujo manual está disponível em vários sítios da Internet.

Inicialmente os dados são padronizados o que torna as variáveis adimensionais e com distribuição normal (Davis, 1973). Estão obtidas as condições para extracção da matriz dos coeficientes de correlação que são uma medida da interdependência entre todos os pares de variáveis. As inter-relações entre as variáveis irão ser estudadas a partir da matriz de correlações e daí deriva a designação de análise factorial em modo R. Pela técnica das componentes principais, combinam-se em factores, variáveis que estão correlacionadas, ordenados pela quantidade da variância explicada. Cada variável intervém com maior ou menor peso (“loa-

ding”) em cada factor. A última operação da análise factorial é a aplicação aos factores seleccionados de uma rotação ortogonal de eixos segundo o critério Varimax, garantindo que os factores sejam independentes uns dos outros e fazendo com que os pesos das variáveis nos factores tendam para o valor zero ou para o valor um, o que permite uma interpretação mais fácil da matriz factorial.

Aplicações desta técnica a dados de natureza hidroquímica podem ser encontrados em: Dawdy e Feth (1967), Dalton e Upchurch (1978), Lawrence e Upchurch (1982), e em estudos portugueses em Almeida (1985) e Velho (1989), só para referir alguns exemplos.

4.8.1 - Análise dos resultados

Na Tabela 4.10 está apresentada a muito explícita matriz das relações entre duas variáveis padronizadas (correlações) e que servirá de apoio à interpretação da matriz factorial apresentada na Tabela 4.11. Esta indica o peso de cada variável (“loading”) em cada factor e a variância explicada por cada factor. Os 3 factores explicam em conjunto 92% da variância total, e todos eles apresentam valores próprios superiores a um, tendo sido esta a regra prática para a selecção do número de factores retidos, a denominada regra de Kaiser. Faz-se também referência à comunalidade que é dada pela soma dos quadrados dos pesos de cada variável nos 3 factores e indica a proporção da variância total da variável explicada pelos factores.

No factor I estão representados com grande peso os iões Na^+ , Cl^- , F^- e ainda com peso muito significativo o CID. Trata-se da reafirmação do carácter bicarbonatado-sódico e também das características cloretada e fluoretada destas águas, isto é, dos iões mais característicos, revelando uma estrutura química de relativa uniformidade para as águas estudadas. Àquelas variáveis associa-se também com grande peso a mineralização total, que com elas se correlaciona significativamente (*v.d.* Tabela 4.10). Reflectirá o carácter litológico/ambiental e temporal deste factor pois uma maior mineralização significa maior grau de interacção água-rocha e conseqüentemente uma mais elevada concentração na generalidade dos elementos principais. Este factor representa 51% da variância total.

O factor II mostra que 22,4% da covariância nas propriedades do sistema pode ser explicada pelas variâncias das variáveis temperatura e SiO_2 , que se relacionam positivamente.

Tabela 4.10 – Matriz dos coeficientes de correlação entre parâmetros físico-químicos das águas minerais. Os valores a negrito representam significância estatística a um nível de 5% (bi-caudal).

	Temperatura	pH	CID	Na	Ca	Cl	F	SiO_2	Mineralização
Temperatura	1								
pH	0,512	1							
CID	-0,482	-0,845	1						
Na	-0,467	-0,395	0,726	1					
Ca	0,165	-0,593	0,340	-0,045	1				
Cl	-0,167	-0,259	0,516	0,864	0,219	1			
F	-0,401	-0,102	0,500	0,852	-0,349	0,635	1		
SiO_2	0,659	0,406	-0,262	0,009	0,082	0,277	0,151	1	
Mineralização	-0,372	-0,596	0,876	0,939	0,219	0,834	0,746	0,069	1

Tabela 4.11 – Resultados da análise factorial em componentes principais: matriz dos factores rodada.

Variáveis	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comunalidade
Temperatura	-0,340	0,866	0,051	0,867
pH	-0,303	0,518	-0,768	0,950
CID	0,670	-0,417	0,530	0,904
Na	0,973	-0,172	0,035	0,977
Ca	-0,051	0,178	0,951	0,940
Cl	0,878	0,195	0,193	0,846
F	0,901	-0,098	-0,316	0,921
SiO ₂	0,210	0,918	-0,061	0,891
Mineralização	0,932	-0,116	0,324	0,988
Valores próprios (eigenvalues)	4,618	2,019	1,646	
% da variância explicada por cada factor	51,316	22,436	18,286	
% da variância acumulada	51,316	73,752	92,038	

É interessante observar que a sílica mantém com a temperatura na emergência uma significativa correlação. Mas este facto só será relevante se as temperaturas na emergência e no reservatório mantiverem uma qualquer proporcionalidade, admitindo que as águas arrefeceram por condução. Serviria este factor para validar as temperaturas obtidas com os geotermómetros da sílica. Refira-se, em antecipação, que a correlação é moderada a forte ($r=0,61$, $n=9$, para um nível de significância de 5%) entre temperaturas na emergência das águas quentes e as temperaturas estimadas para o reservatório (*v.d.* Tabela 5.6 do próximo capítulo). Contudo, valores idênticos ($r=0,632$, $n=13$, para $\alpha=0,05$) são obtidos considerando os valores médios das temperaturas no reservatório obtidas pelos geotermómetros considerados mais adequados, considerando o conjunto das águas minerais estudadas e a respectiva temperatura na emergência.

No factor III que explica 18,3% da variância total, ao Ca²⁺ e em certa medida ao CID opõe-se o pH, este com peso negativo. Sabe-se que, um aumento do pH das águas resultará numa diminuição da solubilidade do carbonato de cálcio, e poderá ocorrer a precipitação daquela fase. A saída de cálcio da solução por precipitação de calcite é então uma possibilidade suportada por este factor, mas tal relação, poderá também, significar troca iónica, nomeadamente depleção de Ca e Mg e enriquecimento em Na, pois a capacidade de troca catiónica de argilas como a caulinite ou montemorilonite é maior quando envolve soluções alcalinas. No geral, os elementos Ca e Mg variam independentemente dos parâmetros físico-químicos analisados, mas apresentam correlação estatística significativa ao nível de 5% com o pH da água, de -0,593 e de -0,647 respectivamente, possivelmente devido ao fenómeno da troca iónica.

Existem vários indicadores para estabelecer a adequação de um conjunto de dados à aplicação da técnica estatística de análise factorial. O SPSS permite aplicar o teste de esfericidade de Bartlett e a medida Kaiser-Meyer-Olkin (“Measure of Sampling Adequacy – MAS”, Medida de Adequação da Amostra), proporcionando uma análise objectiva do tamanho da

amostra disponível para análise factorial. A medida KMO – MAS é entendida como indicando boa adequação quando apresenta valores superiores a 0,50 e para o teste de esfericidade de Bartlett quanto mais próximo de zero (0,000) for o nível de significância (Sig.) (Moroco, 2003).

No Anexo II.a está apresentado o resultado da análise factorial para o grupo de águas estudado, e pode constatar-se que a medida KMO-MAS (0,395) é ligeiramente inferior ao determinado para estabelecer uma boa adequabilidade da amostra à técnica da análise factorial, mas em que o “Sig.” com um valor de 0,000 admite satisfatoriamente o uso dessa técnica. Analisando a comunalidade de cada variável é possível verificar que apresentam elevado poder de explicação com valores sempre acima de 0,85 (Tabela 4.11), o que também é encorajador do uso da análise factorial. Ainda assim, dado o tamanho muito reduzido da amostra (13 indivíduos) para o grupo das 9 variáveis seleccionadas, interpretámos os resultados da análise factorial tendo em mente que as conclusões apenas podem ser consideradas aproximativas. Contudo, com o intuito de reforçar essas conclusões, aplicámos a análise factorial a um conjunto mais vasto de águas sulfúreas, juntando às das nascentes das Beiras, que constam deste trabalho, outras do Norte e Centro do país, num total de 25 indivíduos, o que aumenta o rácio sujeito/variável, e mantendo as 9 variáveis. A composição desta amostra e os resultados da análise factorial estão dadas no Anexo II.b Com este conjunto de dados, o indicador KMO-MAS cresce ligeiramente (0,459) e o “Sig.” mantém-se no valor zero (0,000). As comunalidades tornam-se ligeiramente inferiores e continuam a ser retidos 3 factores com valores próprios superiores a um e que explicam no conjunto 81% da variância total dos dados. Como se pode ver no Anexo II.b, mantêm-se os três factores definidos pelas mesmas variáveis, à excepção da variável fluoreto que passa a integrar o factor III conjuntamente com o pH e o Ca, este com um peso negativo. Este factor III poderá ser entendido, no âmbito destas águas sulfúreas alcalinas e fluoretadas, como reflectindo o mecanismo de aquisição do elemento flúor, que envolve a perda de cálcio e é mais eficaz para águas mais alcalinas. Voltaremos, mais à frente, a reflectir sobre a origem do flúor.

De referir também que estas observações têm valor intrínseco inegável, porque, mesmo considerando apenas a matriz de correlações, ponto de partida da análise factorial, se torna possível com um olhar atento detectar as variáveis com fortes correlações entre si e que definem grupos que se apresentem relativamente independentes uns dos outros, ou seja definir os factores.

4.9 – Discussão sobre a origem dos elementos halogéneos (Cl, F, Br) e do B

4.9.1 - Origem do fluoreto

Por todo o mundo são conhecidas águas subterrâneas de regiões graníticas com elevadas concentrações em fluoreto, quer em águas termominerais, quer nas que se pesquisam para abastecimento doméstico, constituindo neste caso um sério problema de saúde pois o limite tolerável para águas de consumo humano é relativamente baixo (inferior a 1,5 mg/L segundo

a legislação portuguesa). Nas águas minerais a prevalência deste elemento é mais significativa para as que possuem características alcalinas bicarbonatadas sódicas, como as aqui estudadas que chegam a revelar concentrações de cerca de duas dezenas de mg/L (Tabela 4.1).

Está demonstrado, experimental e empiricamente, que águas de tipologia bicarbonatada sódica, de pH básico, pobres em Ca e de mineralização moderada, têm características que favorecem a obtenção de significativas concentrações em fluoreto, por dissolução de minerais fluoríferos (Saxena e Ahmed, 2001; Kundu *et al.*, 2001; Lottermosera e Cleverleyb, 2007), conquanto ocorra tempo suficiente de interacção água-rocha.

A dissolução da fluorite é regida por princípios termodinâmicos, com a reacção de equilíbrio a escrever-se:



e a respectiva constante de equilíbrio dada por:

$$K_{\text{CaF}_2} = a\text{Ca}^{2+} \cdot a(\text{F}^-)^2 = 10^{-10,57} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (4.45)$$

donde se observa que a actividade do ião Ca^{2+} desempenha um papel importante na concentração do fluoreto em solução. Fenómenos que conduzam a uma diminuição do Ca^{2+} livre em solução, incrementam a solubilidade da fluorite, e daí advém a, por vezes, observada correlação negativa entre as concentrações em fluoreto e cálcio de águas subterrâneas fluoretadas (Handa, 1975). Para o conjunto das águas minerais estudadas, obtemos uma correlação pouco expressiva entre aqueles dois elementos ($r=-0,349$, $n=13$, Figura 4.8), mas que cresce ligeiramente para uma correlação moderada, considerando um conjunto mais vasto de águas sulfúreas da Zona Centro Ibérica, como as que constam do artigo de Machado (1988), com $r = -0,598$, para $n = 25$ (*v.d.* Figura 4.8). Também Calado e Almeida (1993) já tinham observado aquela relação para as águas sulfúreas portuguesas, porém, atribuindo-lhe o significado da ocorrência de precipitação da fluorite por introdução no sistema de HF. Para as águas sulfúreas analisadas neste trabalho, esta teoria não tem suporte termodinâmico, porque, a generalidade das águas às prováveis temperaturas no reservatório estão subsaturadas naquele mineral e, considerando a temperatura à qual brotam à superfície, estas águas ou estão subsaturadas, ou em equilíbrio, como se perspectiva para a maioria, ou apenas ligeiramente sobresaturadas (*v.d.* Figura 5.2 no capítulo seguinte), não sendo verosímil por razões cinéticas que, para estas últimas, possa ocorrer precipitação de CaF_2 durante a mais ou menos rápida subida das águas até à superfície.

Mecanismos que possibilitassem manter a actividade do Ca em níveis baixos, permitindo maior dissolução de fluorite, podem ser a precipitação de calcite e/ou a troca de bases. Como se poderá deduzir da secção 5.5.1, a improvável precipitação significativa de calcite para estas águas, faz da troca iónica entre elementos alcalinos e alcalino-terrosos o processo eventualmente mais eficaz na manutenção de baixos níveis de cálcio, e que justificariam uma maior solubilidade de minerais com flúor.

A troca de bases é um fenómeno que se desenvolve sobre um substrato com cargas negativas à superfície, e em que nela existem catiões adsorvidos. Diferentes catiões apresentam distintas afinidades para serem adsorvidos (a do Ca^{2+} e Mg^{2+} é maior que a do Na^+). Iões com maior afinidade serão adsorvidos substituindo os de menor afinidade que passarão para a solução, diminuindo a concentração daqueles e aumentando a destes em solução, segundo o esquema:



e



em que X representa o complexo trocador (argilas, zeólitos, ou outros minerais). Em consequência, o Ca^{2+} e o Mg^{2+} são removidos da solução, o que constituiria uma justificação para as baixas concentrações destes elementos nas águas minerais. A saída de cálcio da solução continua a permitir a dissolução de fluorite, aumentando a concentração em flúor. Este é, provavelmente, o principal mecanismo que explica o conteúdo elevado de F^- das águas minerais estudadas, como parecem querer indicar as correlações positivas significativas entre aquele elemento e o Na, sendo que, o fluoreto ainda se correlaciona significativamente com o cloreto, mineralização total das águas e mais moderadamente com o bicarbonato (Tabela 4.10), agrupando-se estes elementos na definição do Factor 1 que, como vimos anteriormente, reflectirá condições de tempo de residência longos no circuito, o que possibilitou um elevado grau de interacção água-rocha.

A relação termodinâmica entre as actividades do Ca e F indicam que a fluorite possa ser o mineral que controla a concentração em flúor na solução, mas não será o único mineral, porventura o principal, a fornecer aquele elemento. A fluorite está presente nas rochas graníticas e filões associados como mineral acessório, mas ocorre ainda um conjunto importante de minerais que podem conter flúor na sua composição tais como micas e fluorapatite.

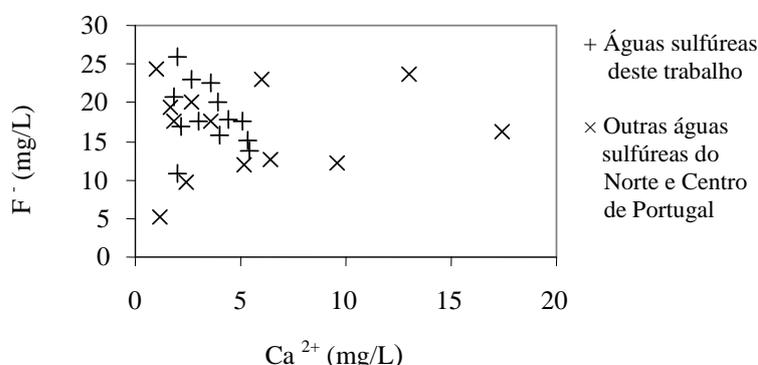


Figura 4.8 – Relação entre o F e o Ca de águas sulfúreas alcalinas do Norte e Centro do país.

Dada a pequena e lenta solubilidade da fluorite, é possível que a maior contribuição de flúor advenha da dissolução das micas que possam conter aquele elemento. Alguns investigadores sugerem que elevadas concentrações de fluoreto em águas subterrâneas são o resultado da dissolução de biotite e outros minerais, que podem conter significativas quantidades de F^- ocupando os locais dos aniões OH^- na estrutura cristalina (Chae *et al.*, 2006). Por isso, valores relativamente elevados de pH reflectindo condições alcalinas das águas, favorecerá a troca entre os iões F^- e OH^- (Guo *et al.*, 2007). Há referências a micas fluoríferas nos granitos da Zona Centro Ibérica como as que faz, por exemplo, Neiva (1982) e Godinho (1983). Também se verifica que o F, é de entre os elementos menores, presentes na composição química dos granitos hercínicos das regiões de Trás-os-Montes/Alto Douro e do Minho, o que possui maiores teores, geralmente acima do milhar de ppm (Serviços Geológicos de Portugal, 1992; 2006), ocorrendo os valores mais elevados em granitos de duas micas sintectónicas, que alcançam um valor máximo de 3000 ppm (*ibidem*). Situação idêntica poderá esperar-se para os granitos das Beiras, de onde emergem as águas minerais estudadas.

Tendo em conta o explanado, apontamos a composição mineral dos granitos como a fonte do fluoreto nas águas estudadas, que apresentam uma concentração mínima de 10,8 mg/L e máxima de 26 mg/L, naquele elemento. O controlo litológico parece ser a justificação principal, do porquê das águas de tipologia semelhante que ocorrem nos maciços alóctonos com rochas básicas e ultrabásicas do Nordeste transmontano terem conteúdos em fluoreto bastante exíguos. A caracterização das águas do Maciço de Morais (Escarledo e Abelheira) e do Maciço de Bragança (Santa Cruz, Castro de Avelãs e Alfaião) por Almeida e Almeida (1970), indica um valor máximo de fluoreto de 2,3 mg/L para as águas de Alfaião e apenas foi identificado como componente vestigiária na água de Escarledo. O valor mais elevado de fluoreto das águas bicarbonatadas sódicas associadas aos anfíbolitos, é inferior ao mínimo registado por Machado (1988) em águas sulfúreas dos granitos, que foi de cerca de 5 mg/L para a água das Taipas. Portugal Ferreira (comunicação pessoal) partilha desta opinião sobre o controlo litológico do flúor nesta tipologia de águas, sendo também esta a origem já apontada por Neiva (1982).

A disponibilidade do elemento nas rochas aquíferas associadas, um grande tempo de residência das águas nos circuitos hidrominerais e as suas características físico-químicas, são os factores responsáveis pelo elevado conteúdo em fluoreto, e também pela presença nestas águas de outros elementos halogéneos conservativos.

4. 9.2 - Origem dos elementos conservativos (Cl, Br e B)

Os elementos Cl, Br e B, são referidos para os sistemas hidrominerais como exemplo de constituintes conservativos, i.é, não reactivos (Giggenbach 1991, 1995; Michard e Roekens 1983; Michard *et al.* 1989). A sua concentração no fluido termomineral é fixada externamente pelas fontes geológicas, apenas havendo modificação em caso de mistura entre águas ou perda de vapor quando se trata de fluidos termais de elevada entalpia. Por isso, são potencialmente indicadores da origem dos solutos e usualmente utilizados como geoindicadores. O cloreto é escolhido como o ião mais útil na comparação com outros iões, e verifica-se que se correla-

ciona positivamente com o Br e o B (Figuras 4.9 e 4.10), quer considerando o restrito grupo das águas deste estudo ou o mais amplo conjunto das águas alcalinas sódicas sulfúreas do Norte e Centro do país que aparecem retratadas no trabalho de Machado (1988).

O uso das razões Cl/Br e Cl/B como traçadores da origem daqueles elementos, baseia-se no facto que ocorre uma aproximação gradual, á medida que se processa a dissolução, dos valores no fluido aos observados nas rochas com as quais interagiu. Não dispomos de valores daquelas razões para as rochas graníticas por onde circulam as águas termais, mas existem alguns exemplos da utilização daquelas razões no estudo de águas subterrâneas. Por exemplo, Arnorsson *et al.* (1995), encontraram um intervalo de variação entre 50-150 na razão Cl/B para os basaltos e granitos da Islândia. Experiências de dissolução em rochas cristalinas sugerem um valor médio para a razão Cl/Br à volta de 100 (Stober and Bucher, 1999). Em águas termais de regiões graníticas da China, Masaaki *et al.* (2000) encontraram razões Cl/Br a variarem entre 200 e 330, para um valor de cerca de 245 nos granitos.

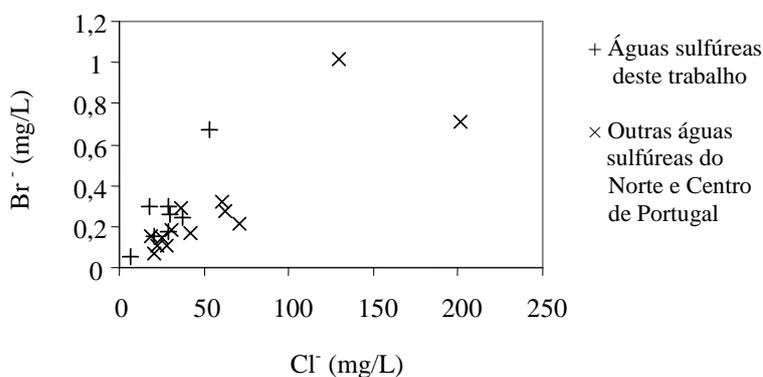


Figura 4.9 – Gráfico Br versus Cl para as águas sulfúreas alcalinas do Norte e Centro do país.

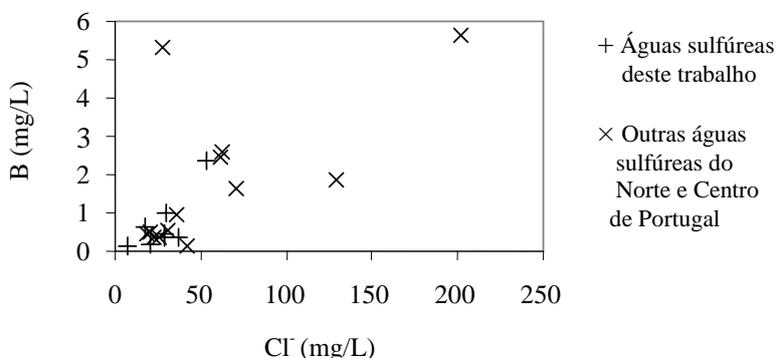


Figura 4.10 – Gráfico B versus Cl para as águas sulfúreas alcalinas do Norte e Centro do país.

Para o conjunto de 21 águas minerais sulfúreas do estudo de Machado (1988) obtemos um valor médio e respectivo desvio padrão de 176 ± 76 para a razão Cl/Br e de 65 ± 73 para a razão Cl/B. Os valores médios destas razões tendem a enquadrar-se nos valores reportados pela bibliografia, embora denotem uma significativa dispersão, que poderá ser devida à heterogeneidade na distribuição de possíveis inclusões fluidas nos minerais das rochas graníticas, o que na opinião de Savoye *et al.* (1998) torna imprecisa as razões Cl/Br e Cl/B, como traçadora da origem dos fluidos.

O Cl ocorre em escassa quantidade na constituição dos minerais das rochas graníticas, que pode tornar-se mais expressiva quando ocorrem inclusões fluidas, podendo estas representar fontes adicionais de Cl, Br e Na à solução. A influência de inclusões fluidas na composição química de águas subterrâneas está bem exemplificada, entre outros, no estudo do maciço cristalino de Stripa (Suécia) por Nordstrom *et al.* (1989). A mobilização de Cl do mineral cloroapatite presente nos granitos, filões e massas de aplito e pegmatito das Beiras (Neiva, 1982), e a alteração de micas onde o Cl possa estar presente como constituinte menor (Albu *et al.* 1997), devem ainda ser apontadas como possíveis origens daquele elemento. A biotite pode também estar na origem do boro.

Por seu turno, a elevada correlação entre Cl, Br e B e a mineralização das águas, poderá significar que um maior grau de interacção água-rocha se traduzirá em maiores concentrações naqueles elementos e, no geral, de uma maior mineralização da água. Stober e Bucher (1999) assumem como típico de águas circulando em granitos fracturados, concentrações em Li, B e F relativamente elevadas em relação à mineralização total.

Todos estes elementos sugerem que da intensa interacção água-rocha resultam os elementos dissolvidos que analisámos, e não de um hipotético fluxo mantélico de gases como HF, HCl ou $B(OH)_3$, como é defendido por certos autores como Calado (2001), Almeida e Calado (1993), Calado e Almeida (1993), Carvalho *et al.* (1990), apesar de não existirem quaisquer evidências de actividade magmática recente no território continental português.

4.10 - Evolução química e isotópica temporal das águas minerais

Para algumas das águas minerais das Beiras, a função social e a utilização terapêutica remontam a tempos imemoriais. As termas de S. Pedro do Sul são um bom exemplo do seu uso através dos séculos. Vestígios arqueológicos atestam terem sido utilizadas durante o domínio romano da Lusitânia (séculos III A.C. a V D.C). Sobre as ruínas dos banhos romanos, mandou o fundador da nacionalidade e primeiro rei de Portugal, D. Afonso Henriques, edificar novo balneário (século XII) do qual, supostamente, também ele teria beneficiado. Nos finais do século XIX e para sinalizar a frequência das termas pela última rainha de Portugal, D. Amélia, são mandadas modernizar as instalações de balneoterapia com a construção de um edifício termal, ainda hoje utilizado. Preferida por reis, elogiada por escritores e, acima de tudo, pelo interesse perseverante de gente do povo, esta e muitas outras termas retêm um património histórico-cultural excepcional.

Não apresentando qualquer estudo analítico, mas estabelecendo uma classificação primitiva e descrevendo a sua utilização terapêutica, poderá dizer-se que a primeira referência

cientificamente válida para algumas das águas por nós estudadas, consta do Aquilégio Medicinal da autoria do médico Francisco Fonseca Henriques, publicado no ano de 1726. Este trabalho, constitui o primeiro inventário das águas minerais portuguesas, dando conta, de forma qualitativa de algumas propriedades físico-químicas, como sejam, a alusão à termalidade e ao cheiro a enxofre. Nele encontramos referências às “Caldas” de S. Pedro do Sul, de Alcafache ou da Lageosa (Sangemil), e a “fontes quentes” como Manteigas. Outras, muito possivelmente, ainda não seriam conhecidas, ou tão utilizadas.

A informação analítica sobre águas minerais portuguesas, obtidas por métodos de uma química “moderna”, está essencialmente reunida em 3 ou 4 publicações principais, abarcando diferentes gerações de estudos analíticos. São elas, as análises químicas do primeiro quartel do século XX orientadas pelo professor Charles Lepierre, e a quem se devem os primeiros estudos químicos “completos” de algumas águas, sendo referido por Acciaiuoli (1952) como o grande impulsionador da química hidrológica. Em colaboração, ou isoladamente, aparecem os trabalhos analíticos desenvolvidos pelo professor Herculano de Carvalho a partir de finais da década de trinta e até meados do século passado. Estes dados estão publicados em Acciaiuoli (1952). Uma segunda geração de análises é da autoria de João de Almeida (em colaboração), datam das décadas de sessenta e setenta e estão incluídas no inventário hidrológico de Portugal (Almeida e Almeida, 1975), embora apresentando algumas análises extraídas de Acciaiuoli (1952). Por último, desde a década de 80, os laboratórios do IGM (ex DGGM e actual INETI) têm de forma dedicada analisado estas águas, destacando-se o trabalho produzido pela equipa da Dr.^a Maria do Canto Machado, algum do qual publicado em Machado (1998) e DGGM (1992). Adicionam-se as análises existentes nos arquivos das concessionárias das nascentes, sujeitas por lei a um controlo da qualidade das águas exploradas, e todas estas referências constituem um manancial de informação valiosa para o estudo da evolução química destas águas. Porém, se as nascentes sulfúreas termais têm sido privilegiadas no interesse pela investigação química, a informação disponível para as águas sulfúreas frias revela-se bastante escassa.

4.10.1 – Análise da evolução química elementar

As Tabelas (4.12 a 4.16) expõem as análises químicas para 5 pólos termais (Alcafache, Cavaca, Felgueira, S. Pedro do Sul e Sangemil), para os quais existem determinações analíticas abarcando um mais extenso período de tempo, pelo que é possível fazer uma ideia da evolução química, num intervalo temporal de cerca de meio a quase um século de investigação. A negrito assinalamos valores anómalos que não têm qualquer correspondência com análises subsequentes, que consideramos poderem tratar-se de erros de transcrição para a publicação, ou, porque dizendo respeito às análises mais antigas, de erros analíticos. Incidem particularmente sobre a determinação do fluoreto e do sulfato nas análises químicas da autoria de Charles Lepierre para as águas de S. Pedro do Sul e Alcafache (Tabelas 4.15 e 4.12, respectivamente). Apesar disso, o erro do balanço iónico para aquelas análises é muito reduzido (inferior a 1%), tendo sido, muito possivelmente, ajustada a concentração de algum elemento maioritário. A análise de Charles Lepierre à água das Caldas da Cavaca (Tabela 4.13) também

apresenta desvios significativos nas concentrações de um catião (Na^+) e de um anião (SO_4^{2-}), verificando-se um desequilíbrio iónico superior a 10%. Os restantes valores indiciam de forma muito clara uma apreciável estabilidade das propriedades físico-químicas das águas mineiras, com a generalidade das concentrações dos constituintes principais a oscilarem dentro de limites aceitáveis para serem considerados variações naturais, função das diferentes épocas de realização das análises, ou dentro de intervalos de erro analíticos. Em termos absolutos, as maiores variações são as apresentadas pelas espécies presentes em concentrações próximas ao limite de detecção e justificam-se, em parte, por se tratarem de determinações frequentemente sujeitas a maiores incertezas.

A água das Caldas da Felgueira é, contudo, uma excepção na estabilidade química indiciada pelas análises das outras águas termais. Apercebermo-nos pelos valores da Tabela 4.14 que a concentração em sulfato vai em crescendo desde a análise de 1951, e mais que quadruplica para o valor de pico alcançado na análise de 1996. Não se tratam de valores anómalos, porquanto, uma observação detalhada da evolução química destas águas mostra um aumento significativo do sulfato e uma variação mais ténue para outros parâmetros, como o reconhecido por Morais (2008, 2010), correspondente à pressão ambiental, exercida pela passagem na área de influência das captações, da Ribeira da Pantanha que, em tempos, drenou efluentes com elevadas quantidades de sulfato, resultantes de actividades da mineração de urânio na Urgeiriça, localizada 4 km a NW das Caldas da Felgueira.

Tabela 4.12 – Evolução química temporal da água termal de Alcafache.

ALCAFACHE					
Ano/autor	1925/Ch. Lepierre	1959/H.Carvalho	Out/1986/IGM	Set/1996/IGM	Set/2008/INETI
Fonte	Acciaiuoli (1952)	Almeida e A. (1975)	Machado (1988)	Concessionário	Concessionário
Captação	Nascente	Nascente	Nascente	Nascente	Furo AC1
Temperatura (°C)	49,8	50,9	50	50,4	51,5
pH		8,38	8,59	8,48	8,27
Sulfuração(mL I ₂ N/100)	8,7	8,68	5,1	0,7	4,5
Alcalinidade(mL HCl N/10)	32,0	31,2	29,2	29,5	28,5
Silica (mg/L)	55,28	63,6	55,9	56,2	65,7
Constituintes (mg/L)					
Na ⁺	98,2	105	104	100	104
K ⁺	2,04	3,43	2,5	2,3	2,3
Ca ²⁺	5,72	4,46	4,8	4,4	4,6
Mg ²⁺	0,33	0,31	<0,1	0,13	0,16
NH ₄ ⁺	---	--	0,006	0,06	0,04
F ⁻	2,2	14,5	17,8	17,8	19,1
Cl ⁻	41,16	37	37,3	34,4	36,5
SO ₄ ²⁻	11,12	1,6	1,9	4,2	1,6
NO ₃ ⁻	0,1	-	<0,07	0,35	<0,10
NO ₂ ⁻	-	-	<0,002	<0,01	<0,01

-- Não determinado.

Tabela 4.13 – Evolução química temporal da água termal da Cavaca.

CAVACA					
Ano/autor	1939/Ch. Lepierre	1970/J. Almeida	Out/1986/IGM	Out/1996/IGM	Jul/2008/IST
Fonte	Acciaiuoli (1952)	Almeida e A.(1975)	Machado (1988)	Concessionário	Concessionário
Captação	Nascente	Nascente	Nascente	Nascente	Furo 3
Temperatura (°C)	29	29,6	27	30	24,6
pH	8,4	8,2	8,26	8,06	8,17
Sulfuração (ml I ₂ N/100)	7,2	16,4	9,1	4,6	6,0
Alcalinidade (mL HCl N/10)	27,6	26,6	25,9	26,5	26,0
Silica (mg/L)	57,91	51,8	51,4	56,8	60,0
Constituintes (mg/L)					
Na ⁺	114,83	76,7	79,6	77,5	78
K ⁺	3,25	4,4	2,6	2,6	2,5
Ca ²⁺	6,5	4,2	6,2	5,4	5,5
Mg ²⁺	0,52	1,34	<0,1	0,08	<0,10
NH ₄ ⁺	-	<0,006	<0,006	0,06	0,08
F ⁻	13,6	14,6	14	13,7	13
Cl ⁻	23,54	23,8	20,9	19,2	19
SO ₄ ²⁻	4,49	1,7	0,8	0,6	-
NO ₃ ⁻	0,02	<0,07	<0,07	0,15	<0,3
NO ₂ ⁻	-	<0,002	<0,002	<0,01	<0,01

-- Não determinado

Tabela 4.14 – Evolução química temporal da água termal da Felgueira.

FELGUEIRA				
Ano/autor	1951/H.Carvalho	Out/1986/IGM	Set/1996/IGM	Jul/2008/INETI
Fonte	Acciaiuoli (1952)	Machado (1988)	Concessionário	Concessionário
Captação	Nascente	Nascente	Furo AC1	Furo AC1
Temperatura (°C)	34	32,5	35,5	35,5
pH	8,2	8,49	8,1	8,18
Sulfuração (ml I ₂ N/100)	15,6	7,6	3,8	3,4
Alcalinidade (mL HCl N/10)	26,8	26,6	26,5	26
Silica (mg/L)	65,0	49,7	50,5	52,2
Constituintes (mg/L)				
Na ⁺	107,5	106,9	109	107
K ⁺	2,1	2,4	1,6	2,4
Ca ²⁺	5,7	5,4	5,3	5,1
Mg ²⁺	0,73	<0,1	0,11	0,11
NH ₄ ⁺	-	0,03	0,12	0,1
F ⁻	16	16,4	15,1	15,7
Cl ⁻	53,4	51,8	51,8	50,7
SO ₄ ²⁻	6,7	10	26	16,8
NO ₃ ⁻	-	<0,07	0,24	<0,10
NO ₂ ⁻	-	<0,002	<0,01	<0,01

-- Não determinado

Tabela 4.15 – Evolução química temporal da água termal de S. Pedro do Sul.

S.PEDRO DO SUL				
Ano/autor	1929/Ch. Lepierre	Jun/1985/IGM	Set/1996/IGM	Jul/2008/INETI
Fonte	Acciaiuoli (1952)	Machado (1988)	Concessionário	Concessionário
Captação				
Temperatura (°C)	67,5	67,5	65,5	63,1
pH	8,65	8,33	8,84	8,5
Sulfuração(mL I ₂ N/100)	12,1	15,5	21,4	19,8
Alcalinidade(mL HCl N/10)	27,4	24,4	24,0	24,0
Silíca (mg/L)	75,57	75,9	72,0	79,0
Constituintes (mg/L)				
Na ⁺	90,34	88,6	90,8	90,8
K ⁺	3,24	3,6	3,3	3,3
Ca ²⁺	3,57	2,4	3	3
Mg ²⁺	0,88	0,7	0,02	<0,03
NH ₄ ⁺	-	0,36	0,37	0,31
F ⁻	2,2	17,1	17,7	18
Cl ⁻	27,7	29,8	27	27,7
SO ₄ ²⁻	24,97	8,9	9,3	8,4
NO ₃ ⁻	0,31	<0,07	0,19	0,14
NO ₂ ⁻	-	<0,006	<0,01	<0,01

-- Não determinado

Tabela 4.16 – Evolução química temporal da água termal de Sangemil.

SANGEMIL				
Ano/autor	Fev/1969/J.Almeida	Jun/1985/IGM	Out/1996/IGM	Set/2008/INETI
Fonte	Almeida e A. (1975)	Machado (1988)	Concessionário	Concessionário
Captação	Nascente	Nascente	Furo 2	Furo HDN1
Temperatura (°C)	49,5	49,5	49,1	44,8
pH	8,12	8,55	8,11	8,05
Sulfuração(mL I ₂ N/100)		43,7	22,4	20
Alcalinidade(mL HCl N/10)	30	31	32	29,5
Silíca (mg/L)	73,5	89,4	83,3	91,9
Constituintes (mg/L)				
Na ⁺	120,3	112,9	113	114
K ⁺	3,8	4,6	4,3	4,1
Ca ²⁺	1,6	4,7	5,1	5,5
Mg ²⁺	2,2	0,9	0,12	0,18
NH ₄ ⁺	---	0,36	0,38	0,27
F ⁻	17,5	17,1	17,6	17,8
Cl ⁻	56,1	53,3	54,7	52,5
SO ₄ ²⁻	4,2	4,1	4,5	4,6
NO ₃ ⁻	-	<0,07	0,32	0,19
NO ₂ ⁻	-	<0,002	<0,01	<0,01

-- Não determinado

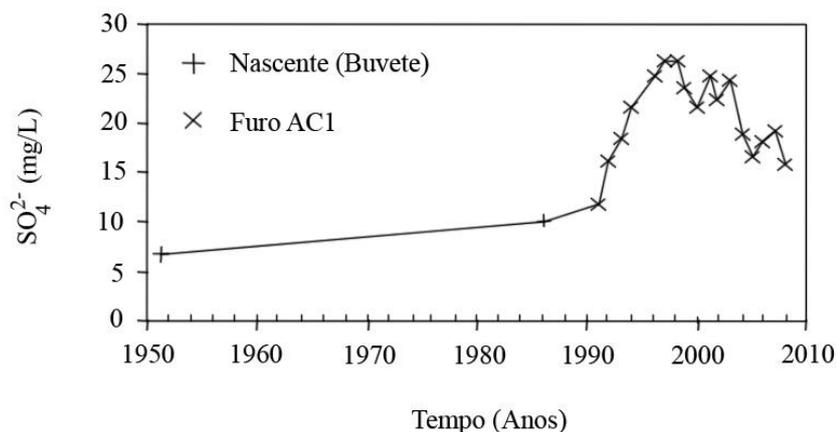


Figura 4.11 – Tendência temporal da concentração em sulfato na água termal da Felgueira durante o período de 1951 a 2008. Extraída de Morais (2010).

A Figura 4.11 mostra, com detalhe, a evolução do conteúdo em sulfato da água termal, colhida na buvete até 1991 e depois no furo de extração AC1, que entrou em funcionamento nessa data e se mantém até à actualidade. A taxa de incremento do sulfato acentuou-se, quando na década de 90 se inicia a exploração do recurso com a utilização dos furos de extração, o que tornou o sistema hidrotermal mais vulnerável ao foco de poluição já referido. Ocorreu também uma tendência para o aumento de parâmetros associados a ambientes aquosos superficiais (casos da dureza e nitratos), e simultaneamente uma redução do pH e dos constituintes associados ao ambiente termal profundo (sulfuretos, alcalinidade e fluoreto) (Morais, 2008, 2010). A composição em Cl^- e Li^+ permaneceu inalterada. O valor da concentração em sulfato na análise de 2008 (Tabela 4.14 e Figura 4.11) já indicia uma significativa redução, mas ainda não logrou alcançar o valor anterior à actividade de extração e tratamento de urânio, que se iniciou na década de 50 do século passado, tendo cessado completamente em 2004. Estimamos ser muitíssimo reduzida (inferior a 1 ou 2%) a quantidade de água superficial na mistura com a água termal, sendo que para os parâmetros analisados, esta hibridação não se revela problemática para a qualidade química da água termal das Caldas da Felgueira.

Duas ou três décadas atrás, para a generalidade das termas estudadas, a exploração era pouco expressiva, fazendo-se o aproveitamento de pouco mais que os caudais naturais das emergências. O recrudescimento da actividade termal com a imposição de captações mais eficientes e com significativo aumento da produção, não parece, até ao presente, ter trazido significativos impactos negativos, sendo que, as consequências resultantes da imposição de novos regimes de equilíbrio hidráulico são, ainda, de difícil avaliação. Contudo, antecipa-se que a hibridação com águas frias de aquíferos superficiais ou de médias profundidades, e na ausência de outras circunstâncias ambientais antropogénicas ou naturais adversas, será a médio - longo prazo, o efeito obtido em caso de sobreexploração do sistema.

4.10.2 - Avaliação da variação isotópica no intervalo de uma década

Neste trabalho, foi-nos possibilitado fazer a colheita, para análise de alguns isótopos estáveis, em dois períodos separados por uma década (1996 e 2008). Uma síntese dos resultados está apresentada na Tabela 4.17 e nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, permitindo uma análise comparativa da composição isotópica dos elementos carbono e enxofre de espécies dissolvidas. Acompanhando os dados de natureza química elementar, que se mantêm constantes, também os parâmetros isotópicos determinados não apresentam variação significativa, salvo, a ligeira modificação do valor de $\delta^{13}\text{C}$ de Sezures e a mais pronunciada alteração do $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato na água da Cavaca e no da água do Granjal. A mudança do ponto de colheita, que foi na amostragem de 1996 feita na nascente tradicional e em 2008 numa captação por furo recentemente desenvolvido, poderá, no caso da água da Cavaca, estar na origem destas diferenças, não tendo, contudo, informação no caso das análises químicas de variação no conteúdo em sulfato (*v.d.* Tabela 4.13). A estabilidade no valor de $\delta^{13}\text{C}$ é ainda confirmada por medições feitas em algumas águas no período intermédio às colheitas de 1996 e de 2008. Para os valores da composição isotópica em enxofre, seriam contudo expectáveis maiores variações, dada a constante actividade bacteriológica nas águas sulfúreas. Por isso, não entendemos a generalização que Calado (2001, p. 206) faz ao afirmar que: "Tendo em vista a interpretação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, começa-se por ter presente que a relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ pode flutuar bastante ao longo do tempo, num mesmo ponto de água, como aliás acontece com quase todas as relações entre outros isótopos"[sic], nem percebendo que dados utilizou para suportar aquela observação.

Tal como para as características físico-químicas, os resultados isotópicos obtidos e apresentados ao longo desta dissertação, permitem definir as características isotópicas dos fluidos minerais profundos e estabelecer uma linha de base que permita o acompanhamento da exploração a longo prazo destes recursos.

Tabela 4.17 – Comparação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ nas colheitas de 1996 e 2008.

Água Mineral	$\delta^{13}\text{C}(\text{CID})$ ‰ vs PDB		$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ ‰ vs CDT		$\delta^{34}\text{S}(\text{HS})$ ‰ vs CDT	
	1996	2008	1996	2008	1996	2008
S. Pedro do Sul	-13,5	-14,1	27,1	-	-1,2	-1,0
Alcáface	-11,7	-12,9	17,6	16,2	-5,3	-3,5
Sangemil	-11,9	-11,5	43,1	42,2	2,0	1,1
Manteigas	-16,9	-17	9,1	9,0	-8,7	-8,7
Carvalhal	-13,5	-13,8	20,7	21,6	-4,3	-
Unhais	-14,9	-14,5	32,6	33,3	-10,4	-9,8
Longroiva	-14	-13,8	23,3	24,7	-9,3	-8,1
Felgueira	-14,6	-13,8	6,4	9,0	-25,1	-23,5
Cavaca	-12,4	-12,5	44,4	25,9	-1,0	3,0
Granjal	-14,2	-13,8	10,9	2,1	-3,1	-5,0
Sezures	-10,5	-12,4	-	-	-	-
S. Geraldo	-13,6	-14,2	29,1	30,7	2,2	2,3

-- não determinado. A nascente da Areola não foi amostrada em 2008.

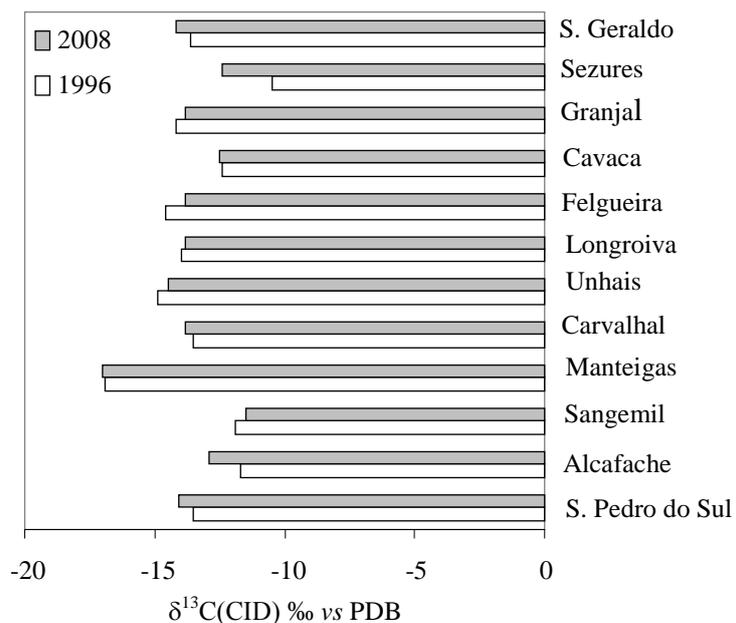


Figura 4.12 – Análise comparativa, dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido, entre as colheitas de 1996 e 2008.

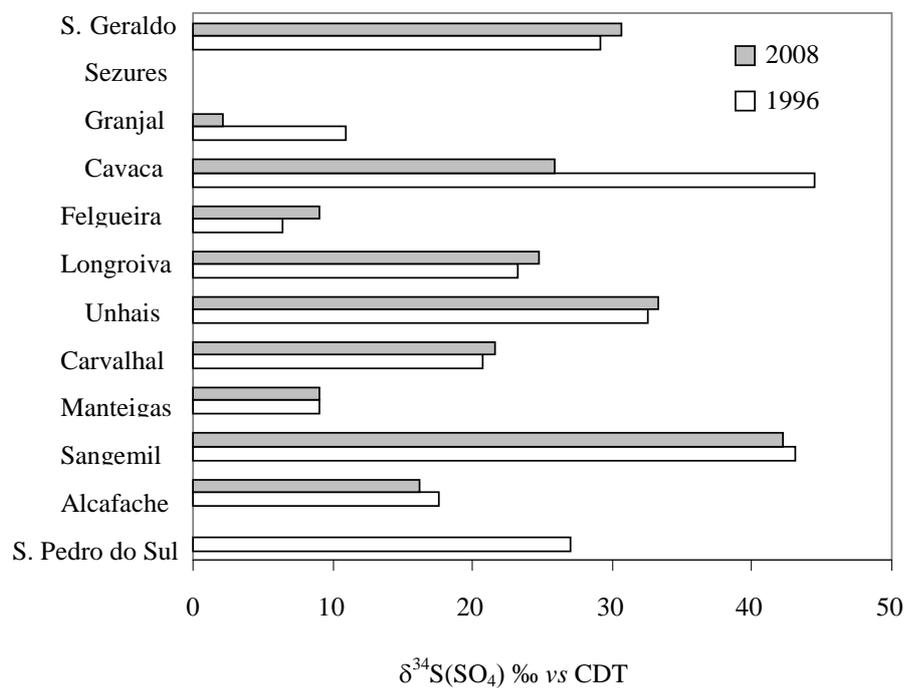


Figura 4.13 – Análise comparativa, dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato dissolvido, entre as colheitas de 1996 e 2008.

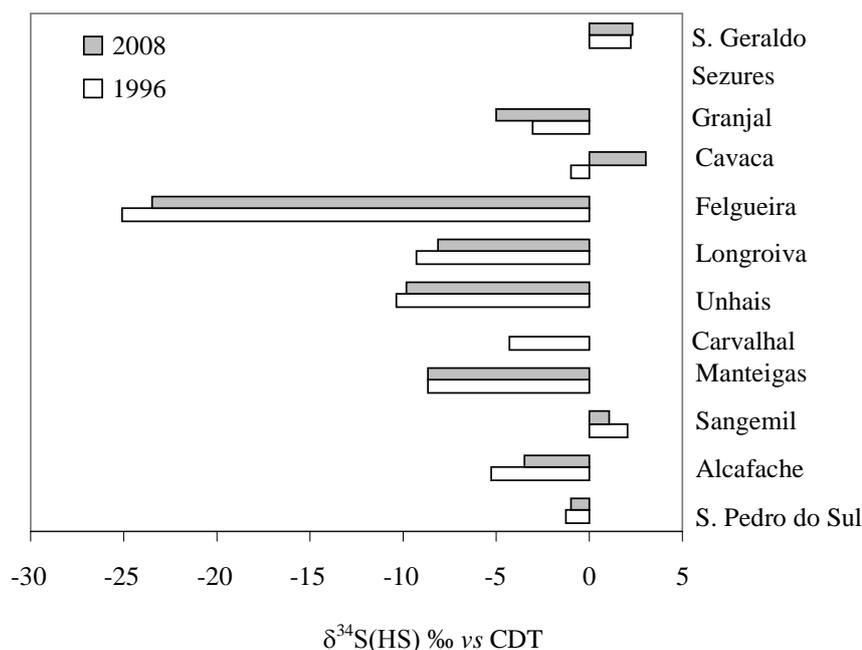


Figura 4.14 – Análise comparativa, dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfidrato dissolvido, entre as colheitas de 1996 e 2008.

Considera-se que os isótopos estáveis e radioactivos podem estabelecer um eficaz sistema de aviso prévio a possíveis alterações decorrentes de sobreexploração do recurso com a entrada em larga escala de águas de diferentes profundidades que contaminem o fluido profundo. Recomenda-se o uso de técnicas isotópicas, com a finalidade de monitorização da exploração dos aquíferos minerais e incorporação dos resultados em modelos de exploração sustentáveis.

4.10.3 - Conclusão

A conclusão principal é a de que estas águas atravessaram séculos, possivelmente milénios, com integral preservação da sua identidade, que é dada por propriedades facilmente reconhecíveis, perante águas subterrâneas vulgares, como sejam: a termalidade, o cheiro sulfúreo, a untuosidade e mesmo o sabor. Como refere Morais (1993) para as Termas de Sangemil, também pensamos, que a generalidade das águas sulfúreas consegue proteger-se contra eventuais factores naturais desfavoráveis, como é o caso das nascentes que se localizam em leitos de cheia dos rios, ao revelarem mecanismos de descarga regularizados e com um circuito hidráulico estável na sua componente ascendente, sendo como é óbvio, apenas válido em regimes de descarga naturais. A constância dos parâmetros químicos é também indiciadora de que as águas que emergem à superfície não foram, até agora, desvirtuadas na ascensão para a superfície, por processos de mistura com águas de outras tipologias, ou por marcados fenómenos secundários de interacção água – rocha. Obviamente, esta afirmação só é plenamente validada para as águas quentes, para as quais existe um histórico apreciável. Uma vez mais,

mostramos opinião divergente da exposta por Calado (2001, p. 396) e sublinhamos a concordância das nossas conclusões com as de Michard (1990), que refere, num estudo sobre águas termais sulfúreas alcalinas que emergem de granitos em vários países da Europa, que aquelas águas não apresentam variações significativas da composição química maioritária e de alguns elementos traço, fosse por reequilíbrios ou por mistura com outras águas, durante a subida desde o reservatório profundo para a superfície, a que acrescentamos uma aparente constância das características isotópicas, a julgar pela informação até agora recolhida.

CAPÍTULO 5

EQUILÍBRIO SOLUÇÃO – MINERAL, GEOTERMOMETRIA QUÍMICA E ISOTÓPICA

5.1 - Equilíbrio solução – mineral

5.1.1 - Índices de Saturação

O equilíbrio de uma fase sólida com uma solução aquosa pode ser caracterizado por uma equação de acção de massas. Para um mineral com uma fórmula genérica AX e que se dissolve originando os iões A⁺ e X⁻, a constante de equilíbrio da reacção é dada por:

$$K_{eq} = (aA^+ \cdot aX^-) / aAX \quad (5.1)$$

Considerando que o sólido é uma substância pura, a sua actividade é unitária (*v.d.* Capítulo 3) e a expressão da constante de equilíbrio reduz-se ao chamado “produto de solubilidade”:

$$K_s = (aA^+ \cdot aX^-) \quad (5.2)$$

O quociente da reacção (Q) dado pelo produto das actividades das espécies dissolvidas, para um determinado instante da reacção, permite por comparação com o K_s conhecer o estado de saturação (Ω) da fase sólida em relação à solução:

$$\Omega = \frac{Q}{K_s} \quad (5.3)$$

A solução aquosa está subsaturada na fase sólida considerada se (Q < K_s, Ω < 1); em equilíbrio (Q = K_s, Ω = 1) ou sobresaturada se (Q > K_s, Ω > 1). Para grandes desvios relativamente ao estado de equilíbrio sugere-se utilizar uma escala logarítmica e obtém-se a forma mais usual do índice de saturação (IS):

$$IS = \log \frac{Q}{K_s} \quad (5.4)$$

Um IS=0 significa equilíbrio entre o mineral e a solução; IS > 0 indica tendência para o mineral precipitar da solução (sobresaturação), ou IS < 0 que diz que a solução se encontra subsaturada no mineral em apreço e portanto a sua dissolução está termodinamicamente favorecida.

Os índices de saturação para os minerais mais representativos da rocha aquífera podem ser de grande utilidade na compreensão da estrutura hidrogeoquímica destas águas. O pro-

grama de computador Wateq4F (Ball e Nordstrom, 1991) calcula os índices de saturação com base nas actividades das espécies iónicas do fluido e as actividades que ocorreriam no sistema que representasse um equilíbrio água - mineral à mesma temperatura que a do fluido, ou a qualquer outra temperatura seleccionada, até um limite de 100 °C.

Nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, estão representados os índices de saturação dos minerais calcite, fluorite, calcedónia e quartzo que a composição química disponível para as águas permite calcular, para a temperatura na emergência e para uma temperatura de 100 °C, próxima do valor médio das temperaturas estimadas para o reservatório de algumas águas analisadas, tal como inferido pela interpretação geotermométrica.

Conquanto se trate de minerais simples, com solubilidades conhecidas com alguma exactidão, variações naturais e erros nas determinações das componentes envolvidas nos cálculos do índice de saturação, leva-nos a sugerir que se considere um estado de equilíbrio para índices de saturação a variarem no intervalo $\pm 0,1$ a $\pm 0,2$, que são os valores correntemente assumidos para este grupo de minerais.

As águas de mais elevada temperatura na emergência (S. Pedro do Sul e Alcafache) estão ligeiramente sobresaturadas em calcite, seguindo-se um conjunto de águas saturadas e para o grupo das águas mais frias, um claro estado de subsaturação (Figura 5.1). A calcite apresenta uma invulgar característica denominada solubilidade retrógrada, ou seja, é tanto menos solúvel quanto maior for a temperatura da água. Logo, para uma hipotética temperatura no reservatório de 100 °C, as águas apresentam-se, geralmente, ligeiramente sobresaturadas nesse mineral. Contudo, tal poderá não corresponder à realidade, pois aquela determinação não considerou a muito provável ocorrência de um valor de pH à temperatura no reservatório, inferior ao manifestado na emergência, o que, em termos de solubilidade, contrabalança em algum grau o efeito causado pela temperatura. Nestas condições, não é muito crível uma deposição generalizada de calcite em qualquer dos sectores do circuito hidrotermal, embora não se afaste a possibilidade da precipitação para algumas águas como, por exemplo, a de S. Pedro do Sul, constantemente sobresaturada, quer a uma hipotética temperatura de 100 °C em profundidade, quer à temperatura na emergência. Nestas condições, aquele mineral torna-se controlador do cálcio em solução.

As águas termais apresentam para a fluorite um estado de ligeira subsaturação ou de equilíbrio (Figura 5.2), e as mais frias revelam um estado de ligeiríssima sobresaturação. Para uma temperatura de 100 °C todas as águas estão subsaturadas em relação ao mineral fluorite.

Para os minerais de sílica (quartzo e calcedónia) (Figura 5.3), as águas minerais estão sempre sobresaturadas para a temperatura na emergência. Em relação ao talco, um silicato de magnésio, as soluções estão quase sempre sobresaturadas à temperatura na emergência e fortemente sobresaturadas a uma temperatura de 100 °C (Anexo I).

Por ausência da concentração em alumínio, ficam fora deste cálculo o estado de saturação relativamente ao importante grupo dos minerais aluminosilicatados. A abordagem ao estado de saturação dos fluidos relativamente a estes minerais está envolvida em maiores dificuldades, desde logo, porque estes são minerais que se dissolvem incongruentemente produzindo minerais de argila. O cálculo do índice de saturação faz-se, como para outros minerais,

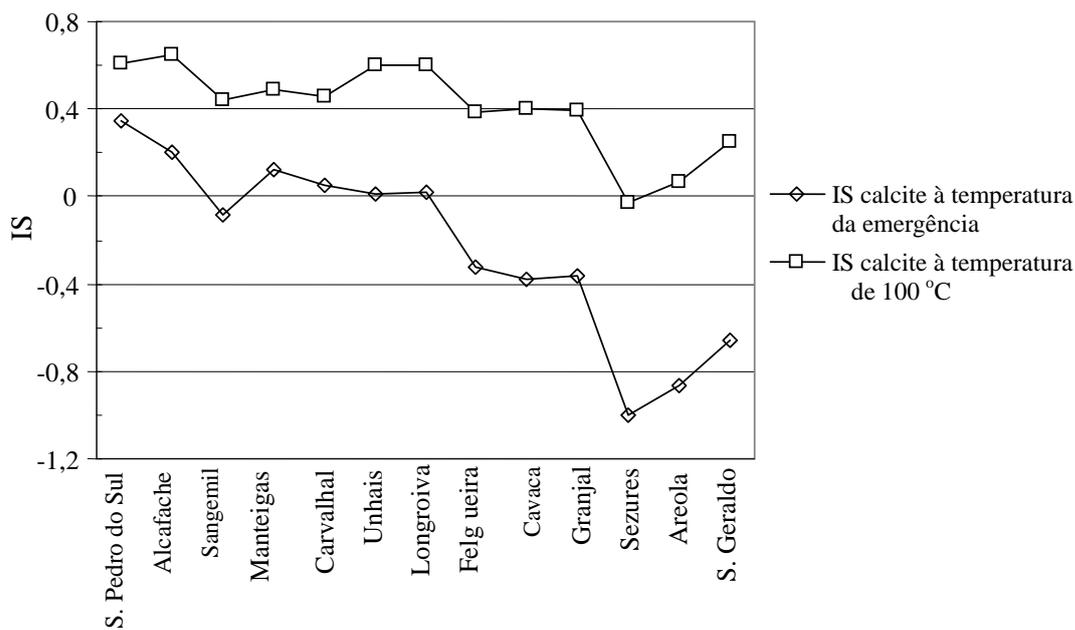


Figura 5.1 - Estado de saturação das águas sulfúreas estudadas relativamente ao mineral calcite.

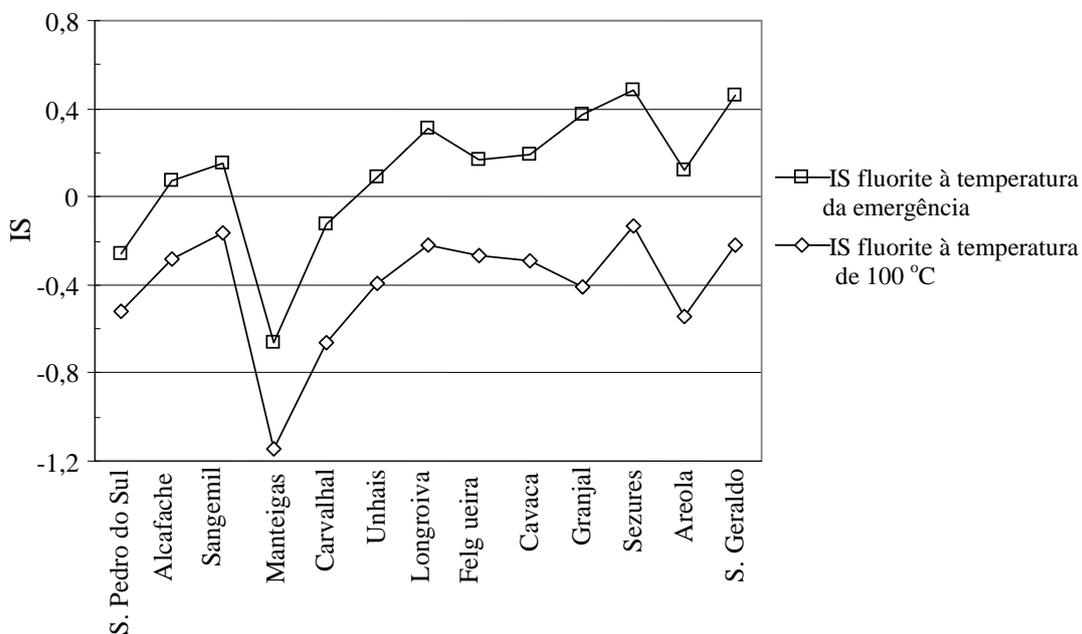


Figura 5.2 - Estado de saturação das águas sulfúreas estudadas relativamente ao mineral fluorite.

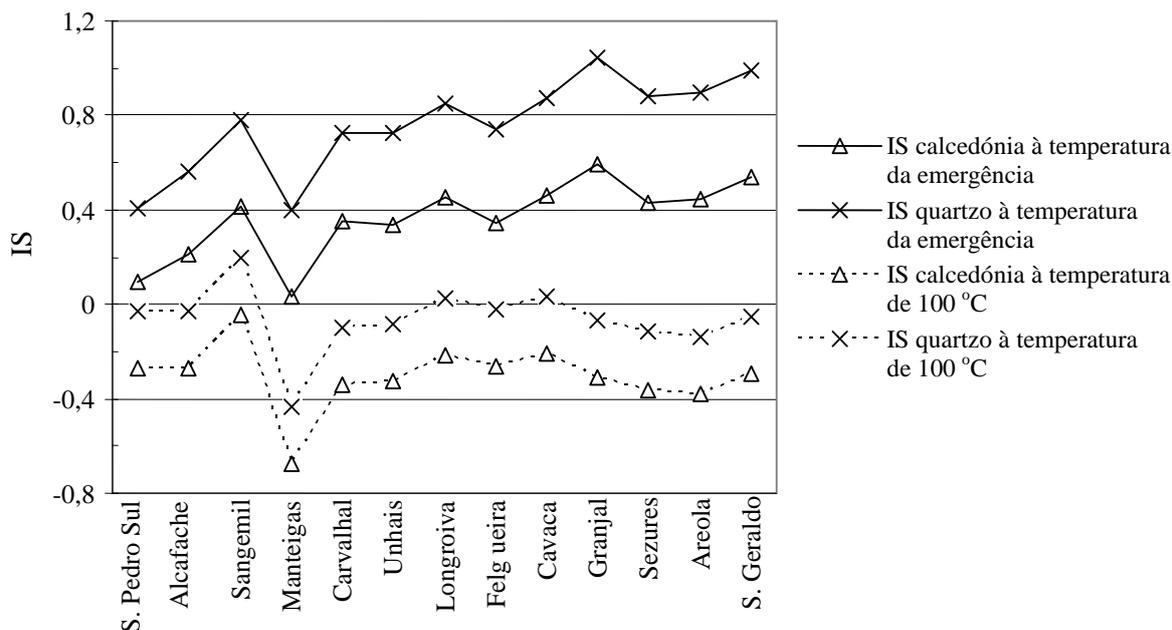


Figura 5.3 - Estado de saturação das águas sulfúreas estudadas relativamente aos minerais calcedónia e quartzo.

considerando que a dissolução é congruente, e apenas apreciando os produtos da reacção dissolvidos. Tomemos, como exemplo, a dissolução da microclina:



reacção para a qual se pode determinar, a partir das energias livres de formação de Gibbs, a constante de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{K^+} \cdot a_{Al^{3+}} \cdot a_{H_4SiO_4}^3}{a_{H^+}^4} \quad (5.6)$$

Para cálculo do quociente da reacção é necessário conhecer as actividades do alumínio, do ácido silícico e dos outros iões envolvidos na reacção de dissolução. Contudo, a determinação do alumínio não é realizada regularmente. Acresce o facto de muitas vezes estar abaixo do limite de quantificação ou ser um valor tão pequeno que é difícil obter análises precisas. Também, muito possivelmente, parte do alumínio presente estará na forma coloidal e não na forma dissolvida, e então o valor de Al determinado é maior que o alumínio efectivamente dissolvido. Porém, considerando o valor da concentração em alumínio como válido, é ainda necessário conhecer, por cálculo, a actividade da forma não complexada (Al^{3+}) que é a espécie que entra na avaliação do índice de saturação.

Por tudo isto, a relação entre soluções e minerais aluminosilicatados segue frequentemente uma aproximação diferente, envolvendo a construção e análise de diagramas de actividades, também denominados diagramas de estabilidade, em que se assume que o alumínio

produzido pela dissolução dos feldspatos fica incorporado nos produtos da reacção. Para a maioria das situações, na interpretação de dados químicos de sistemas hidrogeológicos, esta é uma aproximação razoável (Freeze e Cherry, 1979).

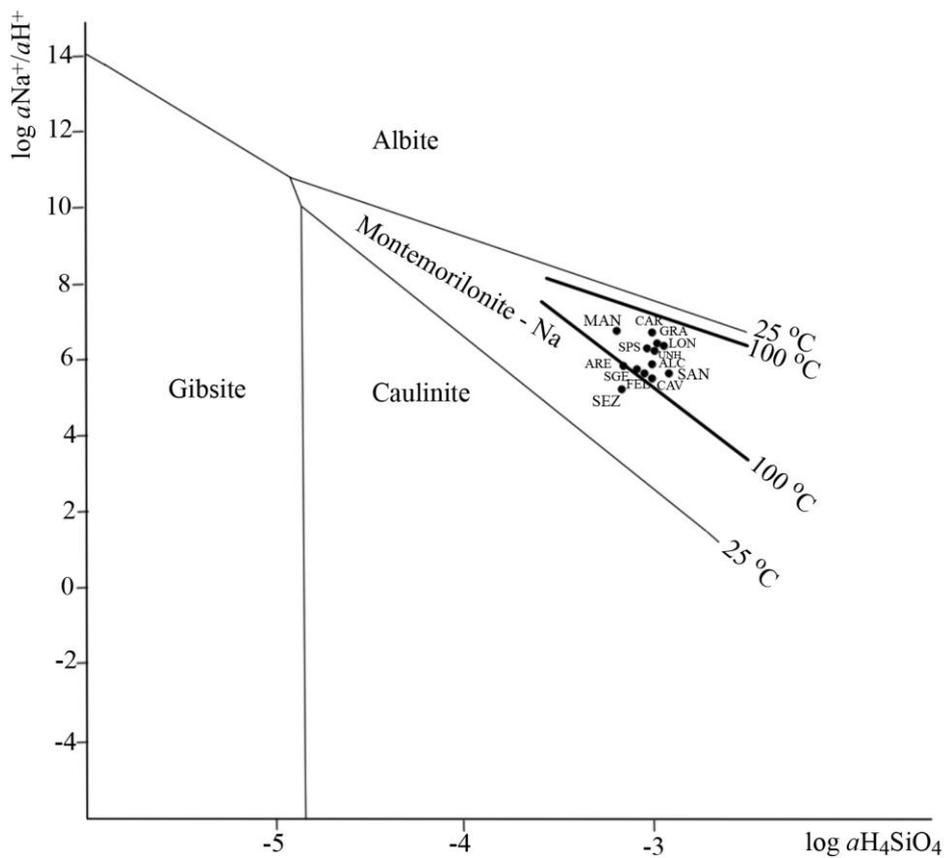
5.1.2 - Diagramas de actividade

Com os dados termodinâmicos apropriados podem construir-se diagramas de actividades que mostram os campos de estabilidade das fases minerais em função das razões das actividades de espécies aquosas, ou seja, nas abcissas figurar a actividade do ácido silícico e nas ordenadas os valores das relações $a\text{Na}^+/a\text{H}^+$, $a\text{Ca}^{2+}/a^2\text{H}^+$ e $a\text{K}^+/a\text{H}^+$, considerando os feldspatos albite, anortite e microclina, respectivamente. Assim, os campos de estabilidade daqueles feldspatos e também de montemorilonites, caulinite e gibsite podem ser observados nos diagramas da Figura 5.4 (a), (b) e (c). Têm como base os diagramas apresentados por Tardy (1971) para uma temperatura de 25 °C, tendo sido por nós desenhados, apenas os limites de interesse para os 100 °C, com vista a não complicar a figura. Nestes diagramas, as linhas que separam as fases minerais representam relações de equilíbrio que expressas na sua forma logarítmica são representadas pelas equações apresentadas no Anexo III. Para os 25 °C as constantes de equilíbrio são as dadas por Tardy (1971) e usámos os dados termodinâmicos de Helgeson (1969) para encontrar as constantes de equilíbrio para os 100 °C.

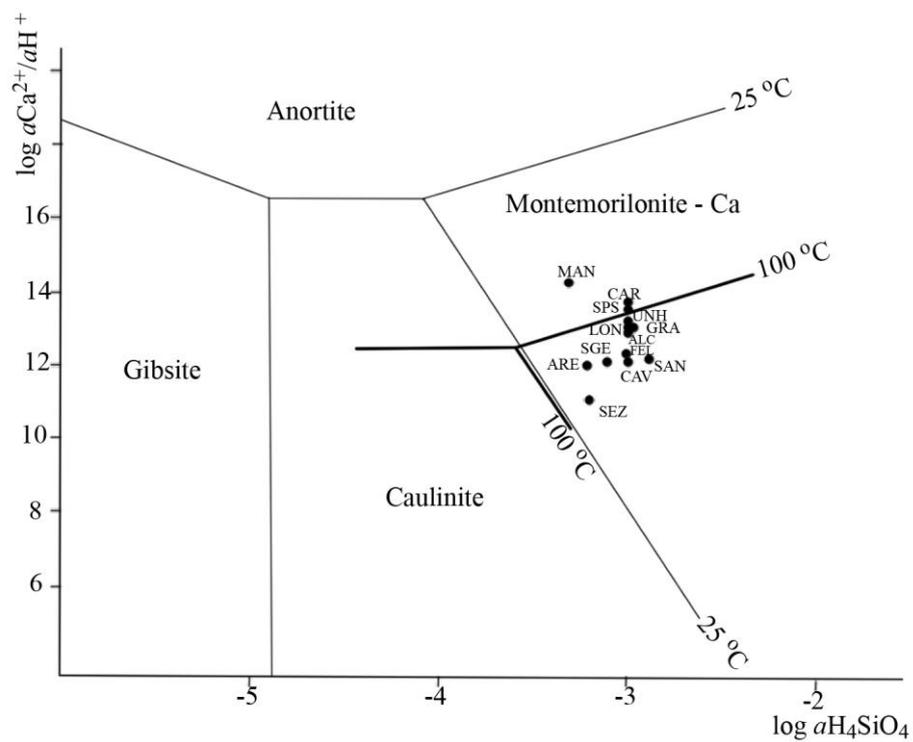
Os valores das razões das actividades iónicas para as águas em estudo estão calculados para a temperatura na emergência, e porque variam muito pouco com a temperatura são, para efeitos práticos, os mesmos a temperaturas superiores. Deste facto, resulta que a projecção desses valores nos diagramas de estabilidade coloca as águas na mesma posição, independentemente da temperatura que consideremos. O mesmo não se passa para as linhas definidoras dos diversos campos de estabilidade, que variam de posição consoante a temperatura considerada.

Para qualquer dos gráficos analisados, a projecção das águas define um aglomerado de pontos mais ou menos próximo. O sistema $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ a 100 °C indica que a maioria das águas está em equilíbrio com a montemorilonite sódica, afirmação que também é verdadeira considerando as várias temperaturas na emergência. Assim, é expectável que a montemorilonite sódica seja uma potencial fase de alteração nestes sistemas hidrominerais.

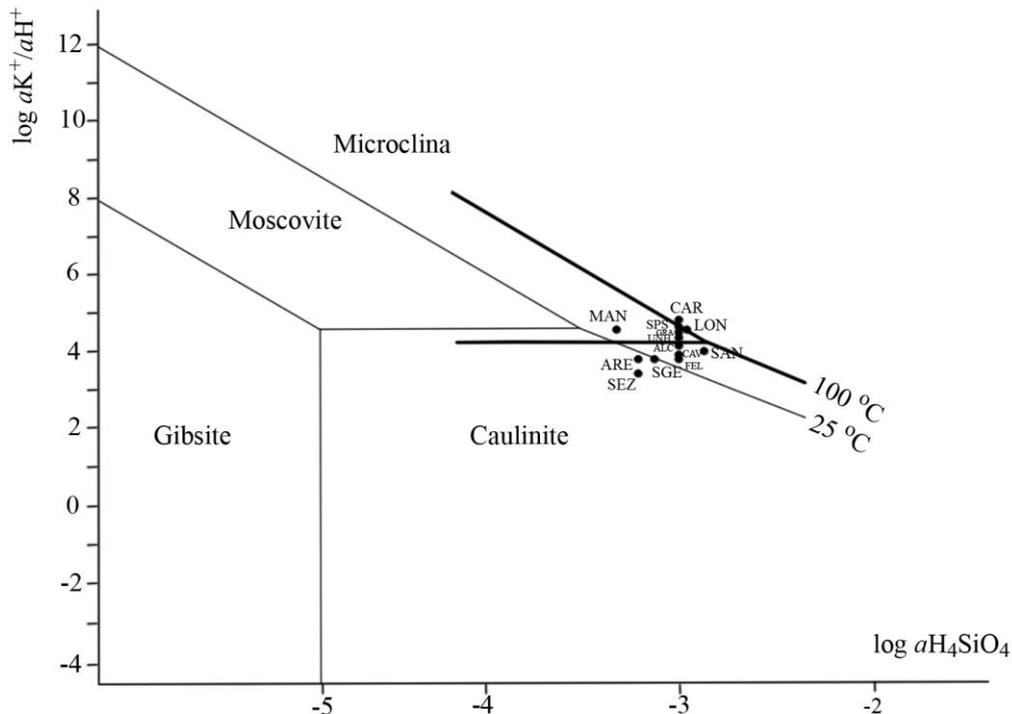
No sistema $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, as águas projectam-se no campo de estabilidade da montemorilonite cálcica tendo em conta as temperaturas nas emergências. Considerando os limites para os 100 °C, as águas de S. Pedro do Sul, Carvalhal, Unhais e Manteigas distribuem-se pelo campo de estabilidade da anortite ou no limite entre os campos de estabilidade da anortite e da montemorilonite cálcica estando as restantes claramente no campo de estabilidade da montemorilonite cálcica. As que se aproximam da estabilidade com o feldspato primário, deixam de ter capacidade de dissolução da anortite àquela hipotética temperatura do reservatório.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4 (a) – Diagrama de actividades no sistema $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, mostrando as relações de estabilidade entre os minerais gibbsite, caulinite, montemorilonite sódica e albite. **(b)** - Diagrama de actividades no sistema $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, mostrando as relações de estabilidade entre os minerais gibbsite, caulinite, montemorilonite cálcica e anortite. **(c)** - Diagrama de actividades no sistema $\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mostrando as relações de estabilidade entre os minerais gibbsite, caulinite, moscovite e microclina. Os campos de estabilidade para os 25 °C são de Tardy (1971), e para os 100 °C apenas estão desenhados para os minerais envolvidos na área de projecção das águas estudadas. As linhas verticais que representariam condições de saturação em sílica não estão desenhadas, sendo que, um valor de $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ igual a -3,95 e a -3,08 representam saturação em relação ao quartzo às temperaturas de 25 e 100 °C, respectivamente. Os correspondentes valores para a sílica amorfa são: $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -2,74$ e $-2,22$. As abreviaturas utilizadas na designação das águas estão indicadas na Tabela 4.1.

Do gráfico de estabilidade de minerais no sistema $\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ retira-se que os pontos se distribuem pelos campos de estabilidade da microclina, da moscovite e da caulinite considerando a temperatura de 100 °C. Na realidade, as áreas de estabilidade daqueles minerais encontram-se muito próximas à zona de projecção das águas, pelo que, o equilíbrio pode verificar-se não apenas para um, mas para pares de minerais contíguos (microclina - moscovite e moscovite - caulinite). Considerando as temperaturas às quais emergem, as águas projectam-se todas no campo de estabilidade da microclina, exceptuando a água de Sezures que se projecta no campo da caulinite e Areola e S. Geraldo que se projectam na fronteira microclina - caulinite.

Da observação destes gráficos pode concluir-se que à temperatura do reservatório, o equilíbrio com os minerais primários não é generalizado, determinando que os mais frequentes produtos de alteração em equilíbrio com as águas analisadas poderão ser as argilas: montemorilonites sódica e cálcica e a caulinite.

Nota-se também o seguinte padrão de comportamento nos diagramas analisados: quatro das águas quentes nomeadamente: S. Pedro do Sul, Carvalhal, Unhais e Manteigas tendem a estar equilibradas com os feldspatos primários anortite e microclina. As águas frias de Sezures, Areola e S. Geraldo possuindo os valores mais baixos das relações iónicas em que se baseiam os diagramas formam um conjunto que se projecta sempre mais próximo do campo da caulinite ou no próprio campo daquele mineral. Tratam-se de águas com diferentes graus de evolução ou de interacção água – rocha.

O uso dos índices de saturação ou dos diagramas de estabilidade apenas servem para demonstrar quais as fases minerais que plausivelmente poderão estar em equilíbrio com as águas. Contudo, são necessários estudos das associações mineralógicas presentes em furos de sondagens das áreas termominerais, que servirão também para testar a consistência do modelo de alteração proposto.

Outra fragilidade dos diagramas de actividade é o facto de lidarem com minerais que apresentam uma composição química definida ideal (minerais puros) quando esse não é um retrato perfeito do que se passa nos complexos sistemas reais. Por outro lado, os dados termodinâmicos necessários para a determinação da posição das linhas de equilíbrio entre fases minerais variam consoante os autores o que pode levar a modificações importantes no posicionamento dessas linhas.

Após as águas atingirem o equilíbrio com a calcite, os polimorfos da sílica (quartzo ou calcedónia), a caulinite ou montemorilonites, e pontualmente com feldspatos primários, consumido que foi grande parte do CO₂ disponível com o inevitável incremento do pH da solução, as águas já não são tão agressivas no ataque aos minerais da matriz rochosa. Subsequentes reacções teriam ocorrido de forma mais lenta, possivelmente por hidrólise.

5.2 – Geotermometria química

5.2.1 - Princípios gerais e aplicação às águas minerais

A avaliação da temperatura de base no aquífero termomineral, ou seja, da temperatura máxima alcançada pela água no circuito hidráulico, é matéria da maior importância no estudo dos processos hidrotermais. Uma das aproximações usadas na estimativa dessa temperatura tem como referência a composição química da água, obtida em nascentes e furos, e baseia-se na premissa fundamental de aquela reflectir o estabelecimento de equilíbrios, em profundidade, em reacções químicas de interacção água – rocha que sejam fortemente dependentes da temperatura.

Existem dois grandes grupos de geotermómetros químicos aquosos: os baseados em reacções de solubilidade e os que envolvem reacções de permuta iónica, que condicionaram as concentrações finais de certos constituintes dissolvidos. São representados por equações análogas à fórmula geral:

$$T (^{\circ}\text{k}) = 1000 \frac{a}{b \pm \log(x)} \quad (5.7)$$

que representa uma relação linear numa projecção $\log(x)$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1000/T$). Os coeficientes a e b são derivados da aplicação de uma regressão linear, sendo x dependente da reacção usada como geotermómetro: concentração analítica em SiO_2 para os geotermómetros baseados na sílica; razão de concentrações de catiões, p. ex. Na^+/K^+ para os geotermómetros Na/K etc.

De carácter eminentemente empírico, várias equações termométricas têm sido propostas a partir da correspondência entre a composição química de amostras de águas colhidas a diferentes profundidades e temperaturas, em diversos sistemas hidrotermais, considerando-se as soluções como tendo alcançado um equilíbrio químico e térmico com o aquífero. Na tentativa de interpretação, à luz das leis da termodinâmica, dos mecanismos que suportam tais relações, algumas das fórmulas termométricas empíricas foram posteriormente confrontadas com dados de experiências laboratoriais, dos quais derivaram em alguns casos geotermómetros experimentais.

A correcta utilização desta ferramenta geoquímica, e a validação das temperaturas estimadas, estará sempre condicionada à observância e cumprimento de certas condições que envolvem a consideração de (Fournier e Truesdell, 1974): (1) reacções químicas sensíveis à temperatura e que atingiram o equilíbrio; (2) adequado fornecimento pelo aquífero dos constituintes químicos usados na termometria; (3) alcance de um equilíbrio químico em profundidade, entre a água e minerais da matriz rochosa do aquífero; (4) ausência durante a ascensão para a superfície de reacções secundárias e de reequilíbrios que alterem a composição química da água, e (5) a água ascende rapidamente sem diluição ou mistura com outras águas de menor profundidade.

Apesar da diversidade dos valores de temperatura e caudal das nascentes minerais estudadas, consideramos que a composição química das águas amostradas revela indícios suficientemente significativos de uma evolução hidrogeoquímica que permita considerações de âmbito termométrico. A saber, cumprem-se globalmente os requisitos estabelecidos anteriormente: (1) as equações termométricas utilizadas baseiam-se em concentrações de elementos que são função da temperatura e reflectem o equilíbrio com uma fase sólida. Se outros factores foram intervenientes, (por exemplo o pH), far-se-á adequada correcção; (2) tratando-se de aquíferos instalados em rochas granitóides, não parece haver limitação ao fornecimento dos elementos utilizados pelos geotermómetros clássicos; (3) pode derivar da aplicação das fórmulas termométricas a corroboração científica da existência de equilíbrios entre a água e alguns minerais do aquífero, impossível de assumir com clareza *à priori*; (4) julgamos minimizadas as reacções secundárias e possíveis reequilíbrios químicos durante a transferência da água para a superfície (faremos a defesa desta condição aquando da utilização dos geotermómetros) e, (5) se em regime de descarga natural, a circulação no tramo final dos circuitos hidrominerais faz-se, quase sempre, sem diluição que desvirtue as características químicas e isotópicas fundamentais dos fluidos originais. As equações termométricas, condições e restrições à sua aplicabilidade estão descritas no Anexo IV.

5.2.2 - Geotermómetros da sílica

Ao fazer notar o aumento do teor em sílica com a temperatura, para águas termais da Islândia, aquele constituinte foi referenciado por Bodvarsson em 1960 como geotermómetro qualitativo, tendo seis anos mais tarde Fournier e Rowe desenvolvido uma equação que permitisse relacionar quantitativamente a concentração em sílica dissolvida com a temperatura (*in* Fournier, 1981).

A base teórica destes geotermómetros está na crescente solubilidade dos vários polimorfos de sílica à medida que a temperatura aumenta (Figura 5.5). O quartzo é a mais estável forma de sílica e possui a menor solubilidade, a calcedónia é ligeiramente mais solúvel e a sílica amorfa a de maior solubilidade. A reacção de solubilização, função da temperatura, escreve-se para o quartzo, calcedónia ou sílica amorfa da seguinte forma:



sendo o logaritmo da constante de equilíbrio para a reacção:

$$\log K_{\text{eq}} = \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.9)$$

com K_{eq} função da temperatura e, obviamente, variável para a espécie de sílica envolvida. Considerações termodinâmicas indicam que, em aproximação, a actividade da água e o coeficiente de actividade da sílica dissolvida podem em soluções diluídas ser considerados unitários, estabelecendo-se uma igualdade entre a concentração termodinâmica e a concentração analítica, passando a constante de equilíbrio a escrever-se:

$$\log K_{\text{eq}} = \log c_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (5.10)$$

sendo “c” a concentração analítica da sílica dissolvida.

Os estudos laboratoriais de dissolução das diferentes variedades alotrópicas de sílica e a análise de dados provenientes de explorações termais, permitiram desenvolver calibrados experimentais (Fournier, 1981 e 1991) e empíricos (Arnórsson, 1983) para estimativa da temperatura, como apresentados na Tabela IV.1 do Anexo IV, onde apenas fazemos referência às correspondentes formas de sílica passíveis de serem encontradas com relativa abundância nos ambientes geológicos que enquadram os sistemas hidrotermais estudados. As equações termométricas apresentadas, ao utilizarem valores absolutos de concentrações da sílica, são sensíveis a processos como mistura com águas mais superficiais. Ainda assim, o seu uso é possível com recurso a modelos de mistura, como os desenvolvidos por Fournier *et al.* (1974), Truesdell e Fournier (1977).

Apenas a espécie H_4SiO_4^0 é usada na geotermometria da sílica. Assim quando o pH no reservatório exceder o valor de cerca de 8,0 poderá ser necessário efectuar uma correcção aos valores da sílica medidos, de forma a corrigir a sílica dissociada por efeito do pH (*v.d* equação 4.33 sobre a dissociação do ácido sílico). A Figura 5.6 mostra o efeito do pH sobre a solubi-

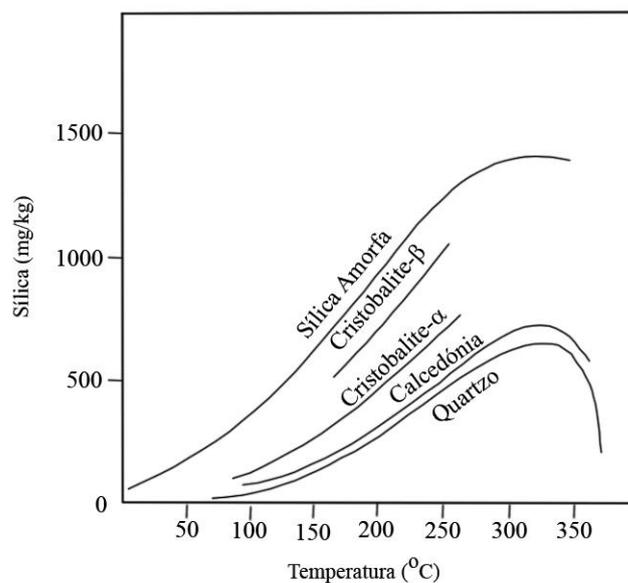


Figura 5.5 – Curvas de solubilidade para vários polímeros de sílica: Sílica amorfa; Cristobalite-β; Cristobalite-α; Calcedónia e Quartzo. Fonte: Nicholson (1993).

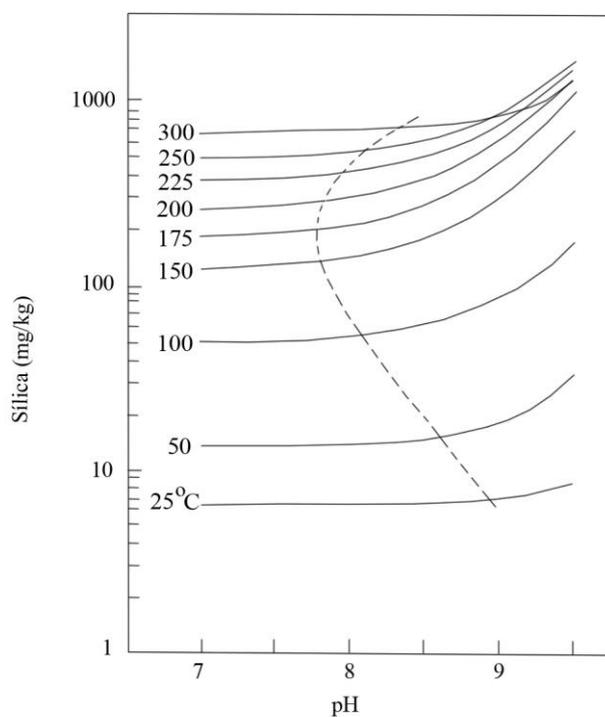


Figura 5.6 – O efeito do pH sobre a solubilidade do quartzo a várias temperaturas. Extraído de Fournier (1981).

lidade do quartzo para temperaturas entre os 25 °C e os 350 °C. A curva a tracejado indica o pH requerido, às diversas temperaturas, para alcançar um incremento de 10% na solubilidade do quartzo, quando comparada com a solubilidade a um pH de 7.

Este efeito do pH sobrepondo-se ao da temperatura no mecanismo de dissolução dos minerais de sílica, viola um dos princípios aceites na utilização da reacção química (5.8) como geotermómetro, e a ter ocorrido antes de a água deixar o reservatório, conduz a uma sobrestimação da temperatura em profundidade, caso não se proceda a uma correcção.

5.2.2.1 - Aplicação dos geotermómetros da sílica

Os geotermómetros da sílica aplicados às águas termais e minerais das Beiras (Tabela 5.1), sugerem temperaturas de base entre os cerca de 90 e os 125 °C para os calibrados de quartzo e, em média, uma temperatura 29 e 18 °C mais baixa para os geotermómetros da calcedónia, considerando os calibrados de Fournier (1991) e Arnórsson (1983), respectivamente.

Para esta gama de temperaturas não há afastamento significativo dos valores obtidos por aplicação das funções termométricas que contemplam um arrefecimento adiabático ou condutivo do fluido, sendo contudo, mais plausível admitir para os sistemas hidrotermais em estudo, que a transferência da água para a superfície tenha sido realizada sob a forma líquida, ocorrendo apenas o arrefecimento condutivo do fluido.

Verifica-se também uma concordância entre as estimativas obtidas com os calibrados baseados na calcedónia, dos autores referidos e, diferenças de cerca de 10 °C para as estimativas com os geotermómetros de quartzo. A forte componente experimental em que repousam as equações termométricas baseadas no conteúdo em sílica, permitindo um refinamento das equações empíricas, aliada ao bom funcionamento deste geotermómetro em diversos campos geotérmicos, justifica a pequena divergência nas estimativas efectuadas pelos calibrados dos autores aqui apresentados.

Valores de temperatura sempre muito inferiores aos da temperatura na emergência e muitas vezes negativos, traduzem a inaplicabilidade do geotermómetro baseado na sílica amorfa para inferir de uma temperatura em profundidade das águas minerais. A óbvia subsaturação naquela variedade de sílica traduz de forma inequívoca a ausência de reequilíbrio com formas de sílica de maior solubilidade o que pode ser atribuído à rápida ascensão das águas, sem tempo para adicionalmente se terem processado reacções de dissolução de sílica a mais baixas temperaturas. Com o arrefecimento da solução, para valores de temperatura dos encontrados nas emergências naturais, as águas ficam progressivamente mais sobresaturadas em quartzo e calcedónia. Como a velocidade de precipitação destes minerais se torna mais lenta com o arrefecimento (Fournier, 1981), é aceitável pensarmos que não tenham ocorrido modificações secundárias na concentração em sílica, e que assim o equilíbrio original tenha ficado "congelado".

Em terrenos graníticos onde existe uma significativa profusão de vários minerais silicatados, as reacções de dissolução de uma qualquer variedade alotrópica de sílica não constitui fonte exclusiva de SiO₂ para uma solução. Parte da sílica dissolvida pode provir de reacções de ataque ácido a minerais silicatados (Fournier, 1981). Nestas circunstâncias, a utiliza-

Tabela 5.1 – Temperaturas (°C) obtidas por aplicação de geotermómetros da sílica. 1- arrefecimento condutivo; 2- arrefecimento adiabático; 3- Correção para a sílica dissociada As equações termométricas e condições de aplicabilidade estão na Tabela IV.1do Anexo IV.

Nascente	Quartzo					Calcedónia				Sílica Amorfa
	Fournier (1981, 1991) 1	Fournier (1981, 1991) 2	Arnórsson (1983) 1	Arnórsson (1983) 2	Fournier (1981, 1991) 3	Fournier (1981, 1991)	Arnórsson (1983) 1	Arnórsson (1983) 2	Fournier (1981, 1991) 3	Fournier (1981, 1991)
S. Pedro Sul	120	118	109	117	110	91	91	93	81	1
Alcafache	107	107	96	106	104	78	79	82	74	-9
Sangemil	127	124	118	123	125	99	99	100	97	8
Manteigas	103	103	91	102	77	73	74	78	45	-13
Carvalhal	123	121	113	120	108	95	95	96	78	4
Unhais	107	107	96	106	104	78	79	82	74	-9
Longroiva	117	116	107	115	113	89	89	91	84	-1
Felgueira	102	103	91	102	101	72	74	77	71	-14
Cavaca	108	108	97	107	107	78	79	82	77	-9
Granjal	109	109	98	108	107	80	81	84	78	-8
Sezures	89	91	77	90	89	58	60	65	58	-25
Areola	91	93	79	92	90	60	62	67	60	-23
S. Geraldo	100	101	89	100	100	70	72	76	70	-15

ção da concentração em sílica de uma água como dado termométrico fica condicionado ao conhecimento da variedade de sílica que controla a sílica dissolvida, isto é, do mineral de sílica que precipitaria no caso de sobresaturação em sílica dissolvida.

Segundo Arnórsson (1975), em terrenos basálticos da Islândia, a variedade alotrópica que controla a sílica aquosa é função da temperatura: a calcedónia será o mineral precipitado a temperaturas inferiores aos 110 °C e o quartzo a temperaturas superiores aos 180 °C. No intervalo 110 – 180 °C podem precipitar quer o quartzo quer a calcedónia (Figura 5.7). Em terrenos graníticos, a troca entre a fase mineral que controla a sílica aquosa dá-se cerca dos 90 °C na opinião de Fouillac (com. oral *in* Fournier 1981), e aos 100 °C segundo Michard (1990). Não há portanto uma regra que estabeleça, sem ambiguidade, para sistemas hidrotermais de baixa entalpia qual o geotermómetro de sílica (calcedónia ou quartzo) mais apropriado na estimação da temperatura em profundidade. Entendemos por isso que as temperaturas fornecidas pelos dois geotermómetros são úteis para balizar valores plausíveis para as temperaturas expectáveis na parte mais profunda dos circuitos hidráulicos onde se instalam os sistemas hidrominerais estudados.

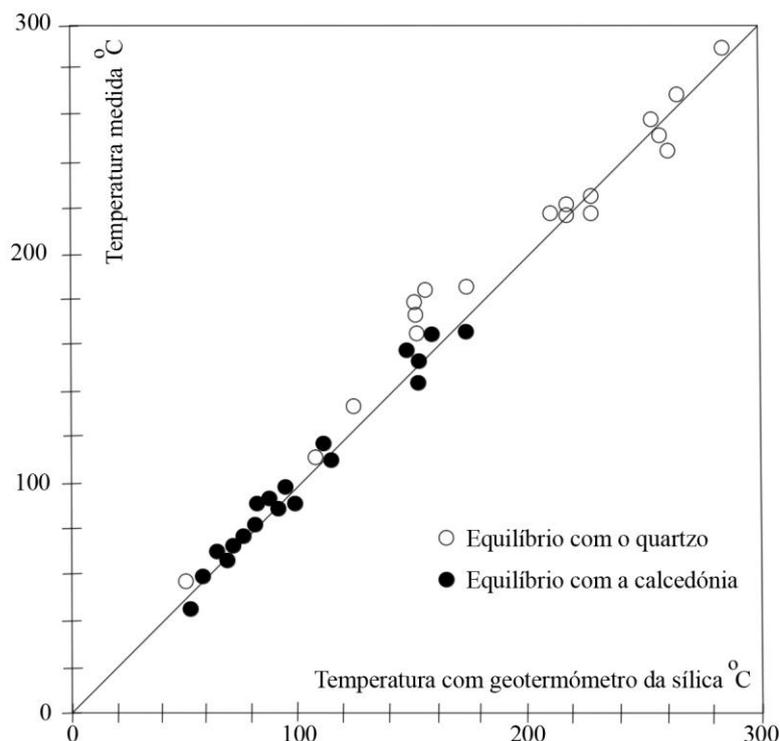


Figura 5.7 – Temperaturas medidas em furos de exploração em áreas hidrotermais de baixa temperatura da Islândia, comparadas com as temperaturas obtidas pelos geotermómetros da sílica (calcedónia e quartzo). (Extraída e adaptada de Arnórsson, 1975).

5.2.2.1.1 - Sobre a necessidade de correcção para o efeito do pH

As águas minerais em estudo vão de ligeiramente alcalinas a alcalinas (valores de pH entre as 7,56 e as 9,38 unidades de pH), e na generalidade dos casos, a aplicação dos geotermómetros da sílica (quartzo e calcedónia) utilizando valores de sílica dissolvida corrigidos (à sílica total = $H_4SiO_4 + H_3SiO_4^-$ foi descontada a concentração correspondente à fracção ionizada), o que se traduz em temperaturas estimadas diferindo muito pouco (até 5 °C), das estimativas com os valores da sílica não corrigidos do efeito do pH (Tabela 5.1). Mais importantes, são as diferenças encontradas nas estimativas para três das águas analisadas: S. Pedro do Sul e Carvalhal com cerca de 10 e 15 °C de diferença, respectivamente, e Manteigas alcançando um valor máximo de 28 °C de diferença entre as estimativas da temperatura em profundidade usando o geotermómetro da sílica em equilíbrio com a calcedónia (Tabela 5.1). Para esta água, o $H_3SiO_4^-$ representa 40 % do total da sílica dissolvida, o que revela o considerável grau de dissociação do H_4SiO_4 (as concentrações nestas espécies estão apresentadas no Anexo I, que contém os resultados da especiação das análises químicas das águas estudadas, obtidos com o programa de especiação aquosa e cálculo de equilíbrios químicos WATEQ4F (Ball e Nordstrom, 1991).

Brook *et al.* (1978) sugerem que as correcções para o efeito da dissociação do ácido silícico, evitando sobrestimativa da temperatura em profundidade, se limitem aos casos em

que as diferenças entre estimativas ultrapassem os 10 °C. Grosso modo, as nascentes de S. Pedro do Sul e Carvalhal, não necessitariam, por este critério quantitativo qualquer correcção, e reservamos uma breve discussão sobre a necessidade da aplicação da correcção ao caso de Manteigas, que aparenta ser mais necessária. A adequação desta correcção fica fundamentada se houverem evidências que mostrem ter estas águas, no reservatório, solubilizado sílica por efeito do pH, potenciando a concentração em sílica, que se desejava fosse apenas atribuída à temperatura. Implicaria mostrar que à temperatura do reservatório (plausivelmente superior à da emergência) se verificaria um valor de pH idêntico ao medido na nascente, ou se diferente, ainda no domínio do alcalino.

A correcção mais drástica dar-se-ia considerando um valor de pH no reservatório igual ao da emergência e obter a taxa de dissociação do ácido silícico a uma temperatura próxima da que se estima para o reservatório. Admitindo uma temperatura idêntica à fornecida pelos geotermómetro do quartzo (aproximadamente 100 °C) segundo os vários calibrados, e mediante aquelas condições de pH, a sílica dissociada representaria mais de 60 % de sílica total em solução. Os valores das temperaturas corrigidas para os geotermómetro da sílica seriam de 49 e 16 °C utilizando as equações do quartzo e da calcedónia de Fournier (1991), respectivamente.

A condição mais significativa para uma implementação realista desta correcção é a do conhecimento do pH no reservatório, o que só seria possível com recurso a um processo iterativo teórico que tivesse em conta os vários pares ácido-base presentes na solução. Para esta discussão, é suficiente considerar a opinião de Fournier (1981), que o valor do pH, se controlado pela hidrólise de feldspatos, seja inferior a 7,5 devido ao efeito tampão dos iões H⁺ nas referidas reacções, e valores de pH superiores ficariam a dever-se à perda de CO₂ na subida das águas para a superfície. É então possível que a correcção a efectuar devesse considerar um pH razoavelmente inferior ao que temos considerado nas simulações.

Não se conseguindo discernir com clareza se a eventual adição de sílica por efeito da alcalinidade da solução se teria na realidade produzido no reservatório, vamos subordinar esta questão a outros critérios, nomeadamente: de natureza termométrica (não há correspondência entre os valores da temperatura corrigida e os valores obtidos com outros geotermómetros); geológico – estrutural (Unhais e Manteigas localizam-se sobre o mesmo acidente estrutural e com temperaturas não corrigidas idênticas); e químico (seria a única das águas estudadas de tipologia química semelhante a necessitar de uma correcção para o efeito do pH). Estes indícios levam-nos a considerar desajustada uma correcção por efeito do pH, aceitando como válidas, na análise termométrica do sistema hidrotermal de Manteigas, as temperaturas estimadas pelos geotermómetros da sílica sem qualquer correcção.

5.2.3 - Geotermómetros de catiões

5.2.3.1 - Geotermómetros baseados na razão Na/K

A observação por vários investigadores de uma variação inversamente proporcional do quociente Na/K com a temperatura, em fluidos de sistemas geotérmicos de várias partes do

mundo (Fournier, 1981), foi o indicador para a utilização geotermométrica de equações que relacionam a razão de concentrações dos iões Na^+ e K^+ com as temperaturas de colheita das soluções. A interpretação mais geral é a daquela razão de catiões estar relacionada com a troca iónica do Na^+ e do K^+ entre uma solução e feldspatos alcalinos, coexistentes na matriz mineralógica do aquífero, onde ocorreria uma reacção do tipo:



A constante de equilíbrio que governa a equação é:

$$K_{\text{eq}} = \left(\frac{a\text{Na}^+}{a\text{K}^+} \right) \left(\frac{a\text{Feldspato}_{\text{K}}}{a\text{Feldspato}_{\text{Na}}} \right) \quad (5.12)$$

As actividades das fases sólidas são consideradas unitárias e portanto a constante de equilíbrio da reacção (5.11) pode escrever-se:

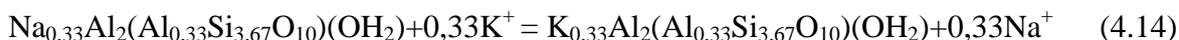
$$K_{\text{eq}} = \left(\frac{a\text{Na}^+}{a\text{K}^+} \right) \quad (5.13)$$

estando a repartição dos elementos Na^+ e K^+ entre os feldspatos e a solução fortemente dependente da temperatura. Como as taxas de complexação daqueles elementos em soluções diluídas são pequenas, assume-se, sem grande erro, que as concentrações analíticas naqueles elementos são iguais às actividades em solução. Vários calibrados que utilizam a razão Na/K como indicador termométrico têm sido apresentados. Na Tabela IV.2 do Anexo IV, faz-se uma compilação das equações frequentemente referenciadas na literatura.

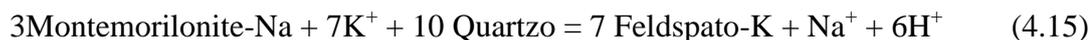
Como para qualquer outro geotermómetro, a sua utilização está condicionada pela suposição de um equilíbrio químico em profundidade, o que se pressupõe ocorra com maior frequência em sistemas hidrotermais de elevada entalpia. Apresenta, relativamente a outros geotermómetros, maior eficácia no “bloqueio” das temperaturas adquiridas em profundidade, pois na ascensão da água para a superfície, uma razão de concentrações é um valor mais “robusto” à variação por processos de mistura com águas subsuperficiais do que valores absolutos de concentrações, esbatendo-se o efeito de possíveis fenómenos de diluição e preservando a “memória” da temperatura no reservatório.

Defendem os seus autores que as equações termométricas referenciadas dão bons resultados para águas que alcançaram temperaturas elevadas (acima dos cerca de 180 a 200 °C), sugerem a sua aplicação cautelosa quando as temperaturas ficam abaixo dos 150 °C e consideram mesmo inadequada a sua utilização a águas provenientes de sistemas a temperaturas inferiores a 100 – 120 °C, considerando que a baixas temperaturas as concentrações em Na e K serão influenciados por outros minerais tais como argilas, não sendo predominantemente controlados por reacções de troca iónica entre feldspatos (Fournier, 1991; Nicholson, 1993).

Já Fournier (1991) refere a possibilidade de trocas iónicas entre o Na^+ e o K^+ envolvendo montmorilonites (sódicas e potássicas):



e descreve a reacção envolvendo um feldspato potássico e uma montmorilonite sódica como podendo controlar a razão Na/K numa solução, quando a albite não está presente:



A possibilidade de diferentes escolhas correspondentes às várias funções termométricas para razões Na/K empíricas e a divergência entre elas e as curvas termodinâmicas do equilíbrio entre feldspatos alcalinos e entre argilas estudados experimentalmente, fica patenteada pela observação da Figura 5.8, revelando um dos aspectos críticos na utilização destes geotermómetros e confirmando a dificuldade dos estudos experimentais sobre este equilíbrio.

Este considerável espectro de possíveis valores Na/K representarem uma mesma temperatura de equilíbrio, é mais divergente para o intervalo de temperaturas mais baixas, e é possível pela variabilidade da composição dos minerais aluminosilicatados que possam controlar a solução (Fournier 1981,1991).

5.2.3.1.1 - Aplicação às águas minerais dos geotermómetros baseados na razão Na/K

A análise da Tabela 5.2 onde se apresenta a estimativa de temperaturas com recurso às equações termométricas baseadas na razão das concentrações Na^+/K^+ (valores entre os cerca de 26 para a água termal de Sangemil e os 80 para a água mineral de S. Geraldo), permite observar que se obtêm, por aplicação dos vários calibrados a uma mesma água, uma diversidade significativa de valores, situação já atrás antecipada pela constatação da divergência para os valores de temperatura de equilíbrio estimados, quer teórica quer empiricamente (Figura 5.8). Contudo, nenhum calibrado apresenta estimativas que possam ser consideradas irrealistas, e a distribuição dos valores calculados configura um padrão que se repete, com a aplicação dos vários calibrados para o grupo das águas minerais frias (Areola, S. Geraldo, Sezures e Granjal) a apresentarem, invariavelmente, estimativas no geral inferiores ao conjunto das restantes águas.

Caso se elimine da observação os valores fornecidas pelos calibrados de Truesdell (1976, *in* Fournier, 1981,1991), Fournier (1981, 1991) e a equação b de Arnórsson (1983), pois não se cumpre a restrição de temperatura imposta pelos seus autores, ($t > 150$ °C), uma vez todas as estimativas ficarem aquém desse valor, a maior diferença entre as temperaturas estimadas para uma mesma água é de 58 °C, e é encontrada usando as equações de Arnórsson (1983) e de Giggenbach (1988) que proporcionam as estimativas mais baixas e mais elevadas, respectivamente. Para o grupo de geotermómetros que fornece as estimativas menos divergentes, como as equações de Tonani (1980, *in* Fournier, 1991), Arnórsson (1983) e Nieva e Nieva (1987 *in* Fournier, 1991), obtém-se um valor médio para a temperatura de base destas

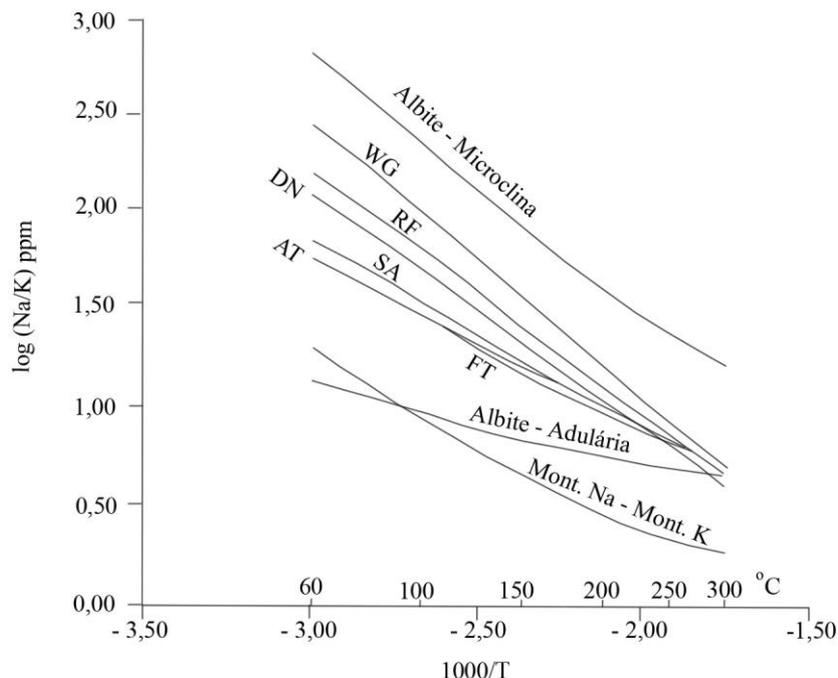


Figura 5.8 – Relação de log (Na/K) com a temperatura absoluta T. Curvas de equilíbrio albita - microclina, albita - adularia e montmorilonite-Na - montmorilonite-K. As curvas WG, RF, DN, AS, AT e FT, correspondem à representação das relações geotermométricas estabelecidas por Giggenbach *et al.* (1983), Fournier (1979), Nieva e Nieva (1987), Arnórsson (1983), Truesdell (1976) e Tonani (1980), respectivamente. Referências e figura extraídas de Fournier (1991).

Tabela 5.2 – Temperaturas (°C) obtidas por aplicação de geotermômetros Na/K. As equações termométricas e as respectivas condições de aplicação estão apresentados na Tabela IV.2 do Anexo IV.

Nascente	Na-K						
	Truesdell, 1976 <i>in</i> Fournier, 1981)	Tonani, 1980 (<i>in</i> Fournier 1991)	Arnórsson (1983) Eq.a	Arnórsson (1983) Eq. b	Fournier (1981; 1991)	Nieva e Nieva (1987 <i>in</i> Fournier, 1991)	Giggenbach (1988)
S. Pedro Sul	100	125	111	147	143	132	163
Alcafache	70	92	81	122	117	106	137
Sangemil	103	128	114	150	146	135	165
Manteigas	53	74	65	108	101	91	122
Carvalho	78	101	89	129	124	113	144
Unhais	76	99	88	128	123	112	143
Longroiva	92	117	104	141	137	126	157
Felgueira	45	65	57	100	94	83	115
Cavaca	94	119	105	143	138	127	158
Granjal	52	73	64	107	101	90	122
Sezures	62	83	73	115	109	99	130
Areola	54	75	66	109	103	92	123
S. Geraldo	36	55	48	92	85	75	106

águas de 94 °C com um desvio padrão de ± 23 °C, evidenciando um intervalo de estimativas de menor amplitude.

Águas de regiões graníticas com tempos de residência pouco expressivos, em que as concentrações em Na e K são controladas por factores cinéticos mais que por reacções em equilíbrio de interacção da água com feldspatos, apresentam razões Na/K entre os valores 30 e 3, fornecendo por aplicação dos termómetros Na/K temperaturas que vão dos 145 °C aos 500 °C (Michard e Fouillac, 1976). Para as águas freáticas do nosso estudo, encontramos razões Na/K a variarem entre os 5 e os 37.

Mesmo sem conhecimento do mecanismo que controla a razão Na/K para as águas minerais estudadas é óbvia a sua diferenciação relativamente as águas imaturas de circulação em terrenos graníticos, o que as coloca, de forma diferenciada, num estágio evolutivo claramente indiciador de tendência para o equilíbrio químico com feldspatos.

Globalmente, as temperaturas estimadas com este geotermómetro que se baseia no equilíbrio entre feldspatos sódicos e potássicos não contradizem as fornecidas pelos geotermómetros da sílica, fornecendo valores médios de estimativas bastante idênticos, devendo salientar-se que se tratam de geotermómetros com diferentes susceptibilidades a possíveis efeitos de mistura, que a ocorrer, proporcionariam resultados divergentes. Recorde-se que a ocorrer diluição o geotermómetro baseado no conteúdo em sílica resultaria numa estimativa por defeito da temperatura real do sistema. Ao invés, o valor da razão Na/K inferior das águas freáticas comparativamente ao das águas minerais, implica que em caso da ocorrência de uma diluição significativa destas últimas, baixar-lhes-ia aquela razão, conduzindo a uma sobrestimativa dos valores de temperatura usando o geotermómetro Na/K.

5.2.3.2 - O geotermómetro Na-K-Ca

O geotermómetro Na/K fornece estimativas de temperatura exageradas para águas provenientes de sistemas a baixa temperatura e águas ricas em Ca, supondo-se que naquelas condições o Ca competiria com o Na e o K nas reacções de troca iónica com os minerais de solução sólida aluminosilicatada (Fournier e Truesdell, 1973). A expressão termométrica empírica por eles desenvolvida faz intervir no cálculo da temperatura duas razões de concentrações, funções da temperatura: o Na/K e o $\text{Ca}^{1/2}/\text{Na}$, e foi calibrada para fornecer temperaturas mais aceitáveis no intervalo 100 a 300 °C. A equação termométrica assume diferentes expressões consoante se tratem de temperaturas estimadas superiores ou inferiores a 100 °C, está apresentada na Tabela IV.3 do Anexo IV, e aí se faz referência ao seu modo de utilização. Porque nas fórmulas termométricas a concentração do Ca vem afectada pela raiz quadrada, trata-se de um geotermómetro pouco “robusto” a efeitos de diluição e remoção de Ca por precipitação de calcite. No caso de mistura, esta pode ter um efeito menor se a concentração original do Ca for pequena relativamente à do Na (Fournier e Truesdell, 1973).

De notar que o geotermómetro Na-K-Ca originalmente definido para substituir o geotermómetro Na/K na avaliação termométrica de águas ricas em Ca, ou seja, com valores de $(\text{Ca})^{1/2}/\text{Na} > 1$ (Fournier e Truesdell, 1973), actualmente aplica-se de forma independente,

como mais um método complementar, numa avaliação da temperatura em profundidade que se deseja mais abrangente.

5.2.3.2.1 - Desenvolvimentos do geotermómetro Na-K-Ca (as correcções para o CO₂ e para o magnésio)

A correcção para o CO₂

Paces (1975), observando o desvio sistemático obtido na determinação das temperaturas com o geotermómetro Na-K-Ca para águas emergentes de terrenos graníticos com temperaturas inferiores a 75 °C e pressões parciais de CO₂ acima de 10⁻⁴ atm., propõe uma forma modificada do geotermómetro Na-K-Ca ao introduzir um factor de correcção função da *p*CO₂ (Tabela IV.3 do Anexo IV).

A correcção para o Mg: o geotermómetro Na-K-Ca-Mg

A concentração em Mg nas águas termais está fortemente dependente da temperatura a que se processam as reacções no aquífero, estando favorecidas, para temperaturas elevadas, as que originam uma depleção em magnésio do fluido. A elevadas temperaturas o Mg fica fortemente incorporado em fases sólidas tais como a clorite, ilite e montemorilonite, resultando para as águas termais mais evoluídas concentrações de equilíbrio baixas, frequentemente no intervalo 0,0001 – 0,1 ppm (Ellis e Mahon, 1977). Teores superiores de magnésio são geralmente resultantes da incorporação durante a ascensão da água para a superfície por reacções com a matriz rochosa a mais baixa temperatura ou mistura com águas de recarga usualmente com conteúdos em magnésio bastante superiores.

Daí que, para obviar a elevadas falsas temperaturas fornecidas pelo geotermómetro Na-K-Ca quando utilizado em águas provenientes de aquíferos a baixas temperaturas e que contenham mais de 1 ppm de Mg, Fournier e Potter (1979), sugerirem a correcção a que se faz referência na Tabela IV.3 do Anexo IV.

5.2.3.2.2 - Aplicação do geotermómetro Na-K-Ca e das correcções para o CO₂ e para o Mg; e ainda os geotermómetros Na-Ca e K-Ca

A oito das treze águas, objecto de estudo neste trabalho, aplica-se o critério de utilização $\beta = 4/3$, usando o geotermómetro Na-K-Ca (Tabela 5.3), o que significa estimarem-se valores de temperaturas de base dos sistemas hidrominerais inferiores a 100 °C. As águas remanescentes, fornecem estimativas de temperaturas próximas desse limiar, três águas a ultrapassarem em apenas 4 - 5 °C o limite imposto, e apenas duas a superarem em 13 e 16 °C os valores da condição de utilização desse critério (Granjal e Longroiva). A negrito expressam-se na Tabela 5.3, os resultados que se devem considerar validados pela estrita observação do critério do β . A impressão que resulta é o destas águas se situarem no ponto de viragem da aplicação deste critério pois as determinações apresentam-se bastante uniformes observando

Tabela 5.3 – Temperaturas (°C) obtidas por aplicação do geotermómetro Na-K-Ca (Fournier e Truesdell, 1973), e das correcções para o CO₂ (Paces, 1975) e para o Mg (Fournier & Potter, 1979). São também fornecidos os valores resultantes da aplicação das equações Na-Ca e K-Ca (Tonani, 1980 *in* Fournier, 1991). Os valores a negrito são os que devem ser considerados com a restrita aplicação do critério β . A explicação sobre o uso do geotermómetros e das correcções estão dadas na Tabela IV.3 do Anexo IV.

Nascente	Na-K-Ca ($\beta=1/3$)	Na-K-Ca ($\beta=4/3$)	Correcção para o CO ₂	Na-K-Ca-Mg ($\beta=1/3$)	Na-K-Ca-Mg ($\beta=4/3$)	Na-Ca	K-Ca
S. Pedro Sul	136	104	63	130	95	532	266
Alcafache	116	84	42	116	84	509	232
Sangemil	138	104	55	138	104	521	266
Manteigas	101	64	52	101	64	453	203
Carvalhal	126	105	80	111	88	608	262
Unhais	116	74	43	116	74	442	221
Longroiva	136	113	74	131	113	604	276
Felgueira	99	69	31	99	69	508	207
Cavaca	126	80	40	126	80	431	233
Granjal	116	116	79	116	116	809	268
Sezures	115	94	40	101	94	596	243
Areola	109	89	49	109	89	593	235
S. Geraldo	97	80	42	93	80	615	218

separadamente os resultados, ora aplicando a condição $\beta = 4/3$ (média das temperaturas estimadas $\pm \sigma = 90 \pm 17$ °C) ou $\beta = 1/3$ (118 ± 14 °C), sendo que, curiosamente, a água do Granjal apresenta a mesma estimativa para ambos os critérios.

Há duas condições que se devem respeitar para aplicação da correcção do CO₂: valores de temperatura na emergência inferiores a 75 °C e pressões de CO₂ superiores a 10⁻⁴ atmosferas. As águas bicarbonatadas em análise verificam a primeira condição, uma vez ser de 60 °C a de temperatura mais elevada, mas aquém (cinco) e além (oito) do limite de aplicabilidade no que respeita à segunda condição, contudo, com valores próximos do limiar referido para a $p\text{CO}_2$ (valores de $p\text{CO}_2$ no Anexo I). A plausibilidade dos valores estimados com esta correcção (Tabela 5.3) é débil, porque diminui de forma acentuada os valores de temperatura estimadas pelo geotermómetro Na-K-Ca, fornecendo valores de temperatura próximas, e nalguns casos inferiores ao da própria temperatura na emergência, como são os casos de S. Pedro do Sul, Alcafache e Felgueira.

Esta correcção aplicar-se-á com mais propriedade a águas de baixa temperatura e com valores de $p\text{CO}_2$ elevados (águas gasocarbónicas) que, dada a sua continuada agressividade no ataque aos minerais existentes no sistema aquífero, mesmo na tramo ascendente dos circuitos, afecta a sua composição química e dificulta o estabelecimento de um equilíbrio água-rocha.

A correcção empírica do magnésio para o geotermómetro Na-K-Ca, foi desenvolvida com base em águas que contêm mais de 1 ppm de Mg²⁺ (Fournier e Potter, 1979), consideradas relativamente ricas em magnésio. As águas estudadas revelam um teor máximo naquele elemento de 0,55 ppm (água de Sezures), pelo que se antecipa correcções nulas ou pouco

substanciais aos valores fornecidos pelo geotermómetro Na-K-Ca. A Tabela 5.3 mostra os valores obtidos para o geotermómetro Na-K-Ca-Mg, verificando-se que apenas foram necessárias um pequeno número de correcções de temperatura, a variarem entre os cerca de 5 e os 15 °C.

A quase desnecessária correcção para o magnésio indicia tratarem-se, na generalidade, de águas que adquiriram aquele elemento em profundidade sem ocorrência de misturas e/ou reequilíbrios posteriores, talvez com a excepção das águas minerais frias, podendo as concentrações em Mg para as águas termais funcionarem como geotermómetro qualitativo e sustentarem as temperaturas encontradas por outros geotermómetros (*v.d.* aplicação do geotermómetro K-Mg).

5.2.3.3 - Geotermómetros Ca/Na e Ca/K

O desdobramento do geotermómetro Na-K-Ca em equações termométricas envolvendo os pares Na-Ca e K-Ca levou Tonani (1980 *in* Fournier, 1991) a desenvolver as equações que se apresentam na Tabela IV.3 do Anexo IV, pois se crê que as razões $\text{Ca}^{0,5}/\text{Na}$ e $\text{Ca}^{0,5}/\text{K}$ possam ser auxiliares na estimativa de temperaturas. Os mais elevados ratios Na/Ca são obtidos para águas provenientes de aquíferos a alta temperatura, o que evidenciaria a solubilidade retrógrada do carbonato de cálcio. As temperaturas resultantes da sua aplicação são dadas na Tabela 5.3.

O geotermómetro Na-Ca apresenta estimativas mais elevadas para as águas que apresentam temperaturas na emergência mais baixas (Areola, S. Geraldo, Sezures e Granjal) contrariando o padrão evidenciado por outras determinações. As estimativas para as outras águas enquadram-se nos valores obtidos por outros geotermómetros. O geotermómetro do mesmo autor tendo em conta a razão K/Ca fornece estimativas de temperaturas sempre acima das duas centenas de graus centígrados, o que o coloca no conjunto dos geotermómetros que apresentam estimativas elevadas.

5.2.3.4 - Outros geotermómetros: geotermómetros envolvendo o Li e os geotermómetros K-Mg

5.2.3.4.1 - Geotermómetros Na/Li e $\text{Mg}^{0,5}/\text{Li}$

Fouillac e Michard (1981), Kharaka e Mariner (1989), Kharaka *et al.* (1985) e Kharaka e Mariner (2005) propõem funções termométricas baseadas nas razões catiónicas Na/Li e $\text{Mg}^{0,5}/\text{Li}$ (Tabela IV.4 do Anexo IV).

A partir da análise estatística aplicada a águas de diversos sistemas geotérmicos Fouillac e Michard (1981) desenvolvem o geotermómetro empírico Na/Li, assente na observação do incremento do Li com a temperatura. Não apresentam qualquer fundamento teórico para o seu funcionamento, crêem ser aplicável para amplo intervalo de temperaturas, salientando a notável conservação da razão de concentrações durante a ascensão dos fluidos desde o aquífero em profundidade até as manifestações superficiais, ao contrário do que se passa com outros

elementos utilizados em termometria, K e SiO₂ por exemplo, envolvidos muitas vezes em processos subsuperficiais de reequilíbrio como o estarem directamente relacionados com a formação de argilas, ou efeitos da alteração da sua concentração por diluição. Contudo, aconselham o seu uso como indicador termométrico complementar a outros geotermómetros.

O geotermómetro Mg-Li (Kharaka *et al.* 1985; Kharaka e Mariner, 1989; Kharaka e Mariner, 2005) foi desenvolvido especificamente para águas de formação sedimentar, com elevada salinidade, advogando a sua utilização mesmo a baixas temperaturas por causa das rápidas reacções de troca do Li e do Mg com minerais argilosos.

A fixação de valores de equilíbrio para a concentração de Mg nas águas parece ser relativamente rápida a baixas temperaturas, representando as funções termométricas que envolvam o magnésio como sendo representativas das condições do último equilíbrio água-rocha, anterior à descarga das águas.

5.2.3.4.2 - Aplicação dos geotermómetros que envolvem o Li

O uso destes geotermómetros está limitado às águas minerais quentes por ausência das concentrações em lítio para as águas minerais frias (Tabela 5.4). Em conjunto, os resultados proporcionados pelos geotermómetros de Li dão valores significativamente mais elevados (quase sempre muito acima dos 150 °C), que os obtidos por outros geotermómetros, e até, algo discordantes entre si, pois se encontram diferenciam até 150 °C na aplicação das diversas funções de temperatura. São assim de pouca homogeneidade e de escassa verosimilhança.

É opinião de D`Amore *et al.* (1987) que, em sistemas de baixa entalpia e especialmente de baixa salinidade, com concentrações de Li inferiores a 1 ppm, este geotermómetro não estar adequadamente calibrado, porque testado em poucos locais.

Por outro lado, o geotermómetro Mg - Li foi derivado para águas provenientes de ambientes perfeitamente distintos das que são aqui analisadas, pelo que estes resultados deverão ser olhados com muita precaução. Kharaka e Mariner (1989) desaconselham a utilização do geotermómetro Mg-Li em nascentes termais naturais devido à possibilidade de enriquecimento em Mg do fluido durante a ascensão, o que não ocorrerá com tanta facilidade no caso de furos de exploração muito profundos. Também, como o Li é normalmente um constituinte menor (embora sempre presente), apresentando-se o Na em concentrações comparativamente muito superiores, pequenas alterações na concentração de Li podem induzir significativas variações na razão Na/Li, originando grandes diferenças nas determinações termométricas. Na subida desde o reservatório, a adsorção de Li em argilas ou outro produto de alteração poderá não ser negligenciável, deixando de ser viável a sua aplicação (Nicholson, 1993).

5.2.3.5 - Os geotermómetros K-Mg

A intervenção directa do Mg numa equação termométrica aparece primeiro por Giggenbach *et al.* (1983) no geotermómetro que tem em conta a razão das concentrações entre o potássio e o magnésio. Posteriormente, Giggenbach (1988) volta a apresentá-lo reafirmando a

Tabela 5.4 – Temperaturas (°C) devolvidas pelas equações termométricas Na-Li; Mg-Li e K-Mg. Os valores a negrito são os que, teoricamente, deverão ser considerados por aplicação do critério $\log(K^2/Mg)$. As equações dos geotermómetros estão dadas na Tabela IV.4 do Anexo IV.

Nascente	Na -Li		Mg-Li	K-Mg		
	Fouillac e Michard (1981)	Kharaka e Mariner (1989; 2005)	Kharaka <i>et al.</i> (1985); Kharaka e Mariner (1989 ; 2005)	Giggenbach (1988)	Fournier (1991) $\log(K^2/Mg) > 1,25$	Fournier (1991) $\log(K^2/Mg) < 1,25$
S. Pedro Sul	217	266	182	120	232	-114
Alcafache	242	285	158	84	133	-82
Sangemil	301	326	182	102	178	-100
Manteigas	151	213	135	84	133	-82
Carvalhal	166	226	175	121	235	-115
Unhais	283	314	155	76	114	-72
Longroiva	176	234	132	91	149	-90
Felgueira	259	297	170	77	116	-74
Cavaca	204	256	145	94	156	-92
Granjal	-	-	-	87	141	-86
Sezures	-	-	-	70	99	-63
Areola	-	-	-	75	111	-71
S. Geraldo	-	-	-	58	74	-43

-- não determinado.

principal vantagem da sua utilização que está no facto daqueles dois elementos serem controlados em águas onde o sódio e o cálcio o não são, o que inviabiliza a utilização realista dos geotermómetros Na-K e Na-K-Ca. Por outro lado, a rapidez com que se processam variações no conteúdo em K e Mg por efeito de variações na temperatura, torna aqueles solutos bastante apropriados para geotermometria (Giggenbach, 1988), o que configura a sua utilização mesmo a baixas temperaturas. Segundo Nicholson (1993), o teor naqueles elementos pode representar condições de equilíbrio atingido pela água em reacções ocorridas na fase final, mais superficial dos circuitos. A expressão do geotermómetro é apresentada na Tabela IV.4 do Anexo IV, e a sua sustentação teórica é a de que corresponderá a um equilíbrio clorite-muscovite-feldspato potássico (Giggenbach 1988):



Outras expressões para o geotermómetro K-Mg são apresentadas por Fournier (1991) e estão dadas na tabela acima referida.

5.2.3.5.1 - Aplicação dos geotermómetros K-Mg

A equação termométrica apresentada por Fournier (1991) fornece estimativas de temperaturas geralmente elevadas, ou absolutamente impossíveis no caso dos valores negativos (Tabela 5.4). Já a equação de Giggenbach (1988), devolve valores de temperatura que, no geral, acompanham os indicadores termométricos da sílica.

5.2.4 - O diagrama Na-K-Mg^{1/2} e os diagramas log-log

Os geotermómetros de solutos correspondem a funções termométricas baseadas em componentes individuais ou razões de concentração (*e.g.* SiO₂, Na/K, etc.). A validade da informação assim obtida fica muitas vezes posta em causa pela discrepância entre os valores de temperatura obtidos, quando aplicados a sistemas hidrotermais de baixa entalpia em que se não pode garantir condições de equilíbrio total entre a água e a rocha, ou porque depois de deixar o reservatório o fluido esteve sujeito a processos que alteraram a sua composição original.

Uma regra de bom senso na avaliação da credibilidade dos resultados obtidos consiste em analisar a possível convergência dos valores obtidos por equações termométricas envolvendo diferentes elementos químicos. Giggenbach (1988) sugere o diagrama Na-K-Mg e Michard e Beaucaire (1993) os diagramas logarítmicos, como forma de avaliação do grau de maturidade dos fluidos, permitindo a selecção das águas adequadas à aplicação de geotermómetros químicos.

5.2.4.1 - O diagrama Na-K-Mg^{1/2}

Os fundamentos da construção dos diagramas triangulares Na/1000-K/100-Mg^{1/2} (Figura 5.9) e a sua aplicação prática a sistemas geotérmicos está descrito em Giggenbach (1988). A curva de "equilíbrio completo" representa águas em equilíbrio total com o sistema mineral albite-fedspato potássico-moscovite-clinocloro-sílica, para as temperaturas indicadas, que resultam da intersecção das isotérmicas t_{kn} e t_{km} obtidas pelos geotermómetros Na-K e K-Mg (Giggenbach, 1988), que partem do lado do triângulo definido pelos vértices onde se inscrevem os elementos envolvidos na equação termométrica e convergem para o vértice oposto.

O limite entre as águas parcialmente equilibradas e as águas imaturas que representam simples processos de dissolução da rocha aquífera é algo arbitrária, e serve apenas como referência mais ou menos grosseira. Essa linha está estabelecida com base no valor de um Índice de Maturidade igual a 2 como o definido por (Giggenbach, 1998):

$$IM = 0.315L_{km} - L_{kn} = 2.0 \quad (5.17)$$

em que:

$$L_{km} = \log \left(\frac{c^2 K^+}{cMg^{2+}} \right) \quad (5.18)$$

e

$$L_{kn} = \log \left(\frac{c K^+}{cNa^+} \right) \quad (5.19)$$

sendo “c” a concentração em mg/kg dos catiões referidos. Águas com valores do índice de maturidade superior a 2 projectam-se acima da linha que separa as águas imaturas das parcialmente equilibradas.

O diagrama ternário apresentado na Figura 5.10, foi modificado por Fournier (1990, *in* Nicholson, 1993) de Giggenbach (1988) para permitir acomodar outras funções termométricas Na-K, como as equações de Fournier (1981) e Truesdell (1976), além da equação de Giggenbach (1988). A principal diferença, relativamente ao diagrama original proposto por Giggenbach, está no rebaixamento da linha de "equilíbrio completo" diminuindo o campo das águas parcialmente equilibradas. A diversificação de resultados introduzida pela representação daquelas outras equações termométricas introduz uma ambiguidade comparável à resultante da existência de diversas equações termométricas baseadas na razão Na/K.

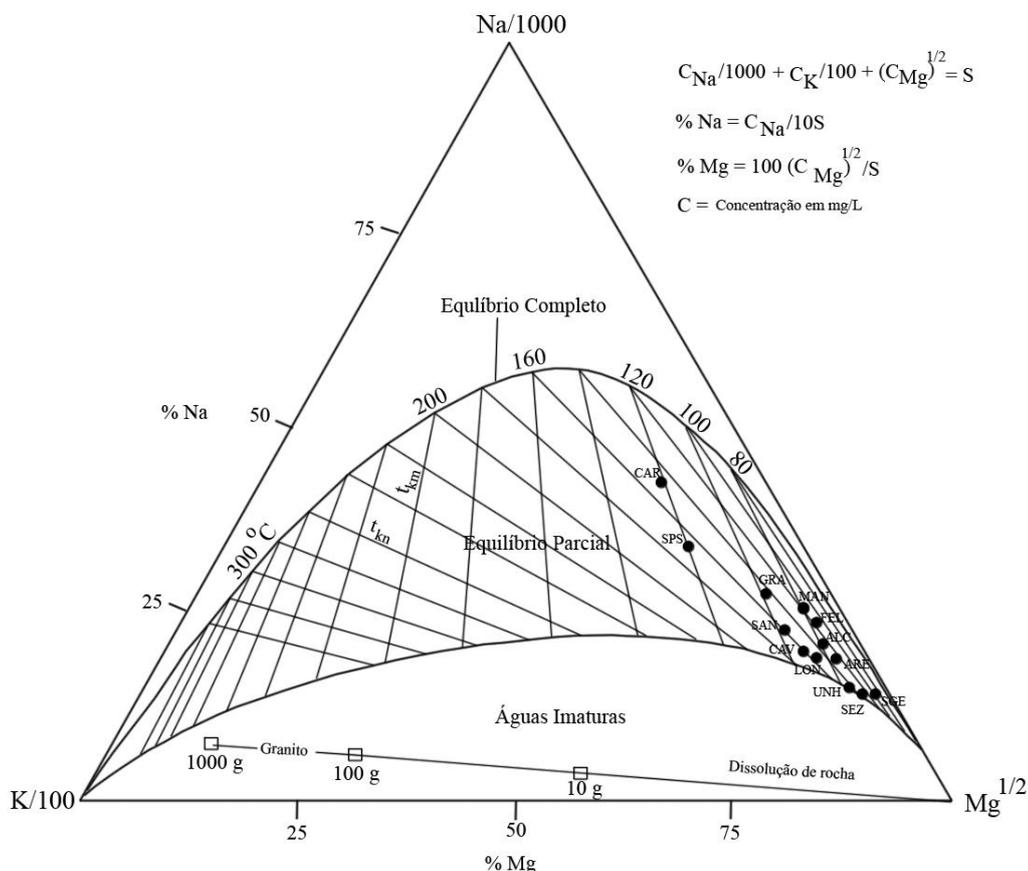


Figura 5.9 – Projecção ternária Na/1000, K/100 e Mg^{1/2} usada para determinação das temperaturas no reservatório e reconhecimento de águas equilibradas adequadas a cálculos geotermométricos. Diagrama original proposto por Giggenbach (1988). As abreviauras utilizadas na designação das águas estão indicadas na Tabela 4.1.

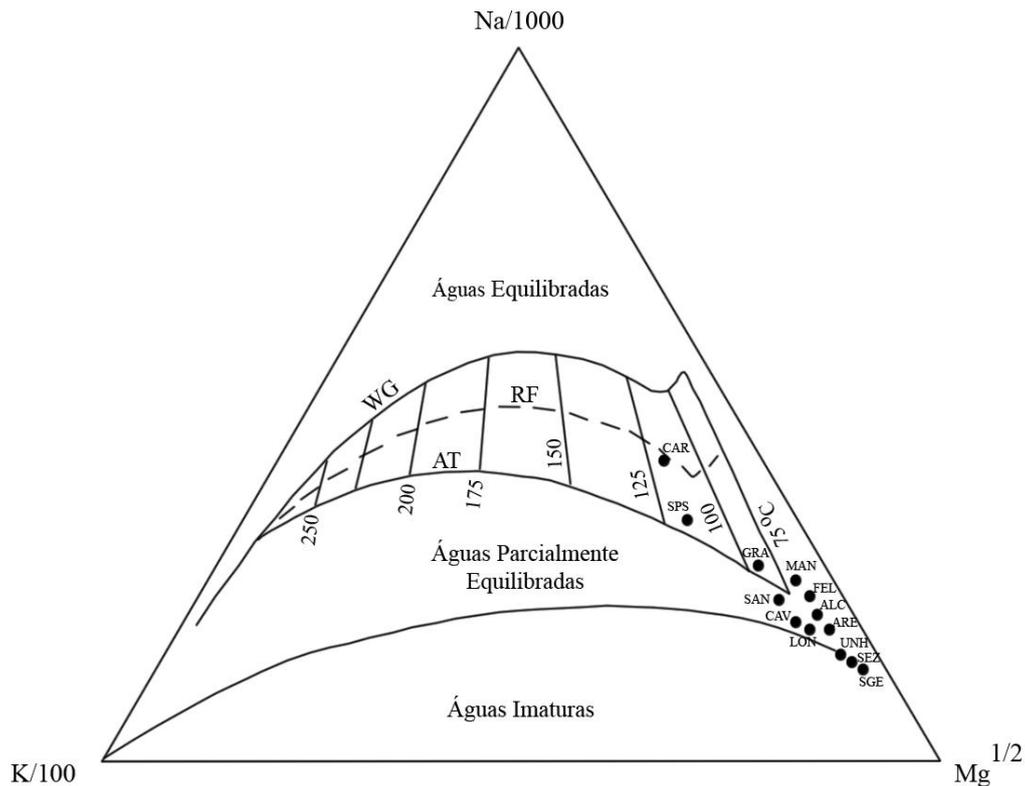


Figura 5.10 – O diagrama triangular Na/1000, K/100, Mg^{1/2} revisto por Fournier (1990, *in* Nicholson, 1993), mostrando a variação da posição da “linha de equilíbrio completo” determinada pelo uso de diferentes equações geotermométricas (WG – Giggenbach, 1988; RF – Fournier, 1979; AT – Truesdell 1976, *in* Fournier 1981).

Na avaliação das condições de equilíbrio água - rocha para o sistema Na-K-Mg através da técnica gráfica desenvolvida por Giggenbach (1988) (Figura 5.9), nenhuma das águas estudadas cai sobre a linha de “equilíbrio completo” definida pelo cruzamento das rectas de igual temperatura para os indicadores termométricos baseados nas relações Na/K e K/Mg (t_{kn} e t_{km}) (ou curva WG no diagrama ternário da Figura 5.10). A projecção das águas coloca-as no campo das águas parcialmente equilibradas, apresentando todas elas índices de maturidade superior a 2, com predominância para uma localização fronteiriça ao sector das águas imaturas, segundo os critérios de equilíbrio derivados das equações termométricas de Giggenbach (1988). Duas águas constituem excepção (Carvalho e S. Pedro do Sul), que se aproximam da linha definida como de “equilíbrio completo” no diagrama de Giggenbach (1988), e caem em cima da referida linha no diagrama modificado por Fournier (1990, *in* Nicholson, 1993) (Figuras 5.9 e 5.10), traduzindo equilíbrios completos à temperatura de cerca de 120 °C, segundo as curvas de equilíbrio completo de Fournier (1981; curva R.F. a tracejado) e Truesdell (1976 *in* Fournier 1981, curva A.T.). Próximas da curva de “equilíbrio completo” A.T., estão ainda as águas do Granjal, Manteigas, Sangemil, Felgueira e Alcafache. S. Geraldo, Sezures e Unhais são as três águas que caem em cima da linha divisória dos campos das águas parcialmente equilibradas e das águas imaturas, como mostrado nas Figuras 5.9 e 5.10. O diagrama ternário Na/400-K/10-Mg^{0.5} (Giggenbach e Corrales, 1992) da Figura 5.11, permi-

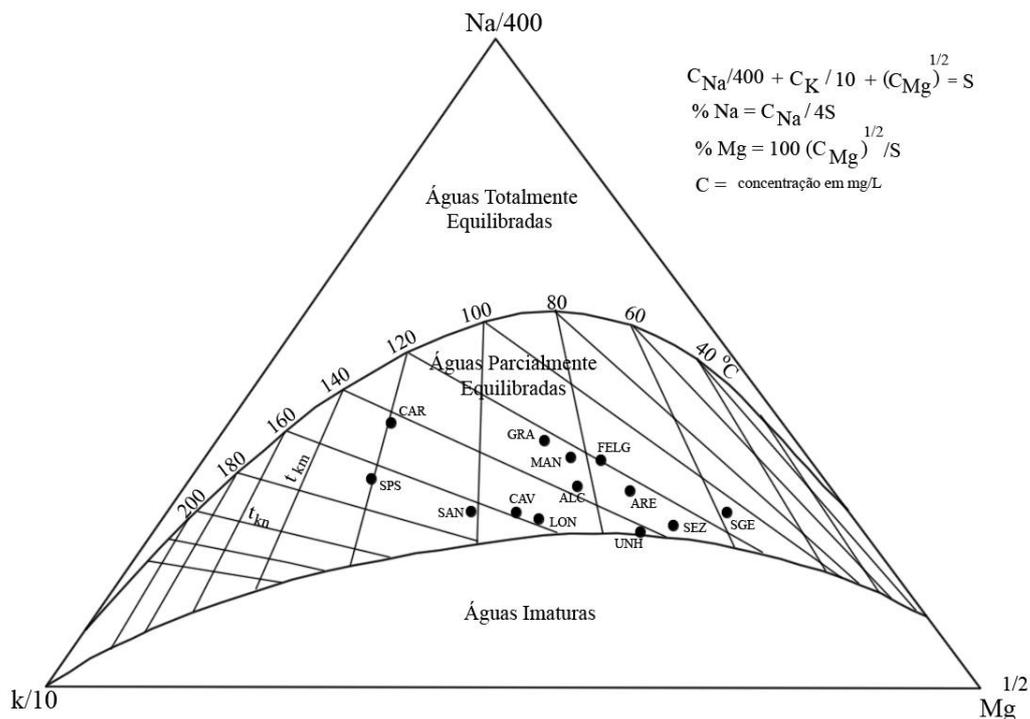


Figura 5.11 – Diagrama triangular Na/400, K/10 e Mg^{1/2} segundo Giggenbach e Corrales (1992).

te acomodar de forma mais clara e precisa as projecções no intervalo de baixas temperaturas, e confirmar que todas as águas se encontram no domínio das águas parcialmente equilibradas segundo as equações termométricas de Giggenbach (1988). Como as águas se projectam abaixo da linha de “equilíbrio completo” as temperaturas dadas pelo geotermómetro K-Mg são inferiores às dadas pelo geotermómetro Na-K. Devido à maior rapidez com que se estabelece o equilíbrio no sistema K-Mg, os valores de t_{km} poderão reflectir as condições termométricas em níveis pouco profundos e, os valores t_{kn} temperaturas de equilíbrio a maiores profundidades (Giggenbach, 1988). Processos adicionais como a diluição por águas imaturas, geralmente com maiores concentrações em Mg, ou mais plausivelmente, reequilíbrios durante o fluxo ascendente da água, causará deslocamentos na posição dos pontos no sentido do vértice do Mg. Poderá ser este o caso das águas frias S. Geraldo e Sezures que são as mais próximas do vértice do Mg e são caracterizadas pelas concentrações mais elevadas em Mg, 3 a 5 ordens de grandeza superiores aos mais baixos teores apresentados pelas águas minerais quentes. O reiterado posicionamento das águas no campo das águas parcialmente equilibradas indica tratar-se de fluidos, susceptíveis de análise termométrica, ainda que, com algumas precauções.

Outra discussão possível sobre as condições de equilíbrio água – rocha para as águas minerais das Beiras pode ser feita com referência ao seu conteúdo em elementos do sistema K-Mg-Ca. A calcite é um mineral frequente nos sistemas geotermiais, e as águas termais estarão em muitas ocasiões próximas da saturação em calcite (Arnorsson *et al.*, 1983). Para Giggenbach (1988) a mais importante reacção que conduz à formação de calcite em sistemas geo-

termais é a conversão de aluminossilicatos cálcicos em calcite por acção de CO₂ provavelmente de origem magmática, de acordo com a reacção (Giggenbach; 1988):



As equações usadas por Giggenbach (1988) para a construção do diagrama da Figura 5.12 são:

$$L_{kc} = \log \left(\frac{c^2 K^+}{cCa^{2+}} \right) \quad (5.21)$$

$$L_{kc} = \log p_{CO_2} + 3.0 \quad (5.22)$$

e L_{km} já definida anteriormente (eq. 5.18).

Este gráfico permite avaliar, para o reservatório, as temperaturas e as pressões parciais do CO₂ de águas termais em equilíbrio com a calcite, com o recurso às concentrações em Na e Ca. Só deve ser utilizado para águas com IM > 2 o que afasta as que reflectem simples processos de dissolução da rocha e que são, conseqüentemente, imaturas.

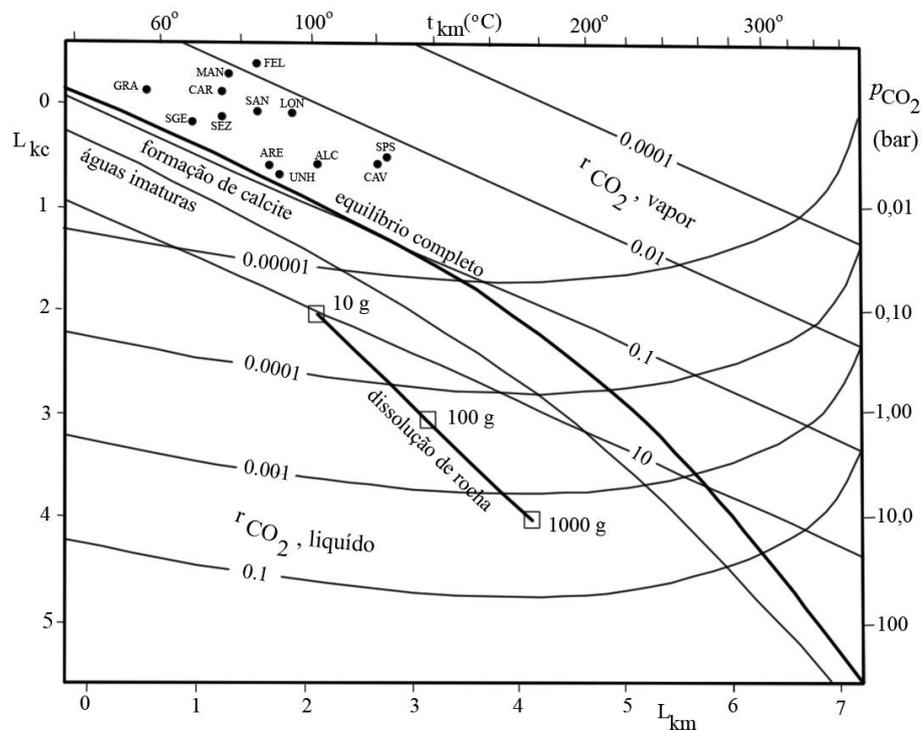


Figura 5.12 – Avaliação gráfica (Giggenbach, 1988) das temperaturas de equilíbrio Na – K e K- Mg, e da pressão parcial de CO₂, usando as concentrações em K, Mg e Ca (em mg/kg) das águas minerais. A linha de dissolução de rocha mostra a evolução de soluções de 10, 100 e 1000 g num kg de água, de uma rocha de composição crustal média.

As águas analisadas projectam-se próximas umas das outras e acima da linha de equilíbrio completo e são caracterizadas por pequenas proporções de CO₂ profundo. Estes valores de pressão de CO₂ serão demasiado baixos para se formar calcite por ataque do CO₂ aos aluminossilicatos cálcicos (Giggenbach, 1988). A interacção destas águas com as rochas de um aquífero de composição granítica, num ambiente deficiente em CO₂, limitando assim o fornecimento em profundidade de ácido carbónico, conduziu à formação de águas com mineralizações relativamente baixas.

5.2.4.2 - Os diagramas log-log

Michard e Beaucaire (1993), preconizam, como forma de analisar o estado de maior ou menor afastamento das águas relativamente ao equilíbrio com minerais, a construção de diagramas que resultem da representação dos logaritmos da concentração ou da razão de concentrações dos elementos químicos usados nas funções termométricas (*e.g.* log SiO₂, log (Na/K), log (Ca /K²) ou log (Mg /K²). Estes diagramas envolvem constituintes que se sabe responderem com rapidez diferenciada a variações de temperatura do sistema. Para Giggenbach (1988), o sódio é o elemento que mais raramente está em equilíbrio com os minerais que o controlam, sendo a sílica e os catiões potássio e magnésio os que atingem mais facilmente concentrações de equilíbrio.

As Figuras 5.13, 5.14 e 5.15, reportam-se aos diagramas log (Na/K) - log (SiO₂), log (Na/K) - log (Ca/K²) e log (Na/K) - log (Mg/K²), respectivamente, construídos com base nas funções termométricas indicadas por Michard e Beaucaire (1993), e usadas no estudo de águas termais alcalinas emergindo de granitos do Norte de Espanha (Galiza). Da utilização desses diagramas deduzem para o Na, K, Ca e SiO₂ um estado global de equilíbrio indicado pela proximidade da posição das águas relativamente às rectas de concordância termométrica. Idêntica conclusão tirámos para as águas analisadas neste trabalho (gráficos das Figuras 5.13 e 5.14), realçando nós que o uso de outras combinações termométricas baseadas nos geotermómetros aquosos, permite obter resultados idênticos.

Para o diagrama log (Na/K) - log (Mg/K²) (Figura 5.15) aqueles autores estabelecem duas possíveis linhas de equilíbrio completo correspondendo a outras tantas associações mineralógicas em equilíbrio para uma mesma temperatura (Michard e Beaucaire, 1993):

- uma associação com quartzo (ou calcedónia), microclina (adulária) albite (ou analcime), clorite, laumontite e prenite - rectas de equilíbrio definidas com os dados de Michard (1983) ou de Giggenbach (1988) e designada por “mlp”;

- outra associação com quartzo (ou calcedónia), moscovite, microclina (adulária) albite (ou analcime), clorite e laumontite - recta de equilíbrio definida com os dados de Michard e Beaucaire (1993), designada por “μml”.

Qualquer das associações referidas, conduzem às mesmas relações de Na/K e Ca/K² e a razões distintas de Mg/K². A passagem de uma a outra das associações mineralógicas pode ficar a dever-se à natureza do granito, mais alcalino no caso da associação com moscovite, monzonítico na associação com a prenite, quer seja a uma diferença do grau de avanço da reacção, tendo os sistemas em equilíbrio final com a associação “mlp” passado por um equilí-

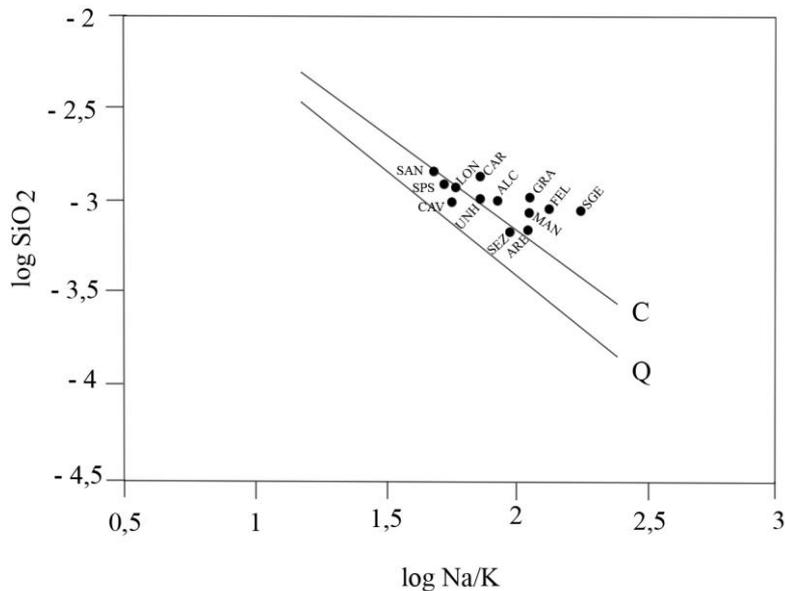


Figura 5.13 – Relação entre $\log (H_4SiO_4)$ e $\log (Na/K)$ para as águas sulfúreas estudadas. Q= equilíbrio quartzo-adulária-albite; C= equilíbrio calcedónia-adulária-albite. As rectas de concordância têm por equação $\log H_4SiO_4 = -1,11 + \log (Na/K) - 1,20$, para o equilíbrio com o quartzo, e $\log H_4SiO_4 = -1,03 + \log (Na/K) - 1,12$, para o equilíbrio com a calcedónia. Correspondem à combinação das equações termométricas: $\log (Na/K) = 1170/T - 1,42$ (Michard, 1990) e $\log H_4SiO_4 = -1306/T + 0,38$ (quartzo; Truesdell, 1975, *in* Michard e Beaucaire, 1993), ou $\log H_4SiO_4 = -1210/T + 0,35$ (calcedónia; Helgeson *et al.*, 1978), com T sendo a temperatura absoluta e as concentrações dos elementos dadas em mol/L. As abreviaturas utilizadas na designação das águas estão indicadas na Tabela 4.1.

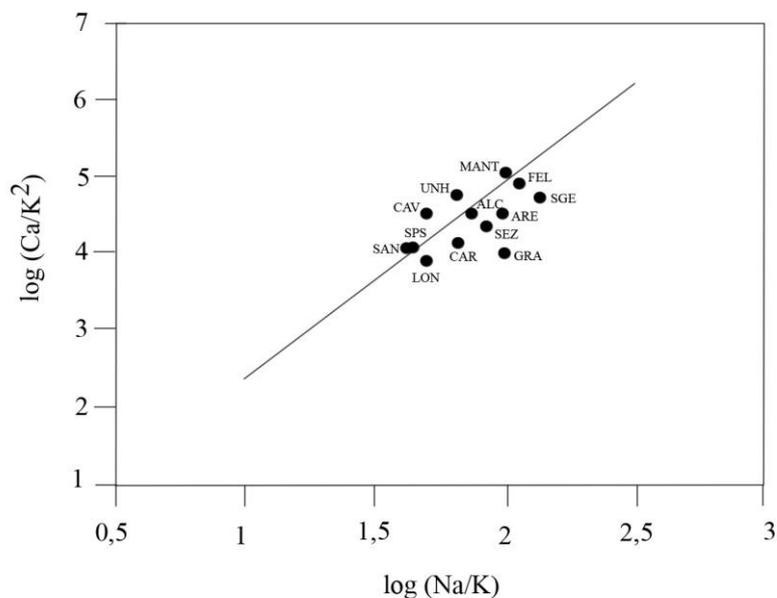


Figura 5.14 – Correspondência entre $\log (Ca/K^2)$ e $\log (Na/K)$ para as águas sulfúreas estudadas. A recta de equilíbrio corresponde à associação laumontite-adulária-albite-quartzo e tem por equação $\log (Ca/K^2) = 2,59 \log (Na/K) - 0,26$, obtida pela conjugação da relação empírica $\log (Ca/K^2) = 3030/T - 3,94$ (Michard e Beaucaire, 1993) e da relação termométrica de Fournier e Truesdell (1973): $\log (Na/K) + 4/3 \log (Ca^{1/2}/K) = 1647/T - 2,24$, sendo T a temperatura absoluta e as concentrações dos elementos Na, K, e Ca dados em mol/L.

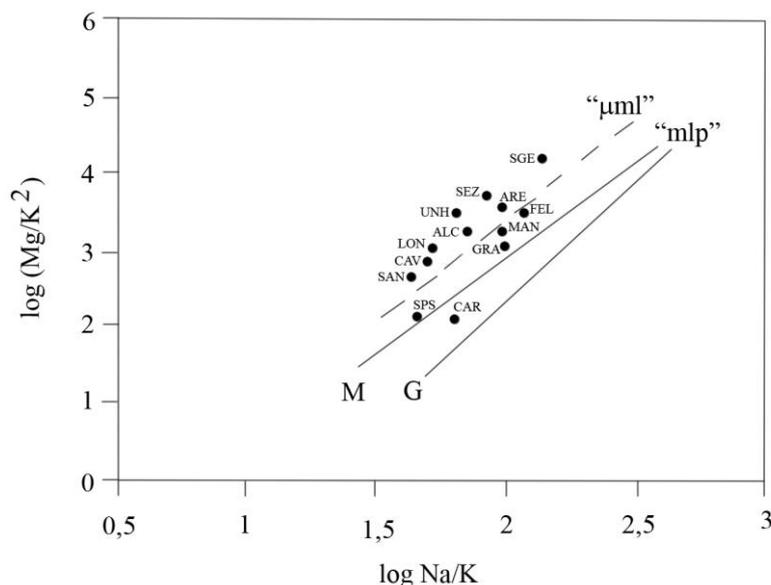


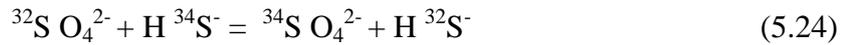
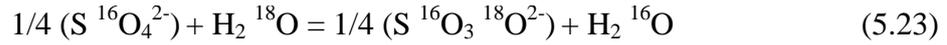
Figura 5.15 – Relação entre $\log (\text{Mg}/\text{K}^2)$ e $\log (\text{Na}/\text{K})$ para as águas sulfúreas estudadas. As rectas (M) e (G) correspondentes ao equilíbrio “mlp” têm por equações: $\log (\text{Mg}/\text{K}^2) = 2,56 \log (\text{Na}/\text{K}) - 2,20$ e $\log (\text{Mg}/\text{K}^2) = 3,17 \log (\text{Na}/\text{K}) - 4,04$, respectivamente. A equação $\log (\text{Mg}/\text{K}^2) = 2,7 \log (\text{Na}/\text{K}) - 2$ corresponde à associação de equilíbrio “ μml ”.

brio parcial com a associação “ μml ” (Michard e Beaucaire, 1993). Nesta óptica, as águas analisadas distribuindo-se maioritariamente nas proximidades da recta de equilíbrio que corresponde à associação mineralógica que inclui a moscovite poderão corresponder a águas parcialmente equilibradas, destacando-se deste conjunto, as águas de S. Pedro do Sul e Carvalhal que se encontram mais próximas da recta de equilíbrio “mlp”.

Para qualquer dos diagramas apresentados, constata-se que os pontos representativos das águas minerais estudadas se localizam em cima, ou na vizinhança, das rectas de equilíbrio definidas por conjugação de duas equações termométricas, que traduzem a verificação simultânea de equilíbrio a uma dada temperatura entre minerais e as soluções, o que pode ser interpretado como tratando-se de águas próximas ou globalmente em equilíbrio com os elementos Si, Ca, K, Na e Mg.

5.3 - Geotermometria isotópica: princípios gerais

Os geotermómetros isotópicos, tal como os geotermómetros químicos, baseiam-se na forte dependência da constante de equilíbrio de reacções termodinâmicas com a temperatura. A repartição dos isótopos de um elemento entre fases ou espécies químicas, em processos de equilíbrio isotópico como o estabelecido, por exemplo, pelas reacções de troca isotópica seguintes:



podem ter como expressões das constantes de equilíbrio os respectivos factores de fraccionamento α definidos por:

$$\alpha^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})\text{SO}_4^{2-}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})\text{H}_2\text{O}} \quad (5.25)$$

$$\alpha^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-} - \text{HS}^-} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})\text{SO}_4^{2-}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})\text{HS}^-} \quad (5.26)$$

Os factores de fraccionamento teóricos ou experimentais revelam uma relação com a temperatura absoluta T ($^{\circ}\text{K}$) segundo a expressão polinomial geral:

$$10^3 \ln \alpha = A + BT^{-1} + CT^{-2} \quad (5.27)$$

Deste tipo de expressão ou da sua representação gráfica, pode derivar-se a temperatura a partir do valor de fraccionamento isotópico entre duas quaisquer fases. Se assumirmos que essas fases alcançaram equilíbrio isotópico completo à temperatura mais elevada do circuito hidromineral e afastarmos qualquer possibilidade de redistribuição isotópica em tempo subsequente, a temperatura estimada reflectirá com fidelidade as condições termométricas existentes em profundidade no aquífero mineral.

As variações com a temperatura dos factores de fraccionamento em equilíbrio isotópico, para as reacções de troca isotópica anteriormente referidas e que utilizámos neste trabalho como escalas de temperatura, estão apresentadas nas Figuras 5.16 e 5.17. As respectivas equações termométricas constam da Tabela IV.5 no Anexo IV.

5.3.1 - Geotermómetros isotópicos do oxigénio (no sistema $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$)

A reacção de troca isotópica (5.23) está na base de um dos geotermómetros isotópicos mais amplamente utilizados, porque, de resposta mais fiável à estimativa da temperatura no reservatório. Isto resulta do facto de ser uma reacção que se processa a uma velocidade suficientemente rápida para permitir o equilíbrio isotópico em muitos reservatórios geotérmicos e, assaz lenta, para quando da subida, não perder memória da temperatura registada em profundidade (Truesdell e Hulston, 1980).

Os factores de fraccionamento para a troca dos isótopos ^{18}O e ^{16}O entre os pares de compostos SO_4^{2-} (ou HSO_4^-) e a H_2O , foram determinados experimentalmente a várias temperaturas por Lloyd (1968), Mizutani e Rafter (1969), reiterado por Mizutani (1972). Os valores de α encontrados ajustam-se às expressões polinomiais apresentadas no Tabela IV.5 do Ane

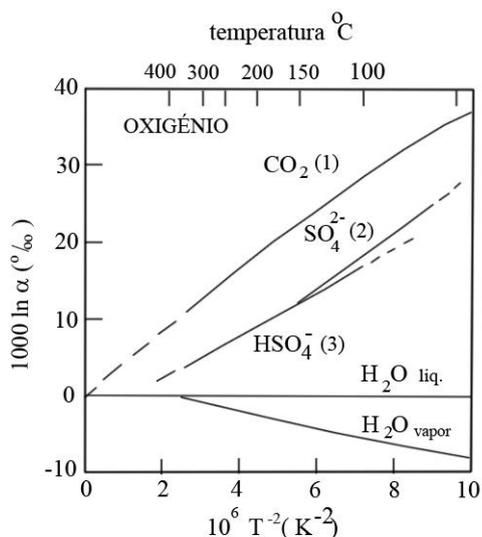


Figura 5.16 – Factores de fraccionamento *versus* temperatura, para a distribuição em equilíbrio de isótopos de oxigênio entre as fases CO_2 , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2O (l) e H_2O (g). Os dados são de: (1) Bottinga 1968 e Bottinga e Craig (1968); (2) Lloyd (1968) e (3) Mizutani e Rafter (1969) e Mizutani (1971). Modificado de Truesdell e Hulston (1980).

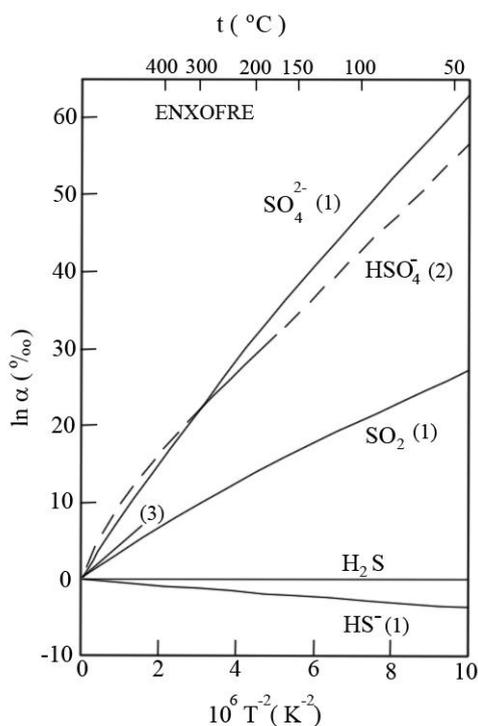


Figura 5.17 – Fraccionamento em equilíbrio de isótopos de enxofre entre SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_2 , H_2S e HS^- . Os dados são de: (1) Sakai (1957); (2) Robinson (1973) e (3) Thode *et al.* (1971). Modificado de Truesdell e Hulston (1980).

xo IV, sendo praticamente coincidentes para temperaturas da ordem dos 200 °C e mostrando uma muito razoável concordância (diferença de ± 10 °C) para um amplo intervalo de temperaturas (0 – 300 °C), como se observa pela Figura 5.16.

A importância da velocidade das reacções de troca isotópica foi desde logo reconhecida como fundamental para estabelecer a viabilidade prática da sua utilização termométrica no estudo de soluções hidrotermais. Realizando experiências com soluções a várias temperaturas e pH, os resultados de Lloyd (1968) possibilitaram avaliar a dependência entre aqueles parâmetros e os tempos de semi-vida da reacção de troca isotópica, sugerindo a equação (Truesdell e Hulston, 1980):

$$\log t_{1/2} = \frac{2500}{T} + b \quad (5.28)$$

onde $t_{1/2}$ é o tempo da semi-vida da reacção de troca isotópica, T a temperatura absoluta e b é 0,28 a um pH de 9; -1,17 a um pH de 7 e -2,07 para um pH de 3.8. Fica demonstrado, como os tempos de semi-vida da reacção diminuem rapidamente com o aumento da temperatura e a acidez da solução.

De acordo com cálculos de Panichi e Gonfiantini (1978) assumindo um pH de 7 (valor geralmente considerado próximo do apresentado, em profundidade, por fluidos geotermiais), assumindo uma reacção de primeira ordem, a troca isotópica entre o oxigénio do sulfato dissolvido e o da água atingirá 99,9% do equilíbrio isotópico em 2 anos a 300 °C, 18 anos a 200 °C e demorará cerca de 500 anos em soluções com temperaturas de 100 °C.

Variação da composição isotópica dos sulfatos ou da água na subida para a superfície, por efeito de contaminação com fluidos de outras origens ou por adição de sulfato de origem supergénica, a ocorrerem, deverão ser passíveis de avaliação e introduzidas as necessárias correcções por forma a cumprirem-se os requisitos para o uso destas escalas termométricas.

5.3.2 - Geotermómetros isotópicos do enxofre (no sistema SO_4^{-2} - HS^- , H_2S)

O fraccionamento isotópico do enxofre contido em espécies oxidadas e reduzidas coexistindo num sistema, foi pesquisado como possível indicador isotópico de temperatura (*v.d.*, por exemplo, a reacção expressa na equação 5.24). Cálculos teóricos do factor de fraccionamento isotópico do enxofre entre o sulfato e o sulfidrato (ou sulfídrico) foram realizados por Sakai (1968) e determinações experimentais do fraccionamento entre o hidrogenosulfato e o sulfídrico foram empreendidas por Robinson (1973). As escalas termométricas obtidas por aqueles autores estão representadas na Figura 5.19 e as respectivas equações estão dadas na Tabela IV.5 do Anexo IV.

A cinética das reacções de troca isotópica que servem de base a este geotermómetro é mais lenta que a do geotermómetro isotópico do oxigénio, tornando-o de uso mais limitado como indicador termométrico. Globalmente, esta é porventura a principal condicionante do uso destes geotermómetros isotópicos comparativamente aos geotermómetros químicos. Estes últimos, baseados em reacções de solubilidade e de troca iónica exigem tempos de equilíbrio significativamente inferiores. Em Nicholson (1993) são dados os tempos de meia vida ($t_{1/2}$) a 250 °C para as reacções que servem de base a geotermómetros isotópicos e químicos. A título de exemplo e para comparação, extraímos os valores de: 1 a 100 horas, 4 meses, 1 ano e supe-

rior a 1000 anos para os geotermómetros da sílica, Na/K (e Na/K/Ca), $\Delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-} - H_2O) e $\Delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-} - H_2S), respectivamente. Note-se que estes tempos crescem exponencialmente para temperaturas de equilíbrio inferiores.

5.3.3 - Aplicação às águas minerais

A Tabela 5.5 fornece os valores dos factores de fraccionamento isotópico ($1000\ln\alpha$) entre o oxigénio do sulfato e o da água, e o enxofre do sulfato e do sulfidrato, calculados a partir das análises isotópicas realizadas (Tabela 4.1), incluindo também a estimativa das temperaturas isotópicas segundo as escalas termométricas às quais já se fez referência.

Amplio intervalo de valores de temperatura (92 a 543 °C) são encontrados com o geotermómetro $\Delta^{34}\text{S}$ (SO_4 -HS) e, pela sua magnitude, algumas temperaturas estimadas são irrealistas, significando indubitavelmente um fraccionamento em não equilíbrio para essas águas. Não há lugar à validação de nenhuma das estimativas efectuadas, desde logo, pelos constrangimentos impostos pela lentidão das reacções de troca isotópica envolvidas, não sendo de supor que estes sistemas hidrominerais de temperaturas moderadas suportem os tempos de residência, inexoravelmente longos, necessários para que se possam considerar os fraccionamentos encontrados como aproximações a valores de equilíbrio isotópico, às respectivas temperaturas. Por outro lado, a discriminação isotópica que os valores $\delta^{34}\text{S}$ revelam, são compatíveis com mecanismos de redução bioquímica do sulfato no aquífero, sendo este processo responsável por fraccionamentos controlados cineticamente, sugerindo uma inadequação da utilização desta escala termométrica para estas ocorrências hidrominerais.

Tabela 5.5 – Factores de fraccionamento isotópico observados e temperaturas (°C) de equilíbrio baseadas nas escalas termométricas $\Delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}; \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O})$ e $\Delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4\text{-HS}; \text{SO}_4\text{-H}_2\text{S};)$, cujas equações estão dadas na tabela IV.5 do Anexo IV.

Nascente	$1000\ln\alpha_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}}$	Lloyd (1968)	Mizutani e Rafter (1969) ; Mizutani (1972)	$1000\ln\alpha_{\text{SO}_4\text{-HS}}$	Sakai, (1968)	Robinson (1973)	Ohmoto e Rye (1979)
S. Pedro Sul	20,4	80	70	27,9	244	212	217
Alcáface	8,4	208	206	22,8	301	282	286
Sangemil	18,7	93	82	40,2	150	114	119
Manteigas	-	-	-	17,8	372	392	395
Carvalhal	-	-	-	24,8	277	251	256
Unhais	21,3	75	64	42,5	137	101	106
Longroiva	-	-	-	32,3	205	168	174
Felgueira	15,9	116	107	31,7	210	174	179
Cavaca	18,3	96	86	44,4	126	92	97
Granjal	13,6	138	130	13,9	447	543	540
Sezures	-	-	-	-	-	-	-
Areola	-	-	-	14,1	444	533	532
S.Geraldo	-	-	-	26,5	237	228	234

-- Não determinado.

As determinações de $\delta^{18}\text{O}$ feita a uma população mais restrita, como informação complementar às determinações isotópicas do enxofre em sulfatos, permite também a análise dos pares de valores $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) e $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) numa perspectiva termométrica.

Por outro lado, este geotermómetro isotópico do oxigénio exige, para garantir equilíbrio isotópico, tempos de residência das águas muito possivelmente compatíveis com os que encontraríamos para as águas dos sistemas estudados. Mas também aqui, a redução bacteriologicamente mediada dos sulfatos influencia a composição isotópica do oxigénio do sulfato original, pondo em causa a interpretação dos dados em termos de temperatura de equilíbrio isotópico. Felizmente, como refere Sakai (1977), estes sulfatos têm razões isotópicas do enxofre e do oxigénio característicos que permite afastá-los deste tipo de análise. Outra questão central prende-se com o facto de não ser possível determinar em que etapa temporal do circuito da água ocorre a redução dos sulfatos, e se o tempo decorrido desde a redução (que deverá acontecer em diversas etapas), e a subida das águas para a superfície é suficientemente longo para que se possa estabelecer um equilíbrio isotópico, entre o oxigénio do sulfato e o da água, à temperatura do reservatório. Para o grupo de águas analisadas (Tabela 5.5) constata-se que algumas das temperaturas encontradas são mais realistas que as obtidas com as equações termométricas baseadas nos isótopos de enxofre. Não é possível discernir se se trata de uma tendência para o equilíbrio isotópico, ou apenas uma ocorrência fortuita, a obtenção de alguns valores de temperatura que consideramos mais plausíveis de ocorrer no reservatório.

5.4 - Conclusão: temperatura de base das águas minerais e estado de equilíbrio água - rocha

O conhecimento da temperatura máxima alcançada pela água no circuito hidromineral tem interesse para a avaliação do potencial geotérmico destes fluidos e na consideração teórica de certos aspectos hidrogeoquímicos.

É um interessante exercício teórico seleccionar de entre as temperaturas estimadas pelos vários geotermómetros, as que, com maior probabilidade, corresponderão aos valores da temperatura máxima das águas nos respectivos circuitos hidrominerais.

Descartando o uso dos geotermómetros isotópicos, temos que, do conjunto dos geotermómetros químicos podem ser evidenciados dois grupos: os que indicam valores de temperatura inferiores a 150 °C e os que fornecem temperaturas consideravelmente superiores. Estes últimos são os geotermómetros que envolvem o Li (Na/Li e Mg/Li) e o Ca (Na/Ca e K/Ca) que não mostram qualquer convergência entre os valores que fornecem. Assim, consideramos irrealistas as elevadas temperaturas por eles indicadas. Resta o grupo de geotermómetros que proporcionam valores de temperaturas mais conservativas e que são geralmente indicados como produzindo resultados mais aceitáveis para sistemas de baixa temperatura (Fournier 1981): SiO_2 (quartzo ou calcedónia), Na-K-Ca-(Mg) a que nós acrescentaríamos o K-Mg e alguns calibrados do geotermómetro Na-K.

A média dos 4 tipos de geotermómetros independentes, mais convergentes entre si, está indicada na Tabela 5.6, e consideramos aqueles valores como plausíveis para as temperaturas, no reservatório, dos sistemas hidrominerais. Naquele cálculo utilizaram-se os geoter-

Tabela 5.6 – Estimativa da temperatura (°C) no reservatório para as águas termominerais estudadas.

Nascente	Temperatura na emergência (°C)	Temperatura média de 4 tipos de geotermómetros e desvio padrão (°C)	Temperatura mais provável no reservatório (°C)
S. Pedro Sul	65,5	124 ± 5	125
Alcáface	50,4	82 ± 3	80
Sangemil	49,1	102 ± 2	100
Manteigas	46,2	74 ± 8	75
Carvalhal	42,4	117 ± 6	120
Unhais	37,5	76 ± 2	75
Longroiva	36	96 ± 11	90
Felgueira	35,5	71 ± 5	75
Cavaca	30	87 ± 8	80
Granjal	18,3	87 ± 22	?
Sezures	18	74 ± 14	?
Areola	17,7	75 ± 12	?
S. Geraldo	17,5	71 ± 9	?

mómetros da sílica, com os calibrados da calcedónia de Fournier (1981; 1991) ou de Arnórsson (1983), mais raramente o geotermómetro de quartzo de Fournier (1981; 1991); os geotermómetros Na-K com as equações termométricas de Truesdell (1976 *in* Fournier, 1981), Tonani (1980 *in* Fournier 1991), Arnórsson (1983); Nieva e Nieva (1987 *in* Fournier, 1991); Na-K-Ca-Mg (Fournier e Truesdell, 1973), e K-Mg (Giggenbach, 1988). Refira-se que estes geotermómetros observam as restrições de temperatura que os seus autores impõem e permitem, no geral, uma muito boa convergência entre os valores das temperaturas obtidas para as águas termais, e uma mais fraca convergência para as águas minerais frias, como se pode observar pelos valores do desvio padrão (Tabela 5.6). Numa estimativa mais robusta, tendo em conta as análises gráficas que os diagramas log-log e Na-K-Mg^{1/2} permitem, apontaríamos como as mais prováveis temperaturas no reservatório, os valores indicados a negrito na Tabela 5.6. São valores determinados por equilíbrios envolvendo os elementos em solução (Na, K, Ca, Mg, SiO₂) e diversos minerais silicatados (albite, microclina, moscovite, clorite e variedades polimórficas de sílica), ubíquos nos sistemas hidrominerais estudados.

É interessante observar que às maiores temperaturas estimadas para o reservatório correspondem as nascentes de S. Pedro do Sul e do Carvalhal, com uma temperatura da ordem dos 120 °C, e associadas à falha Verin - Chaves - S. Pedro do Sul - Penacova. Já as águas associadas à falha Vilariça - Unhais terão, teoricamente, temperaturas no reservatório que não ultrapassarão os cerca de 75 a 90 °C. Por seu turno, as nascentes associadas ao vale de fratura do Dão terão temperaturas em profundidade que oscilarão entre os 80 a 100 °C.

Privilegiamos assim, estimativas de temperaturas em profundidade mais conservativas, considerando estas águas como recursos de baixa entalpia (temperaturas consideravelmente inferiores a 150 °C) do ponto de vista do seu potencial térmico. Como tal, seguem fundamen-

talmente a tradicional utilização balneoterápica suportando alguns pólos uma significativa indústria de termalismo nas áreas onde se inserem as emergências naturais.

5.5 - Modelo de mistura sílica – entalpia

Já anteriormente advogamos a improvável modificação destas águas durante a subida desde o reservatório profundo até à superfície. Dos possíveis mecanismos de alteração consta o processo de mistura entre águas de diferentes origens, no caso em apreço, poderem as águas sulfúreas emergentes terem-se originado por hibridação, ou seja, corresponderem à mistura entre uma água mais mineralizada e a maior temperatura em profundidade, com águas pouco mineralizadas e frias, de aquíferos superficiais ou de profundidade intermédia. São vários os factos que refutam a possibilidade da existência de mistura significativa entre aqueles dois tipos de água, outra que, a já referida ligeira contaminação resultante da fragilidade de algumas captações quando submetidas a regimes de exploração algo intensos e o de nascentes em condições hidráulicas favoráveis a essa mistura, e que apenas ocorrem no tramo superior do circuito hidromineral, onde circulam águas infiltradas subsuperficialmente.

Como anteriormente referido, autores europeus não defendem a hibridação na génese das águas sulfúreas alcalinas de granitos, referindo mesmo que casos de mistura naquela tipologia de águas são incomuns (Michard, 1990).

As concentrações muito baixas em Mg, em particular para as águas termais, que chegam a ser uma a duas ordens de grandeza inferiores às observadas nas águas de aquíferos superficiais, constitui outro indício indicativo da não ocorrência de mistura. Os valores relativamente mais elevados em magnésio que as águas minerais frias ostentam, podem ficar a dever-se a reacção com as rochas encaixantes, já que, a passagem de um ambiente de mais elevada temperatura para outro a temperatura inferior resultaria de uma subida mais lenta do fluido, logo, mais propicia à ocorrência de modificações secundárias da composição química das águas, podendo ocorrer a incorporação rápida e significativa de magnésio, tal como refere Fournier (1991), afastando a hipótese de mistura significativa com águas superficiais, o que também é corroborado pelo reduzido caudal das nascentes minerais frias, a que acresce a correlação negativa significativa entre a temperatura das águas na emergência e o conteúdo em magnésio ($r = -0,642$; $\alpha = 0,05$; $n = 13$).

A ausência ou apenas um pequeníssimo conteúdo no isótopo radioactivo de trítio para o conjunto das águas em que este isótopo foi investigado, e que incluiu a água mineral fria do Granjal (Tabela 4.1), são factos que descartam as possibilidades de mistura, com águas de idade inferior a cerca de 50 anos, ou seja, com águas modernas.

A constância da composição físico-química das águas termais para intervalos de tempo significativos, de séculos ou mesmo milénios, a existência no mesmo pólo termal de nascentes com vários caudais de descarga e diferentes temperaturas na emergência, mas com composições similares, como são os casos das nascentes do Carvalhal e da Felgueira, são reveladores da ocorrência de arrefecimento por condução e da não hibridação com águas superficiais ou de aquíferos intermédios. A existência de furos com alguma profundidade, revela-nos águas sem qualquer tipo de modificação nas últimas centenas de metros do ramo

ascendente do circuito hidrotermal, antes de alcançarem a superfície, sendo paradigmático o caso do furo termal de S. Pedro do Sul com cerca de 500 metros de profundidade. A ausência generalizada de oxigénio dissolvido nas águas sulfúreas também corrobora a ausência de mistura com águas de ambientes superficiais oxigenados.

Ainda assim, decidimos aplicar às águas em estudo um dos modelos mais usados para detecção de possível mistura entre águas minerais quentes e não minerais frias, que é o modelo gráfico da composição em SiO_2 *versus* a entalpia dos fluidos que se misturam, desenvolvido por Truesdell e Fournier (1977). Neste modelo, como ilustrado na Figura 5.18, e na situação de não ocorrer perda de vapor antes da mistura, é desenhada uma linha recta entre o ponto que representa a água fria não mineralizada e a água mineral em estudo, que, hipoteticamente, poderá corresponder a uma água morna resultante da mistura. O prolongamento dessa linha até à intersecção da curva de solubilidade do quartzo dá-nos o ponto cujas coordenadas representam o conteúdo em sílica e a entalpia da água quente de profundidade. O uso da entalpia em vez da temperatura deve-se ao facto do conteúdo calorífero combinado das duas águas ser conservado na mistura, ao passo que com a temperatura isso não sucede. A conversão entre temperatura e entalpia da água é obtida através de tabelas de vapor. Assume-se também que não ocorre precipitação de sílica antes ou após a mistura, e que o quartzo controla a solubilidade da sílica na água quente.

Como se pode ver na Figura 5.18, do ponto de coordenadas, entalpia igual a 63 kJ/kg, (correspondente a uma temperatura de 15 °C) e SiO_2 igual a 15 mg/L; tomado como representativo da hipotética água fria não mineralizada, parte um feixe de rectas representando a união entre aquele ponto e o correspondente a cada uma das águas minerais investigadas. Genericamente, a inclinação dessas possíveis rectas de mistura, vai sendo maior à medida que a temperatura na emergência das águas diminui, impossibilitando a maior parte das rectas de intersectar a curva de solubilidade do quartzo. Esta disposição das rectas indica claramente um arrefecimento por condução, sem perda de sílica, da água que ascende, não sendo aplicável o modelo de mistura. Nos casos em que ocorre a intersecção com a curva de solubilidade do quartzo (ou da calcedónia) é difícil validar os resultados obtidos, caso se entendesse aplicar o modelo de mistura. Desde logo, pelo facto de, geralmente, se obter para as águas minerais menos quentes, entalpias mais elevadas do termo mais quente na mistura, e da progressivamente maior participação da água fria na hipotética mistura.

Os valores de temperatura estimados, para a componente mais quente da hipotética mistura, variam entre os cerca de 175 °C para S. Pedro do Sul e os 270 °C para Unhais e Felgueira, como se obtém pela intersecção das rectas de mistura com a curva de solubilidade do quartzo. São valores que não mostram correspondência com os diversos cálculos termométricos efectuados e só ocorrendo em ambientes geológicos específicos, como os associados a vulcanismo activo.

A diminuição em cerca de 50 °C dessa temperatura considerando-se a calcedónia como o mineral que controla a solubilidade da sílica na componente correspondente à água quente, faz diminuir, no caso de S. Pedro do Sul, para os cerca de 125 °C a temperatura da hipotética água original, sendo este valor mais plausível e em linha com o da geotermometria, mas então, a mistura não teria ocorrido. Também as percentagens da água fria na mistura

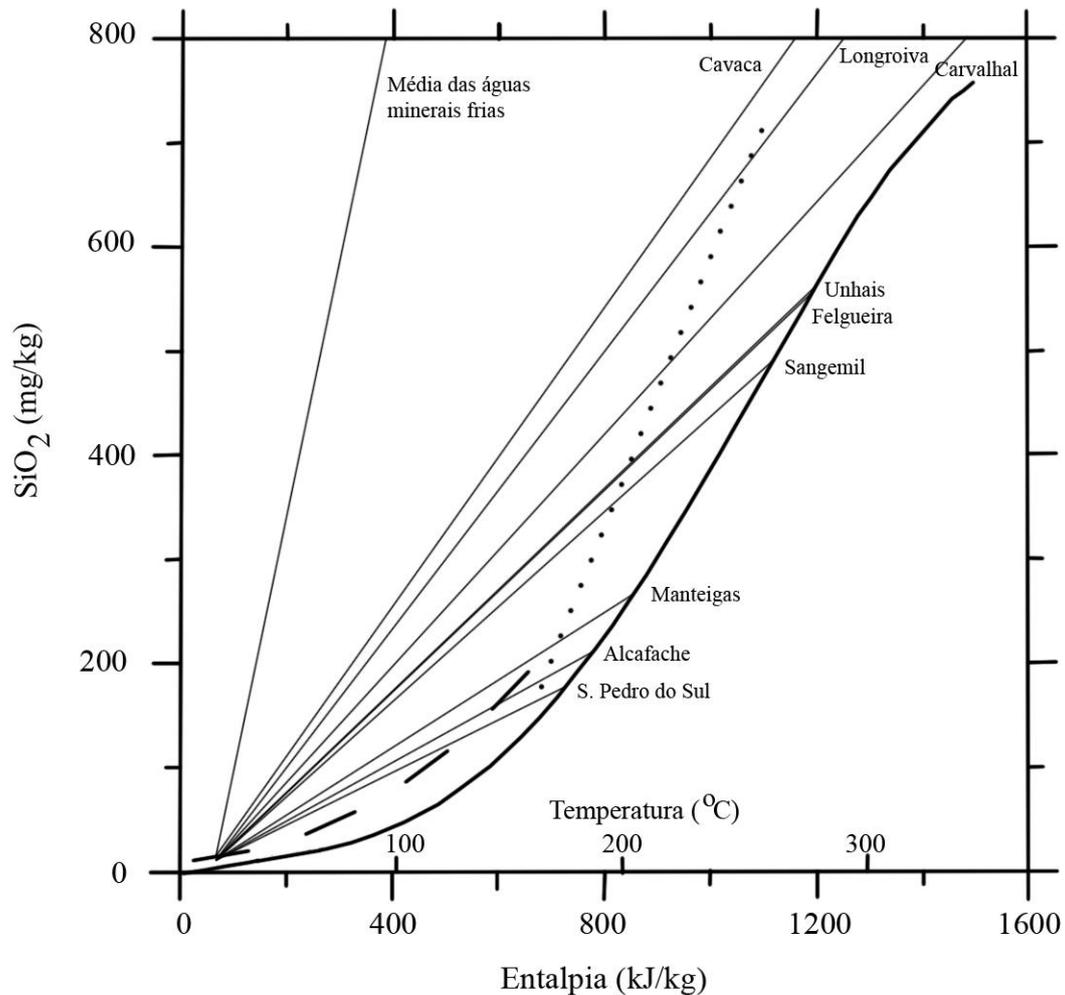


Figura 5.18 – Modelo de mistura sílica – entalpia para as águas estudadas. A linha a tracejado representa a curva de solubilidade da calcedónia, a cheia a do quartzo, e a ponteados na condição de perda máxima de vapor.

determinadas com a utilização do modelo de mistura, entre os 66% para a água de S. Pedro do Sul e os 93% para Unhais e Felgueira, são demasiado significativos para supor que uma água fria de composição química estabelecida por processos cinéticos de lixiviação, marcadamente desequilibrada do ponto de vista termodinâmico, viesse em tempo útil a reequilibrar-se produzindo as águas parcialmente equilibradas das emergências. Por outro lado, sugerindo que a mistura tivesse ocorrido no “reservatório” profundo, e que por via de posteriores reacções de interacção água-rocha a mais alta temperatura, seria possível o total reequilíbrio da água resultante da mistura mascararia o processo de mistura que se tornaria impossível de decifrar, e não faria sentido falar-se em hibridação.

Logo, prevalece a tese de que estas águas nunca teriam sido demasiado quentes na origem, tratando-se de recursos de baixa entalpia (temperatura <150 °C) que teriam arrefecido por condução durante o percurso no ramo ascendente do circuito hidráulico.

CAPÍTULO 6

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ISOTÓPICA

6.1 - Introdução

A explicitação dos processos geoquímicos em águas subterrâneas tem um suporte inestimável nas técnicas de investigação isotópica. Integrar à tradicional pesquisa química elementar, a componente isotópica, resulta numa poderosa ferramenta de análise e interpretação na compreensão dos complexos fenómenos hidrogeoquímicos e hidrobiológicos.

Os dados de natureza isotópica valem pela complementaridade à informação proveniente de outras fontes (hidrogeologia física e hidroquímica), mas também, pelo eventual despontar de novos trilhos que permitam reconhecer e modelar processos que ocorrem nos sistemas a investigar.

O termo isótopo (do grego *íso*, igual e *tópo*, lugar), refere-se a elementos químicos que ocupam a mesma posição na tabela periódica, diferindo uns dos outros pela sua massa. A distribuição dos isótopos pelos compostos naturais não é aleatória, sendo consequência, de reacções regidas por leis da física e da química, o que possibilita o seu uso como traçadores das substâncias em que ocorrem.

Faremos neste capítulo, de forma necessariamente condensada, uma abordagem dos princípios teóricos do efeito dos isótopos e uma discussão da metodologia e das técnicas de medição. Certos isótopos, denominados radioactivos, são naturalmente instáveis e transformam-se em isótopos de um outro elemento. Por oposição, os outros são ditos estáveis. Esta característica distintiva determina um uso específico, processos de determinação e terminologia isotópica diversas, justificando a sua abordagem separada.

No âmbito deste trabalho de investigação realizaram-se determinações isotópicas aos elementos: hidrogénio e oxigénio, constituintes da molécula de água; carbono e enxofre contidos em espécies dissolvidas nas águas. É sobre eles que incidirá a nossa explanação. Introduções teóricas mais detalhadas e referência à aplicação em estudos hidrogeológicos dos isótopos daqueles e de outros elementos, encontrará o leitor em Mook (2001), Clark e Fritz (1997) e Fritz e Fontes (1980) e referências no campo da geoquímica isotópica em Hoefs (2004).

6.2 - Isótopos estáveis

6.2.1 - Definição e abundâncias médias

Toda a matéria é constituída por elementos químicos e os elementos são feitos de átomos. O átomo contém um núcleo que consiste em prótons que carregam uma carga positiva e neutrões que não têm carga eléctrica, e nele se concentra praticamente toda a massa do átomo. À volta

do núcleo, giram em órbitas circulares ou elípticas as partículas carregadas negativamente denominadas electrões, atraídas pelas cargas positivas do núcleo. Normalmente, um átomo tem em órbita tantos electrões quantos os prótons existentes no núcleo, o que o torna electricamente neutro. A estrutura atômica de um elemento é representada como:



em que X é o símbolo químico do elemento; Z é o número atômico, definido como o número de prótons do núcleo e determina a identidade química do elemento; A o número de massa corresponde à soma do número de prótons e neutrões do núcleo. Assim, subtraindo Z de A obtém-se o número de neutrões. Um elemento pode ter diferente número de neutrões, mantendo-se quimicamente o mesmo.

Arranjos individuais de prótons e neutrões são designados como nuclídeos. Nuclídeos que tenham o mesmo número de prótons são chamados isótopos, ou seja, átomos de um elemento químico que apresentam diferente número de massa. Por exemplo, o elemento hidrogénio com uma carga nuclear igual a um, tem três isótopos naturais (Figura 6.1): o de número de massa um (símbolo: ${}^1\text{H}$ ou H; denominação: prótio), o de número de massa dois (${}^2\text{H}$ ou D; deutério) e o de número de massa três (${}^3\text{H}$ ou T; trítio).

Praticamente todos os elementos químicos naturais são formados por misturas de isótopos, geralmente com predomínio de um isótopo estando os outros presentes em quantidades vestigiais (o prótio tem nos compostos naturais uma abundância média de 99,984%, o deutério de 0,015% e o trítio de 10^{-14} a 10^{-16} %). Na Tabela 6.1, estão indicadas as abundâncias na natureza dos isótopos dos elementos estudados.

6.2.2 - O valor δ (delta)

Por razões que se prendem com a determinação pelos métodos convencionais da espectrometria de massa, em que uma amostra é comparada a um padrão de referência, a composição isotópica de um composto é dada pelo valor δ (delta), definido por:

$$\delta = \left(\frac{R_X - R_P}{R_P} \right) \cdot 1000 \text{ (‰)} \quad (6.2)$$

ou

$$\delta = \left(\frac{R_X}{R_P - 1} \right) \cdot 1000 \text{ (‰)} \quad (6.3)$$

onde: R_X é a razão isotópica para determinado elemento (p. ex. D/H; ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$) na amostra, e R_P é a mesma relação para o padrão. Figura sempre no numerador o isótopo mais pesado (mais raro) e no denominador o isótopo mais leve (mais abundante).

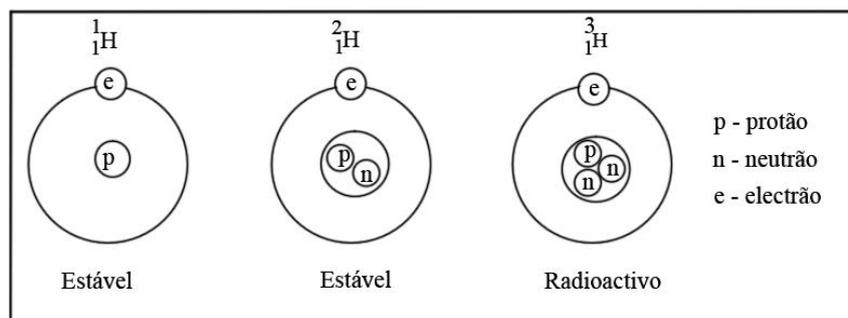


Figura 6.1 – Os três isótopos de hidrogénio e as suas estruturas atômicas.

Tabela 6.1 – Abundância média terrestre dos isótopos estudados. Fonte: Hoefs (2004).

Elemento	Isótopos	Abundância Natural Média (%)	Características	Variação natural (‰)
Hidrogénio	${}^1\text{H}$	99,985	Estável	D/H = 700
	${}^2\text{H}$ (Deutério)	0,015	Estável	
	${}^3\text{H}$ (Trítio)	10^{-15}	Radioactivo ($t_{1/2} = 12,43$ anos)	
Carbono	${}^{12}\text{C}$	98,89	Estável	${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} = 100$
	${}^{13}\text{C}$	1,11	Estável	
	${}^{14}\text{C}$	$1,2 \times 10^{-10}$	Radioactivo ($t_{1/2} = 5730$ anos)	
Oxigénio	${}^{16}\text{O}$	99,76	Estável	${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} = 100$
	${}^{18}\text{O}$	0,20	Estável	
Enxofre	${}^{32}\text{S}$	95,02	Estável	${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} = 100$
	${}^{34}\text{S}$	4,21	Estável	

$t_{1/2}$ = tempo de meia - vida dos isótopos radioactivos.

Sendo usualmente um valor pequeno, δ é expresso em partes por mil ou permilagem (‰) (equivalente a 10^{-3}) e referencia-se como δD ; $\delta^{18}\text{O}$; $\delta^{13}\text{C}$; etc. Pode assumir valores positivos, negativos ou nulos. Se positivo, significa que a amostra está enriquecida no isótopo pesado relativamente ao padrão; negativo traduz inversamente um empobrecimento ou diminuição no isótopo mais pesado, ou seja, um enriquecimento no isótopo mais leve. Quando nulo, corresponde obviamente a razões isotópicas iguais na amostra e no padrão de referência.

Tomemos como exemplo uma amostra que possua um valor de $\delta\text{D} = -50\text{‰}$ relativamente ao padrão VSMOW. Significa que possui uma razão isotópica absoluta D/H = $147,972 \times 10^{-6}$ (a razão para o padrão é: $\text{D}/\text{H}_{\text{VSMOW}} = 155,76 \times 10^{-6}$ v.d. Tabela 6.2), e implica uma abundância em D = 0,01479% ($\text{D}_{\text{VSMOW}} = 0,01557\%$). As exíguas diferenças (para este exemplo na terceira casa decimal, mas muitas vezes situam-se na quarta ou quinta casa decimal) na variação da composição isotópica de materiais naturais só são perceptíveis em instrumentos de medição de elevada precisão como os utilizados na espectrometria de massa.

O valor δ é igualmente apropriado para comparação directa de valores de composição isotópica de duas substâncias A e B. Se $\delta_A > \delta_B$, significa que a substância A é isotopicamente mais pesada (mais rica no isótopo raro) que a substância B para o elemento considerado.

Tabela 6.2 – Razões isotópicas absolutas de padrões primários internacionais. Segundo Hoefs (2004)

Elemento	Notação	Razão isotópica	Padrão	Razão absoluta	Referência
Hidrogénio	δD	D/H	VSMOW	$155,76 \times 10^{-6}$	Hagemann <i>et al.</i> , 1970
Carbono	$\delta^{13}C$	$^{13}C/^{12}C$	PDB	$11237,2 \times 10^{-6}$	Craig, 1957
Oxigénio	$\delta^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	VSMOW	$2005,2 \times 10^{-6}$	Baertschi, 1976
Enxofre	$\delta^{34}S$	$^{34}S/^{32}S$	CDT	$45004,5 \times 10^{-6}$	Jensen e Nakai, 1962

6.3 - Padrões internacionais

Só com recurso a técnicas analíticas refinadas é possível determinar a abundância de um isótopo ou razões isotópicas absolutas. A elas se recorre para estabelecer com o máximo rigor possível a composição isotópica de padrões internacionalmente aceites como escalas de referência para reportar a composição isotópica de compostos, como decorre da definição do valor δ anteriormente referido. Os padrões internacionais (ou materiais de referência primários) usados para referir as medidas isotópicas dos elementos em estudo e os respectivos valores das razões isotópicas absolutas são apresentados na Tabela 6.2.

Padrão - VSMOW: acrónimo de Vienna Standart Mean Ocean Water é o padrão usado para referir as determinações de δD e $\delta^{18}O$. Introduzido há algumas décadas, VSMOW substituiu a conhecida referência SMOW (Standart Mean Ocean Water) definida matematicamente por Craig (1961), sem na realidade ter sido substanciada numa amostra de água específica. VSMOW corresponde a uma água artificialmente manipulada de forma a possuir uma composição isotópica idêntica à definida para a SMOW. A tarefa empreendida por Craig para a Agência Internacional de Energia Atómica (IAEA- International Atomic Energy Agency) revelou-se bem sucedida já que o novo padrão denominado VSMOW cumpriu o requisito de estar ajustado simultaneamente à composição isotópica do oxigénio e do hidrogénio definida para a SMOW. As análises de controlo efectuadas mostram que VSMOW tem a mesma razão isotópica $^{18}O/^{16}O$ e um valor ligeiramente inferior para a razão D/H ($\delta D_{VSMOW} = -0,2 \text{ ‰ vs. SMOW}$). Contudo, esta diferença é quatro a cinco vezes inferior à incerteza analítica apresentada por muitos laboratórios para a determinação do valor δD .

Distribuída pela Agência Internacional de Energia Atómica¹, VSMOW é aceite como padrão internacional e simultaneamente material de calibração de medidas, instrumentos e gases de referência laboratoriais (ditos padrões de trabalho) usados nas determinações espec-

trométricas. Ainda assim, alguns laboratórios persistem, erradamente, na apresentação dos resultados referenciados ao padrão primitivo virtual SMOW. Este procedimento causa alguma confusão sobretudo por pensar tratem-se de escalas diferentes que implicassem a necessidade de conversão dos valores, quando, como se viu, SMOW e VSMOW são para efeitos práticos indistinguíveis. A escolha do hidrogénio e oxigénio constituintes da água dos oceanos, como o zero da escala de medidas do δD e $\delta^{18}O$ foi particularmente pertinente do ponto de vista hidrológico pois aí se encontra o ponto de partida do ciclo da água e em última análise a origem da quase totalidade das águas existentes nos continentes.

Quando determinado, o $\delta^{18}O$ de sulfatos (SO_4^{2-}) também é referido ao padrão VSMOW.

Padrão - PDB (Pee Dee Belemnite) é o único padrão universalmente aceite para reportar os valores de $\delta^{13}C$. Consiste num carbonato de cálcio proveniente de um rostro de belemnite (*Belemnitella americana*) do Cretácico da formação Pee Dee da Carolina do Sul (EUA) e encontra-se presentemente esgotado. Padrões primários, cuidadosamente calibrados contra o padrão internacional, foram sendo introduzidos e servem hoje como material de calibração. É o caso, por exemplo, do NBS-19 (uma calcite fornecida pelo National Institute of Standards and Technology² - NIST-, anteriormente designado por National Bureau of Standards) permanecendo, contudo, o hábito de referir as composições isotópicas relativamente a PDB. A equivalência com a escala de referência PDB é dada por: $\delta^{13}C_{NBS-19} = 1,95 \text{ ‰ vs. PDB}$.

Padrão - CDT (Cañon Diablo Troilite): o padrão internacional usado para expressar os valores de $\delta^{34}S$ é o enxofre do mineral troilite (FeS) do denominado meteorito de Cañon Diablo. Um padrão primário distribuído internacionalmente e usado para calibração em muitos laboratórios é o NBS-127 ($BaSO_4$), que apresenta a seguinte correspondência com a escala CDT: $\delta^{34}S_{NBS-127} = 20,32 \text{ ‰ vs. CDT}$.

6.4 - O efeito dos isótopos e o fraccionamento isotópico

A diferença de massa entre átomos que evidenciem a mesma configuração electrónica é a responsável pela ligeira dissemelhança no comportamento físico e químico entre os isótopos de um elemento, que será, tanto menos acentuada quanto mais pesados forem os elementos. Aqui reside a explicação do porquê das técnicas de investigação isotópica “preferirem” isótopos de elementos leves (geralmente com número de massa inferior a 40), pois ao participarem em reacções físico-químicas experimentarão efeitos isotópicos (fenómenos físicos

1,2 - IAEA e NIST são as organizações que colaboram na calibração, produção e distribuição de materiais de referência que permitem a normalização dos resultados das análises isotópicas. Nos respectivos sites da Internet (www.iaea.or.at e www.nist.gov) encontra-se referência a todos os materiais de calibração existentes bem como a documentos de reflexão sobre a definição de escalas convencionais e protocolos a adoptar para reportar medidas isotópicas. Referência em particular para o documento técnico 825 do IAEA (1995) disponível no sítio da respectiva organização.

estudados pela mecânica quântica) mais pronunciados, tendo como expressão um mais significativo fraccionamento isotópico, ou seja, uma quantidade mais facilmente mensurável decorrente da variação da abundância dos isótopos nos intervenientes da reacção.

O extraordinário intervalo de variação na composição isotópica relativa do hidrogénio em compostos naturais (Tabela 6.1) reflecte esse princípio, na medida em que, entre o deutério (^2H) e o prótio (^1H) a diferença de massa relativa é de aproximadamente 100%, ao passo que, por exemplo, os dois isótopos estáveis do enxofre (^{34}S e ^{32}S) já só apresentam uma diferença de massa de 6,3%, reduzindo-se o intervalo de variação da composição isotópica em materiais que integrem esse elemento. Entre o ^{206}Pb e o ^{207}Pb existe apenas uma diferença de massa de 0,49% e já não exibem fraccionamento detectável.

Isótopos especialmente susceptíveis ao fraccionamento estão, entre os elementos mais abundantes na terra: H, C, N, O e S. Geralmente, aparecem também como elementos principais nos sistemas que estudámos realçando a sua importância como traçadores da água e das substâncias nela dissolvidas.

Os átomos raramente se encontram isolados, tendo tendência para se agruparem em partículas chamadas moléculas. Por extensão, as propriedades termodinâmicas de moléculas isotópicas (moléculas que contêm diferentes isótopos de um mesmo elemento) estão dependentes da massa dos átomos que as compõem, sendo quantitativamente diferentes umas das outras. Na Tabela 6.3 estão inscritas algumas propriedades físicas de moléculas isotópicas de água (H H ^{16}O ; D D ^{16}O ; H H ^{18}O). A molécula de água mais pesada tem uma pressão de vapor inferior ao da molécula mais ligeira, significando que se evaporará mais dificilmente. Estes fenómenos associados ao efeito dos isótopos, constituem o fundamento da geoquímica dos isótopos estáveis e traduzem-se por uma repartição (ou fraccionamento) selectiva dos isótopos entre fases contendo o mesmo elemento, em reacções de carácter físico, químico e biológico.

6.4.1 - Teoria do fraccionamento de isótopos estáveis

Pode considerar-se a origem dos fraccionamentos isotópicos com base em dois aspectos distintos:

1) diferenças de mobilidade das diferentes espécies isotópicas, que é a causa principal do fraccionamento em processos físicos.

Num gás ideal, a energia cinética (E_c) de todas as moléculas é igual, e para uma determinada temperatura é dada por:

$$E_c = kT = 1/2 mv^2 \quad (6.4)$$

em que: k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, m a massa molecular e v a velocidade média das partículas.

Então pode escrever-se para a molécula contendo o isótopo leve (l) e pesado (p):

Tabela 6.3 – Efeito dos isótopos nas propriedades físicas da água. Fonte: Hoefs (2004).

Propriedade	H ₂ ¹⁶ O	D ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
Densidade (a 20 °C, em g/cm ³)	0,997	11,051	11,106
Temperatura de máxima densidade (°C)	3,98	11,24	4,30
Ponto de fusão (a 760 Torr, em °C)	0,00	3,81	0,28
Ponto de ebulição (a 760 Torr, em °C)	100,0	101,42	100,14
Pressão de vapor (a 100 °C, em Torr)	760,00	721,60	-
Viscosidade (a 20 °C, em centipoise)	1,002	1,247	1,056

$$\frac{v_1}{v_p} = \sqrt{\frac{m_p}{m_1}} \quad (6.5)$$

Por exemplo, no caso da difusão do gás CO tem-se para os diferentes combinações isotópicas (¹²C¹⁶O e ¹³C¹⁶O): $v_1/v_p = (28,99027/27,9944)^{1/2} = 1.0177$, indicando que independentemente da temperatura a molécula de menor massa está animada de uma velocidade superior à de maior massa, difundindo-se mais facilmente. Por outro lado, movendo-se a maiores velocidades as moléculas mais leves experimentarão maior número de colisões com outras moléculas (condição primeira para que ocorram reacções químicas) e assim reagirão, em regra, mais rapidamente.

2) diferenças nas energias de ligação dos isótopos pesados relativamente aos isótopos leves.

A energia potencial da ligação química entre os átomos de uma molécula diatómica em função da distância entre os núcleos pode ser representada pela Figura 6.2. Quando os núcleos se encontram à distância r_0 a energia potencial da molécula é mínima, tem o valor E_0 e a molécula está em equilíbrio. Esta distância internuclear de equilíbrio designa-se comprimento da ligação entre os átomos que constituem a molécula. A energia necessária para quebrar esta ligação, os átomos se dissociarem, e poderem recombinar-se no decurso de uma reacção química é dada por E_d , medida no intervalo entre a energia mínima e a assíntota de dissociação. A diferença de massa nuclear entre isótopos determina diferentes energias de dissociação química como veremos de seguida.

Mesmo no nível energético elementar, à temperatura de zero absoluto (0° K; -273,15 °C), uma molécula possui energia vibracional, denominada energia do ponto zero. A existência desta energia, está de acordo com a teoria quântica, segundo a qual uma partícula que oscila com um movimento harmónico simples tem uma energia vibracional quantizada, isto é, confinada a certos valores discretos, e é dada por:

$$E_{vib} = (n + 1/2)hv \quad (6.6)$$

em que n é o número quântico de vibração, número inteiro não negativo, adimensional, que

define o estado vibracional permitido, h é a constante de Planck e ν a frequência vibracional. No primeiro nível de vibração ($n = 0$) cuja energia é $1/2h\nu$, a molécula vibra com a frequência fundamental dada pela lei de Hooke:

$$\nu = 1/2 \pi \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.7)$$

onde k é a constante de força da ligação e μ a massa reduzida definida como:

$$\mu = \frac{m_a \cdot m_b}{m_a + m_b} \quad (6.8)$$

para a molécula constituída pelos isótopos de massa m_a e m_b . Apenas movimentos de vibração da molécula podem causar efeitos isotópicos, não os movimentos de translação ou rotação.

A aplicação a uma molécula muito simples como a de hidrogénio, permite ilustrar como diferentes combinações isotópicas determinam diferentes energias do ponto zero. Assim μ (H-H)(0,5) é inferior a μ (H-D)(0,666), o que significa que ν (H-H) é superior a ν (H-D), pois a frequência vibracional é inversamente proporcional à massa. Ao vibrar mais intensamente a ligação atómica da molécula isotopicamente mais leve, será de esperar uma menor energia para romper a ligação e aquela reagir mais prontamente. Por aplicação da equação (6.6) verifica-se facilmente que a energia mínima para a ligação (H-H) será superior à da molécula (H-D)¹. Sendo assim, a energia necessária para dissociar a molécula isotopicamente mais leve é inferior à requerida para causar o mesmo efeito àquela que contém o isótopo mais pesado.

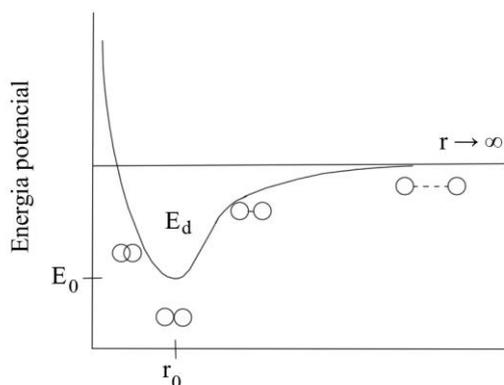


Figura 6.2 – Perfil esquemático da energia potencial na interacção de dois átomos numa molécula diatómica.

1 - Frequências vibracionais fundamentais são: 4405 cm^{-1} para H_2 ; 3817 cm^{-1} para HD e 3119 cm^{-1} para D_2 . As energias para dissociar as três espécies são, pela ordem apresentada: $431,8 \text{ kJ/mol}$; $435,2 \text{ kJ/mol}$ e $441,6 \text{ kJ/mol}$. Estas diferenças de energia do ponto zero (alcançam um valor máximo de 10 kJ/mol entre a espécie molecular mais leve e a mais pesada), são suficientes para uma discriminação isotópica, mas várias ordens de grandeza inferiores às variações de energia livre (ΔG) necessárias à ocorrência de reacções químicas que alcancem o equilíbrio.

Disto se deriva uma das regras básicas do efeito dos isótopos: os isótopos mais pesados formam ligações mais fortes, mais difíceis de romper, proporcionando maior estabilidade ao composto em que participam.

A importância do efeito dos isótopos é dependente da temperatura. São de uma grandeza apreciável a baixas temperaturas e quase desaparecem a temperaturas elevadas. A maiores temperaturas as moléculas encontram-se em níveis energéticos mais altos e possuem energias cinética e vibracional elevadas o que facilita a dissociação dos átomos, pelo que as diferenças de massa se tornam progressivamente irrelevantes na determinação das energias de ligação, atenuando ou mesmo anulando o efeito quântico da discriminação isotópica.

6.4.2 - Processos de fraccionamento isotópico

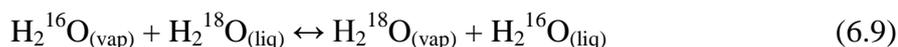
Há dois tipos de processos de fraccionamento isotópico:

1) o fraccionamento cinético, bastante intuitivo, associado a reacções unidireccionais, de carácter irreversível ($A \rightarrow B$), traduzindo as diferenças nas velocidades de reacção das moléculas isotópicas do mesmo composto. Como a espécie contendo o isótopo mais leve tem tendência a reagir mais rapidamente que o isótopo pesado, o produto da reacção (B), estará em regra, empobrecido no isótopo pesado relativamente ao reagente (ou substrato).

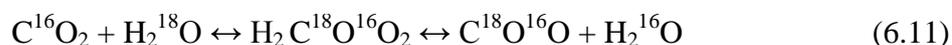
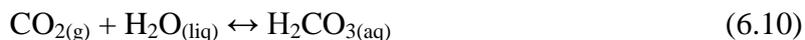
2) por outro lado, em sistemas físicos ou químicos em equilíbrio ($A \leftrightarrow B$), os efeitos isotópicos podem proporcionar uma redistribuição dos isótopos de um elemento entre os compostos A e B que coexistam em sistema fechado e em equilíbrio, que é feita de forma regular e previsível, reflectindo a observação de que as moléculas com as espécies isotópicas mais pesadas se encontram tipicamente a ocupar os estados energéticos mais baixos, aqueles que correspondem às ligações mais fortes e mais estáveis, minimizando a energia do sistema. O efeito da substituição isotópica na constante de equilíbrio da reacção é referido como fraccionamento termodinâmico (ou em equilíbrio).

Exemplos de reacções de fraccionamento isotópico são:

- Mudança de fase:

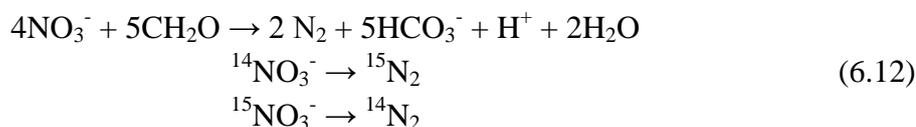


- Equilíbrio químico:



reações de troca isotópica que podem ser entre espécies aquosas, gás-solução ou mineral - solução.

- Reações com mediação biológica:



- Processos de transporte: difusão.

6.4.3 - Fraccionamento em equilíbrio: as reações de troca isotópica e o factor de fraccionamento (α)

O fraccionamento isotópico termodinâmico entre duas espécies moleculares, fases ou substâncias químicas (com um elemento comum), em equilíbrio, pode descrever-se por uma reação de troca isotópica:



em que A e B são moléculas que contêm um elemento comum X e os índices X e X* representam os isótopos leve e pesado do elemento, trocados entre A e B.

A constante termodinâmica para a reação descrita é dada por:

$$K = \frac{(a\text{A}_{X^*} \cdot a\text{B}_X)}{(a\text{A}_X \cdot a\text{B}_{X^*})}
 \tag{6.14}$$

onde a é actividade dos reagentes e produtos. Empregando unidades de concentração, uma vez que os coeficientes de actividade das espécies isotópicas do mesmo componente serem aproximadamente iguais, cancelando-se, e rearranjando a expressão vem:

$$K = \frac{(\text{A}_{X^*} / \text{A}_X)}{(\text{B}_{X^*} / \text{B}_X)}
 \tag{6.15}$$

equivalente a:

$$K = \frac{(\text{X}^* / \text{X})_A}{(\text{X}^* / \text{X})_B}
 \tag{6.16}$$

observando-se então que a constante de equilíbrio pode expressar-se com base nas razões isotópicas do elemento considerado, para as substâncias A e B.

Se os isótopos estiverem aleatoriamente distribuídos pelos dois compostos, teremos que em equilíbrio isotópico, a constante de equilíbrio (K) relaciona-se com o factor de fraccionamento (α) pela expressão:

$$\alpha = (K)^{1/n} \quad (6.17)$$

em que n é o número de átomos trocados na reacção, tornando-se K idêntico a α no caso de reacções monoatómicas. É norma escrever-se as reacções de troca isotópica considerando a troca de apenas um átomo entre as espécies isotópicas, pelo que vem:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (6.18)$$

sendo este parâmetro (α) a medida da grandeza do fraccionamento isotópico.

6.4.4 - Descrição matemática do factor de fraccionamento (α) e a sua relação com outras formulações isotópicas: o factor de enriquecimento (ϵ) e a diferença isotópica (Δ)

É reconhecidamente mais útil utilizar-se na abordagem das reacções de troca isotópica, o factor de fraccionamento em vez da constante de equilíbrio, pois aquele relaciona-se com os valores obtidos em medições espectrométricas. Assim, introduzindo a definição δ na equação (6.18) (substitui-se R_A e R_B pelos valores deduzidos das respectivas expressões de δ_A e δ_B) vem:

$$\alpha_{A-B} = \frac{(1000 + \delta_A)}{(1000 + \delta_B)} \quad (6.19)$$

Contudo, esta relação exacta entre α_{A-B} e os valores de δ_A e δ_B pode simplificar-se. Com efeito:

$$\alpha_{A-B} = \frac{[1 + (\delta_A / 1000)]}{[1 + (\delta_B / 1000)]} \quad (6.20)$$

e aplicando logaritmos:

$$\ln(\alpha_{A-B}) = \ln[1 + (\delta_A / 1000)] - \ln[1 + (\delta_B / 1000)] \quad (6.21)$$

Atendendo à particularidade matemática de que uma expressão genérica $\ln(1+x) \approx x$ se $x \ll 1$, e considerando que os valores $\delta_A/1000$ e $\delta_B/1000$ são pequenos comparativamente a 1, reduz-se a expressão anterior à forma:

$$\ln(\alpha_{A-B}) \approx (\delta_A/1000) - (\delta_B/1000) \quad (6.22)$$

e então:

$$1000 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B \quad (6.23)$$

A função $1000 \ln \alpha_{A-B}$ adquiriu relevância na geoquímica dos isótopos estáveis para representar o fraccionamento já que a sua definição implica um valor que se ajusta à convenção usada para os valores δ . Como vimos, pode, em aproximação, ser igual à diferença isotópica (Δ) entre os compostos A e B, que corresponde simplesmente à subtracção dos respectivos valores de δ (‰):

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad (6.24)$$

Os valores dos factores de fraccionamento são geralmente próximos da unidade ($\alpha \approx 1$) e utiliza-se muitas vezes o factor de enriquecimento (ϵ) definido como o desvio de α relativamente a 1:

$$\epsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \cdot 1000 \quad (6.25)$$

Como o factor de enriquecimento é algébrico¹ (ϵ pode ser positivo ou negativo), existe enriquecimento do isótopo raro no composto A relativamente a B se $\epsilon > 0$ e um empobrecimento se $\epsilon < 0$ (ou em equivalência um enriquecimento no isótopo abundante).

Por sua vez, como $\ln \alpha \approx (\alpha - 1)$, e pelo anteriormente exposto, verifica-se que as expressões Δ , ϵ , e $1000 \ln \alpha$ se relacionam em aproximação:

$$\Delta_{A-B} \approx 1000 \ln \alpha_{A-B} \approx \epsilon_{A-B} \quad (6.26)$$

Dos números inscritos na Tabela 6.4, e tendo em conta os erros analíticos na determinação da

1 - Por ϵ ser algébrico, alguns autores preferem denominá-lo factor de separação isotópica. Existe a possibilidade, para evitar valores negativos de ϵ , de efectuar a troca de ordem dos índices das espécies e referir o fraccionamento de B relativamente a A. Para evitar qualquer confusão é desejável definir com clareza qual a ordem das espécies nas equações.

As correspondências são:

$$\Delta_{B-A} = \delta_B - \delta_A$$

$$\alpha_{B-A} = R_B/R_A = 1/\alpha_{A-B}$$

$$\epsilon_{B-A} = (\alpha_{B-A} - 1) = (1/\alpha_{A-B} - 1) = 1/(1+\epsilon_{A-B}) - 1 = -\epsilon_{A-B}/(1+\epsilon_{A-B}) \approx -\epsilon_{A-B}$$

Tabela 6.4 – Comparação entre os valores Δ , α , ε e $1000 \ln \alpha$. Extraído de Hoefs (2004).

δ_A (‰)	δ_B (‰)	α_{A-B}	Δ_{A-B} (‰)	$10^3 \ln \alpha_{A-B}$ (‰)
1,00	0	1,001	1	0,9995
10,00	0	1,01	10	9,95
20,00	0	1,02	20	19,80
10,00	5,00	1,00498	4,98	4,96
20,00	15,00	1,00493	4,93	4,91
30,00	20,00	1,00980	9,80	9,76
30,00	10,00	1,01980	19,80	19,61

maioria das razões isotópicas, aceita-se que estas aproximações são válidas até valores δ (δ_A e δ_B) de cerca de 10‰, devendo calcular-se a função exacta ($1000 \ln \alpha$) para valores superiores.

Δ , ε e $1000 \ln \alpha$ são medidas que expressam o fraccionamento isotópico em sistemas reais e teóricos. A simples subtracção das medidas da composição isotópica entre o reagente e o produto (Δ) para um sistema real, é comparável à separação isotópica (ε) que se obteria para os mesmos componentes num sistema teórico, em equilíbrio, derivados do valor de α (ou $10^3 \ln \alpha$), o que permite avaliar o grau de equilíbrio isotópico do sistema.

6.4.5 - Um exemplo de fraccionamento isotópico em equilíbrio

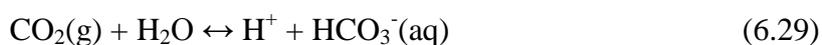
Considere-se a reacção de troca isotópica dos isótopos ^{12}C e ^{13}C entre as espécies $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$:



Neste tipo de reacções as espécies que representam reagentes e produtos são quimicamente idênticas, mas com composição isotópica diferenciada. É uma forma conveniente para tratamento termodinâmico, embora na realidade as trocas isotópicas ocorram integradas em reacções químicas convencionais. Para o exemplo em consideração, a troca isotópica entre aquelas espécies ocorre integrada na seguinte sequência de equilíbrios químicos:



O equilíbrio isotópico só se alcança cumprida a premissa de equilíbrio químico entre o $\text{CO}_{2(g)}$ e o $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$:



e nas condições de equilíbrio a respectiva constante para a reacção (6.27) pode ser dada por:

$$K = \frac{(a^{12}\text{CO}_2 \cdot a\text{H}^{13}\text{CO}_3^-)}{(a^{13}\text{CO}_2 \cdot a\text{H}^{12}\text{CO}_3^-)} \quad (6.30)$$

usando concentrações em vez de actividades, pois os coeficientes de actividade acabam por se cancelar, a expressão anterior é equivalente a:

$$K = \frac{(\text{H}^{13}\text{CO}_3^- / \text{H}^{12}\text{CO}_3^-)}{(^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2)} \quad (6.31)$$

ou seja, a constante de equilíbrio reduz-se a:

$$K = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HCO}_3^-}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{CO}_2}} \quad (6.32)$$

Se não ocorresse uma repartição diferenciada dos isótopos estáveis do carbono entre o CO_2 e o HCO_3^- , a constante de equilíbrio seria igual à unidade e não ocorreria fraccionamento. Contudo, as diferentes energias da ligação covalente ($^{13}\text{C}-\text{O} > ^{12}\text{C}-\text{O}$) fazem supor que estatisticamente a ligação mais forte "sobreviva" mais tempo e assim o nuclide ^{13}C ver-se-á menos envolvido na reacção. Os diferentes graus de participação das espécies isotópicas na reacção determinam a existência de um fraccionamento isotópico e:

$$K = 1,00797 = \alpha_{\text{HCO}_3-\text{CO}_2} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (\text{Mook } et \text{ al.}, 1974) \quad (6.33)$$

o que significa que, em equilíbrio isotópico com o CO_2 , o HCO_3^- fica cerca de 7,97 ‰ ($\epsilon > 0$ e $\epsilon \approx 1000 \ln \alpha = 7,94$ ‰) mais enriquecido em ^{13}C ($\approx 0,8\%$ mais rico em ^{13}C).

O isótopo pesado acumula-se numa componente particular do sistema que, regra geral, é: i) o composto químico no qual o elemento está mais fortemente ligado; ii) a fase mais densa (sólida > líquida > vapor); iii) o composto com maior peso molecular (p. ex. HCO_3^- vs. CO_2).

O tempo necessário para uma reacção de troca isotópica alcançar o equilíbrio varia enormemente e é função das velocidades das reacções de troca isotópica. Se o equilíbrio isotópico que temos referido como exemplo se estabelece muito rapidamente (minutos a horas a temperaturas próximas do ambiente), noutros casos são necessários tempos muito mais prolongados, chegando mesmo a muitos milhares de anos.

6.4.6 - Dependência do factor de fraccionamento com a temperatura

A constante de equilíbrio de uma reacção de troca isotópica (equações 6.13 e 6.14) pode expressar-se em termos da função de partição Q, das várias espécies envolvidas:

$$K = \frac{(Q_{X^*} / Q_X)_A}{(Q_{X^*} / Q_X)_B} \quad (6.34)$$

em que, Q_{X^*} e Q_X são as funções de partição para as moléculas onde ocorreu substituição, respectivamente, dos isótopos pesado e leve, do elemento em questão.

As funções de partição são relações matemáticas derivadas da estatística mecânica que contêm informação sobre a energia possuída pela molécula, sendo definidas como:

$$Q = \sum_i [g_i \exp(-E_i/kT)] \quad (6.35)$$

com: Q a representar o somatório de todos os níveis permitidos de energia da molécula (E_i) desde o nível zero até à energia da molécula dissociada; g_i é um peso estatístico de cada nível i ; k é a constante de Boltzman e T a temperatura termodinâmica.

A função de partição total de uma molécula pode ser dividida nos factores correspondentes a cada tipo de energia e ser escrita como o produto das funções de partição dos diferentes movimentos moleculares (translação, rotação e vibração):

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{trans.}} \cdot Q_{\text{rot.}} \cdot Q_{\text{vib.}} \quad (6.36)$$

Demonstra-se que as razões das funções de partição das duas primeiras contribuições (translacional e rotacional) não variam com a temperatura e podem (para moléculas diatómicas) ser escritas:

$$\left(\frac{Q^*}{Q} \right)_{\text{transl.}} = \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \quad (6.37)$$

$$\left(\frac{Q^*}{Q} \right)_{\text{rot.}} = \left(\frac{\mu^*}{\mu} \right) \quad (6.38)$$

onde m é a massa da molécula e μ a massa reduzida da molécula (equação 6.8).

A influência da temperatura sobre o fraccionamento isotópico fica assim a dever-se, exclusivamente, ao movimento de vibração dos átomos nas moléculas. A razão das funções de partição dada por esta contribuição escreve-se:

$$\left(\frac{Q^*}{Q} \right)_{\text{vib.}} = \exp \left[\frac{h\nu}{2kT} \left(1 - \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}} \right) \right] \quad (6.39)$$

Combinando as equações (6.37, 6.38 e 6.39) com a expressão (6.36), obtém-se a razão das funções de partição para um gás diatómico:

$$\left(\frac{Q^*}{Q}\right) = \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{\mu^*}{\mu}\right) \cdot \exp\left[\frac{h\nu}{2kT}\left(1 - \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}}\right)\right] \quad (6.40)$$

A diferença das energias translacional e rotacional entre os compostos que aparecem no lado esquerdo e direito de uma reacção de troca isotópica é sensivelmente a mesma, restando como causa principal do efeito dos isótopos as diferenças de energia vibracional, como já anteriormente antecipado. Para sólidos, os modos de energia translacional e rotacional não ocorrem e o fraccionamento isotópico é inteiramente controlado pela função de partição vibracional.

A utilidade da função de partição é que pode ser determinada pela mecânica quântica sendo assim possível, em teoria, calcular factores de fraccionamento isotópico em condições de equilíbrio. Para um aprofundamento da teoria do fraccionamento isotópico, com exemplo de cálculo de factores de fraccionamento aconselhamos Mook (2001).

Uma maneira mais familiar de observar a dependência do factor de fraccionamento com a temperatura é através da relação que a constante de equilíbrio de uma reacção de troca isotópica (como qualquer reacção termodinâmica), tem com variáveis termodinâmicas como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG):

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (6.41)$$

em que R é a constante dos gases; T a temperatura absoluta e K a constante de equilíbrio.

6.4.6.1 - Aplicação termométrica

Expressar o fraccionamento através da quantidade $1000 \ln \alpha$ tem uma importância teórica acrescida, uma vez que, a relação entre α e T (°K) é representada pela equação de forma geral:

$$1000 \ln \alpha = aT^{-1} + bT^{-2} + c \quad (6.42)$$

sendo a, b, e c constantes. Para determinados sistemas, dentro de pequenos intervalos abrangendo baixas temperaturas, $1000 \ln \alpha$ torna-se praticamente proporcional a T^{-1} .

Estas relações produzem gráficos lineares quando se projectam valores de $\ln \alpha$ versus o inverso da temperatura absoluta (1/T).

Esta dependência possibilita o uso de algumas reacções de troca isotópica como potenciais indicadores de temperatura dos processos a ela associados. Os factores de fraccionamento podem ser determinados por experiências laboratoriais, e em muitos casos, existe uma boa concordância com os cálculos termodinâmicos.

Estas expressões matemáticas são aditivas e quaisquer duas equações podem combinar-se fornecendo uma terceira equação independente. Assim, se o fraccionamento isotópico entre duas fases A e B se relaciona pela fórmula:

$$1000\ln\alpha_{A-B} = a_{A-B}T^{-1} + b_{A-B}T^{-2} + c_{A-B} \quad (6.43)$$

e o fraccionamento entre A e C por:

$$1000\ln\alpha_{A-C} = a_{A-C}T^{-1} + b_{A-C}T^{-2} + c_{A-C} \quad (6.44)$$

temos que o fraccionamento entre C e B é dado pela diferença das duas expressões vindo:

$$1000\ln\alpha_{C-B} = a_{C-B}T^{-1} + b_{C-B}T^{-2} + c_{C-B} \quad (6.45)$$

com as constantes: $a_{C-B} = a_{A-B} - a_{A-C}$; $b_{C-B} = b_{A-B} - b_{A-C}$, etc.)

6.4.7 - Fraccionamento cinético

Efeitos isotópicos cinéticos ocorrem tanto na natureza como em laboratório e estão normalmente associados a processos rápidos, incompletos ou unidireccionais, em que a ausência da reacção inversa impossibilita que se estabeleça o equilíbrio. Exemplos de processos em que ocorre fraccionamento isotópico cinético incluem mudanças de fase como a evaporação, reacções enzimáticas, reacções de dissociação e difusão.

O fraccionamento isotópico cinético (α_{S-P}) produz-se quando a velocidade de uma reacção química é sensível à massa atómica sobre uma posição particular de um reagente, em que numa situação normal conduz a que as moléculas contendo o isótopo leve reajam mais rapidamente.

Na conversão do substracto S (reagente) em produto P:



as reacções



competem entre si, sendo o índice L relativo ao isótopo leve, P ao isótopo pesado e k a constante cinética (ou constante de velocidade, com $k_L \neq k_P$).

A magnitude do efeito isotópico cinético pode representar-se em termos da razão das constantes cinéticas. Para um efeito isotópico cinético dito normal $k_L > k_P$, pois os isótopos leves formam ligações mais fracas, portanto mais facilmente rompidas, reagindo mais depressa, o que resulta numa maior abundância de isótopos leves no produto da reacção e assim $\alpha_{S-P} > 1$:

$$\alpha_{S-P} = \frac{k_L}{k_P} \quad (6.48)$$

Utilizando as razões isotópicas no reagente e no produto, o factor de fraccionamento cinético pode escrever-se:

$$\alpha_{S-P} = \frac{R_S}{R_P} \quad (6.49)$$

onde, apenas variando os índices para diferenciar o conceito de cinético, se utilizam as mesmas definições isotópicas (Δ_{S-P} ; $1000 \ln \alpha_{S-P}$; ϵ_{S-P}) mantendo-se também a aproximação de igualdade entre elas como o definido para o fraccionamento em equilíbrio.

O fraccionamento resultante de efeitos isotópicos cinéticos são geralmente mais significativos que os efeitos isotópicos em equilíbrio. Isto pode ser compreendido comparando o factor de fraccionamento num equilíbrio reversível com os factores de fraccionamento cinéticos envolvidos nas reacções directa e inversa. Mook (1974) faz essa comparação para a repartição dos isótopos de carbono no equilíbrio do ácido carbónico.

Processos de fraccionamento isotópicos só são puramente cinéticos quando, do sistema, se dá a remoção instantânea e total do produto. Na maior parte das situações reais muitas das reacções apenas são essencialmente irreversíveis, não havendo garantia de completa irreversibilidade, isto é, fenómenos cinéticos puros são raros. A esta situação intermédia entre o equilíbrio isotópico e o fraccionamento cinético pode referir-se como fraccionamento em não equilíbrio. A verdade é que o estudo de sistemas reais "obriga" à aproximação a um ou outro modelo, porque são mais "fáceis" de tratar, quando na realidade os sistemas têm ambas as componentes (equilíbrio/cinético). A falta de garantia de completa irreversibilidade é uma das causas da dificuldade em medir laboratorialmente o fraccionamento cinético.

6.5 – Equação de balanço de massa isotópico

Cálculos usando uma equação de balanço de massa são de importância geral em estudos isotópicos. O uso de equações de balanço de massa aplicada ao cálculo da composição isotópica resultante da mistura de reservatórios de um mesmo composto químico com diferentes composições isotópicas é a situação que iremos abordar.

Da mistura de duas quantidades Q_1 e Q_2 de um mesmo composto químico com razões isotópicas R_1 e R_2 , obtém-se uma quantidade Q ($Q = Q_1 + Q_2$) com uma razão isotópica R . A aplicação de uma equação de balanço de massa permite escrever:

$$QR = Q_1R_1 + Q_2R_2 \quad (6.50)$$

ou seja, a razão isotópica para a mistura é:

$$R = R_1f_1 + R_2f_2 \quad (6.51)$$

em que f_1 e f_2 representam as contribuições fraccionais de cada componente na mistura (Figura 6.3).

Retomando a definição do valor δ (equação 6.3):

$$R_p (1+\delta) = R_p (1+\delta_1) f_1 + R_p (1+\delta_2) f_2 \quad (6.52)$$

e simplificando, pode escrever-se:

$$\delta = \delta_1 f_1 + \delta_2 f_2 \quad (6.53)$$

ou ainda, como $f_2 = 1-f_1$

$$\delta = \delta_1 f_1 + \delta_2 (1- f_1) \quad (6.54)$$

que é considerada uma aproximação válida do valor de δ para uma mistura linear binária (ou de mais componentes) tendo em conta o pequeno intervalo de variação dos valores de δ em amostras naturais. Esta expressão de conservação de massa é válida para sistemas em equilíbrio ou sob controlo cinético.

A pesquisa com isótopos estáveis faz uso frequente desta simples formulação matemática para quantificar a contribuição relativa de múltiplas fontes para a origem de um composto. Por exemplo, uma mistura entre águas com distintas composições isotópicas em ^{18}O pode ser analisada com base nos valores $\delta^{18}\text{O}$ da mistura e dos potenciais pólos da mistura utilizando este modelo numérico, contanto não tenha ocorrido fraccionamento após a mistura, ou seja, as composições isotópicas se misturaram conservativamente.

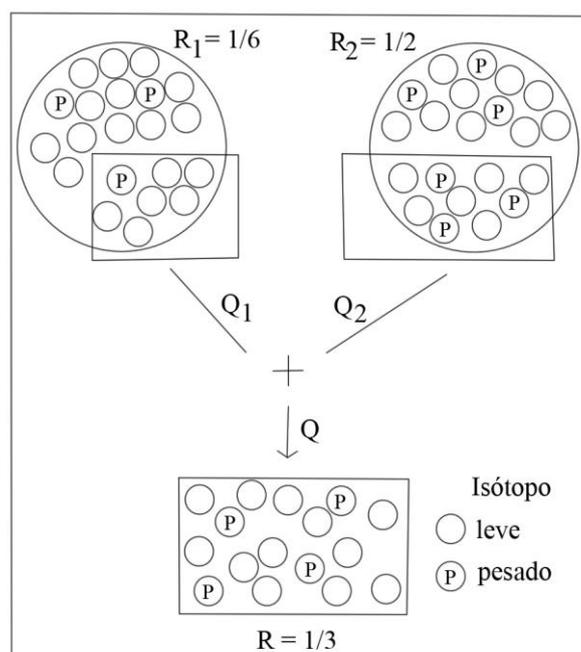


Figura 6.3 – Representação esquemática de uma mistura binária de compostos com diferentes composições isotópicas. $Q = Q_1 + Q_2$; $f_1 = Q_1/Q$; $f_2 = Q_2/Q$.

6.6 - O uso da equação de Rayleigh em sistemas isotópicos

Originalmente estabelecida para descrever a separação diferenciada de uma mistura de líquidos (destilação), a equação desenvolvida por Lord Rayleigh é usada com distintas aproximações em diversas áreas da ciência, entre as quais a da modelação da variação da composição isotópica de reagentes e produtos em sistemas isotópicos.

Na literatura isotópica, a forma geral da equação de Rayleigh, enuncia que a razão isotópica (R), num reservatório de reagentes em diminuição, é função da sua composição isotópica inicial (R_0), da fracção residual de reagente no reservatório (f) e do factor de fraccionamento para a reacção em causa ($\alpha_{\text{produto-reagente}}$) e escreve-se:

$$R = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad (6.55)$$

Aplicando logaritmos e convertendo as razões isotópicas em valores δ (‰), vem:

$$\ln (\delta+1000/\delta_0+1000) = (\alpha-1)\ln f \quad (6.56)$$

quando os valores de δ são pequenos (próximos aos valores dos padrões internacionais para as medidas a que se reportam) e os de α próximos da unidade, a equação pode simplificar-se (tendo ainda em atenção a relação entre 10^3 ($\alpha-1$) e ϵ), para:

$$\delta - \delta_0 \approx 10^3 (\alpha-1) \ln f \quad (6.57)$$

ou ainda:

$$\delta - \delta_0 \approx \epsilon \ln f^{-1} \quad (6.58)$$

As expressões que traduzem a distribuição das espécies isotópicas entre o reagente (ou substrato) e o produto são matematicamente deduzidas da equação de Rayleigh, contemplando as condições particulares dos sistemas envolvidos. Vários cenários devem ser considerados, tendo em atenção se reagente e produto são sistemas fechados ou abertos. A situação primeiramente abordada, e da qual derivou a utilização da equação de Rayleigh com aplicação isotópica, determina que o reservatório de reagente é quantitativamente limitado (sistema fechado relativamente ao reagente), vai diminuindo à medida que a reacção progride sendo o produto instantaneamente formado em equilíbrio isotópico removido do contacto com o reagente remanescente (sistema aberto relativamente ao produto). Um exemplo recorrentemente referido em hidrologia é o da condensação do vapor de água contido numa massa de ar durante a ocorrência de precipitação. Neste processo ocorre a progressiva diminuição do reservató-

1 - esta expressão vem ($\delta - \delta_0 \approx - \epsilon \ln f$) caso se considere o valor de α como sendo $\alpha_{\text{reagente-produto}}$.

rio de vapor de água, sendo o produto da reacção (precipitação) continuamente removido. Se a condensação ocorrer em condições de saturação, o equilíbrio isotópico é possível entre o vapor e o líquido formado, e este processo é comparado a uma "destilação Rayleigh".

Em sentido mais lato, o termo "destilação Rayleigh" é também usado noutras situações como por exemplo em processos que envolvam um fraccionamento cinético, outro que fraccionamento em equilíbrio, e em sistema aberto ou fechado com respeito ao produto.

Diferentes aproximações à equação de Rayleigh, permitem modelar a evolução isotópica de reagentes e produtos para um conjunto de processos fisico-químicos e biológicos tão diversificados como: a evaporação e condensação da água na atmosfera, a redução de sulfato a sulfídrico em aquíferos, metanogénese pela redução do CO₂ ou denitrificação.

6.6.1 - Representação gráfica da equação de Rayleigh aplicada à evolução de sistemas isotópicos

Considerando o exemplo de uma reacção unidireccional simples do tipo: R(S) → P em que o reagente (ou substracto) tem um valor arbitrário inicial δ_0 e o factor de fraccionamento ($\alpha_{\text{produto-reagente}}$) é constante durante o processo, a variação isotópica do subtrato relativamente à fracção de reagente que não reagiu (f) é dada pela equação:

$$\delta_{\text{reag}} \approx \delta_{0\text{reag}} + \varepsilon \ln f \quad (6.59)$$

que se obtém da equação (6.58) e graficamente é representada pela denominada curva do reagente "remanescente" que representa a evolução da composição isotópica do reservatório do reagente em diminuição (sistema fechado) (Figura 6.4). Esta evolução é a mesma quer o produto instantaneamente formado em cada instante t da reacção seja removido (produto instantâneo), ou acumule (produto acumulado) e forme um crescente e homogéneo reservatório de produto da reacção, correspondendo respectivamente a um sistema aberto e fechado relativamente ao produto. A redução bacteriológica de sulfato aquoso ilustra particularmente bem estes cenários: o produto da redução de sulfato pode ser removido do sistema por incorporação das espécies reduzidas em precipitados (p. ex. FeS) ou acumular-se na água (p.ex. como gás H₂S).

A composição isotópica do produto em condições de sistema aberto fica representada pela curva do produto instantâneo, que se refere ao produto formado num dado instante da conversão e dista da curva do reagente "remanescente" um valor ε constante (Figura 6.4). Nestas circunstâncias, o valor da separação isotópica ε , controla a cada instante a composição isotópica do produto.

Para o produto acumulado no decurso da reacção e formando um reservatório de composição isotópica homogénea, a evolução da sua composição isotópica deve derivar-se da composição isotópica do todo o sistema e para estas condições é válida a seguinte equação de balanço de massa:

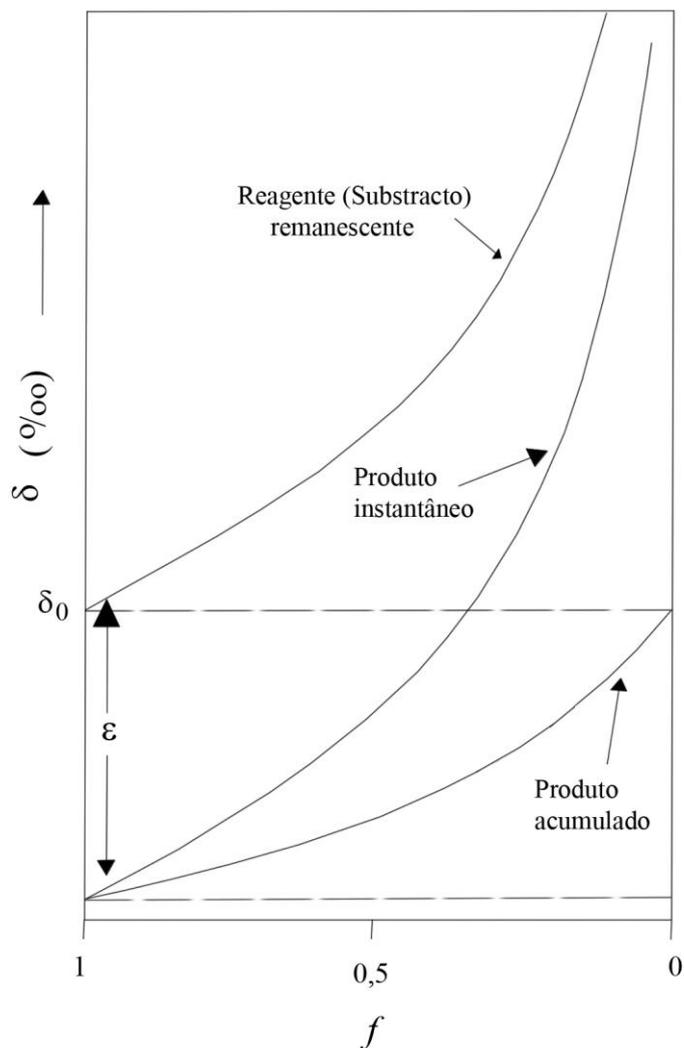


Figura 6.4 – Evolução isotópica do reagente, produto instantâneo e produto acumulado, durante processos de fracionamento isotópico cinéticos em sistema aberto e fechado com respeito aos reservatórios de reagente e produto. Descrição da figura no texto. Baseada em Fritz e Fontes (1980).

$$\delta_{0\text{reag}} = f \delta_{\text{reag}} + (1-f) \delta_{\text{produto}} \tag{6.60}$$

Combinando as equações (6.59 e 6.60), a composição isotópica do reservatório de produto pode ser determinado por:

$$\delta_{\text{produto}} = \delta_{\text{reag}} - \epsilon \ln f / (1-f) \tag{6.61}$$

$1 - \delta_{\text{produto}} = \delta_{\text{reag}} + \epsilon \ln f / (1-f)$ se ϵ se refere ao valor do reagente relativamente ao produto.

cuja representação gráfica está assinalada na Figura 6.4. Quando $f \rightarrow 0$ (a equação 6.61 é indefinida para $f = 0$), a curva do produto acumulado intersecta o valor de δ_0 , ou seja, para uma conversão de 100% do reagente, a composição isotópica do produto em sistema fechado torna-se igual à composição inicial do reagente.

Um contínuo fornecimento de reagente (reservatório infinito - sistema aberto) substituindo a fracção de material que reagiu conduz à constância da composição isotópica do reagente ($\delta_{\text{reag}} = \delta_0$ - recta a tracejado superior na Figura 6.4) e do produto (quer seja instantâneo ou cumulado) (recta a tracejado inferior na Figura 6.4), definindo linhas rectas paralelas entre si e afastadas do factor de separação isotópica ϵ .

6.6 – Espectrómetro de massa (de razão isotópica)

A análise de isótopos estáveis de elementos leves usa a técnica denominada por espectrometria de massa para a determinação de abundâncias relativas em amostras gasosas. O instrumento utilizado para essa medida é o espectrómetro de massa de razão isotópica (Isotope Ratio Mass Spectrometer - IRMS) cujo princípio de funcionamento consiste em usar campos magnéticos para separar partículas ionizadas em função da sua massa. São 4 as componentes principais de um espectrómetro de massa (Figura 6.5): 1) o sistema de admissão; 2) a fonte de ionização; 3) o analisador de massa; 4) o colectador de iões.

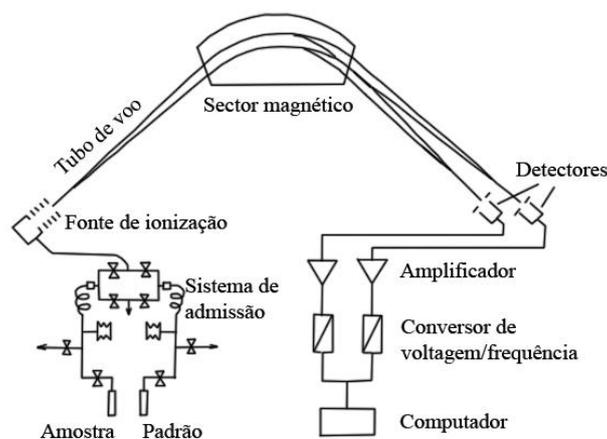


Figura 6.5 – Desenho esquemático de um espectrómetro de massa de razão isotópica. Modificado de Hoefs (2004).

O sistema de admissão (inlet system) providencia a entrada alternada da amostra e do gás de referência para o espectrómetro de massa. O fluxo de gás é viscoso o que impede o fraccionamento das amostras.

Na fonte de ionização as moléculas de gás são bombardeadas por electrões (tratando-se da frequentemente utilizada ionização por impacto electrónico) e convertidas em iões com carga positiva. Por aplicação de uma tensão, os iões adquirem aceleração e são encaminhados em feixes para o analisador de massa. Aqui, campos magnéticos separam os iões de acor-

do com a sua razão m/e (massa/carga) e deflece-os em trajetórias circulares, cujo raio (r) é proporcional à raiz quadrada da razão m/e como se deduz da equação:

$$r^2 = \frac{m}{e} \frac{2V}{B^2} \quad (6.62)$$

com m sendo a massa da partícula, e a sua carga, V o potencial de aceleração e B a intensidade do campo magnético.

Detectores/colectores (do tipo Faraday cup) estão colocados com precisão em cada trajetória para capturar iões com uma dada massa. A colisão dos iões com o detector produz impulsos eléctricos que depois são amplificados e convertidos em frequências (ou abundâncias), sob a forma de um espectro de massa, com uma série de picos de intensidade variável aos quais correspondem valores m/e de iões da amostra desconhecida e da amostra de referência. A comparação das frequências obtidas para os diferentes isótopos da amostra e do gás de referência fornecem a composição isotópica da amostra relativamente à do gás de referência (calibrado pelo correlativo padrão internacional primário a que se reportam no final, as medidas isotópicas do elemento considerado).

Refira-se ainda que um dos requisitos fundamentais de qualquer espectrómetro de massa é conseguir que os vários sectores trabalhem em altos vazios, com pressões inferiores a 10^{-6} mm Hg (ou torr) na fonte de impacto electrónico e da ordem dos 10^{-7} a 10^{-8} mm Hg no analisador. A complexidade da instrumentação e dos procedimentos associados às determinações analíticas pela espectrometria de massa, é desmontada na obra de Esteban (1993).

A maioria dos resultados apresentados neste trabalho foram obtidos em determinações realizadas em espectrómetros de massa de fonte gasosa, de admissão dupla, modelo Sira-II (fabricado pela empresa VG-Isotech actualmente denominada Micromass), existentes no laboratório de isótopos estáveis da Universidade de Salamanca¹. Este laboratório universitário, propicia trabalho de investigação em regime de colaboração, após adequada formação, na conversão das amostras e na sua purificação criogénica em linhas de vazio, ao gás apropriado a análise no espectrómetro.

Faremos referência às técnicas de preparação das amostras quando abordarmos os dados obtidos para os elementos estudados.

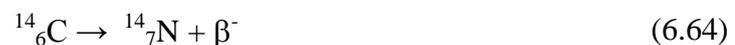
Independentemente do composto químico a que pertence, o hidrogénio foi analisado como H_2 , oxigénio e carbono como CO_2 e o enxofre como SO_2 . A precisão analítica (para 1σ) para os isótopos de hidrogénio é de 1,0 ‰ e de 0,2 ‰ para os isótopos dos restantes elementos. O pior valor de precisão para os isótopos de hidrogénio deve-se ao menor valor da razão absoluta D/H comparativamente às razões isotópicas de outros elementos. Contudo, trata-se de uma boa precisão tendo em conta os intervalos de variação dos valores que ocorrem em sistemas naturais.

1 - Na página da internet: <http://www3.usal.es/~isotopos/>, pode consultar-se informação detalhada sobre as determinações realizadas, instrumentação usada, política de qualidade e contactos do Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Salamanca.

6.7 - Isótopos radioactivos

Emitindo matéria e energia, os isótopos radioactivos (instáveis) transformam-se espontaneamente em nuclídeos estáveis (guardam indefinidamente a mesma estrutura). A tendência para que esta transformação ocorra é tanto maior quanto mais afastado, o núcleo do átomo radioactivo, estiver do denominado nível de estabilidade de referência. Para nuclídeos de pequena massa atómica a maior estabilidade é alcançada quando o número de neutrões (N) e prótons (Z) é aproximadamente igual, ou seja, N/Z aproximadamente igual a 1.

O hidrogénio e o carbono possuem dois isótopos radioactivos designados por trítio (^3H ; T) e radiocarbono (^{14}C), que decaem espontaneamente, formando átomos estáveis de hélio e azoto e produzindo radiação beta negativo, segundo as reacções simbolicamente escritas como:



6.7.1 - Lei do decaimento radioactivo

A velocidade a que ocorrem os processos de desintegração acima descritos é, em cada instante, proporcional ao número de átomos presentes no sistema considerado, tratando-se de reacções cinéticas de primeira ordem. Matematicamente, em notação diferencial, isto expressa-se como:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (6.65)$$

onde N é o número de radionuclídeos no instante t e λ uma constante de proporcionalidade conhecida por constante de decaimento e representa uma determinada probabilidade da ocorrência do processo, por unidade de tempo.

Integrando a equação anterior entre o instante inicial $t = 0$, em que existiam na amostra N_0 núcleos radioactivos, e o instante genérico t, em que subsistem N radionuclídeos, tem-se:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda dt \quad (6.66)$$

e

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda t \quad (6.67)$$

obtendo-se finalmente:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (6.68)$$

que é a lei exponencial que governa o decaimento radioactivo.

6.7.2 - Actividade radioactiva e tempo de meia vida

A constante de desintegração λ é específica para cada radionuclídeo e indica o grau de instabilidade do átomo radioactivo. Contudo, é usual como medida dessa instabilidade uma outra grandeza, conhecida por período de decaimento ou tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), definido como o intervalo de tempo durante o qual o número de átomos radioactivos inicialmente presentes numa amostra se desintegra e fica reduzido a metade, tendo-se então:

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2} \quad (6.69)$$

que substituído em (6.68):

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (6.70)$$

aplicando logaritmos e simplificando vem:

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (6.71)$$

O ^{14}C tem uma semi-vida de 5730 ± 40 anos e o trítio de 12,32 anos.

A actividade média de uma amostra radioactiva corresponde ao número médio de átomos que se desintegram, por unidade de tempo:

$$A = \frac{-dN}{dt} \quad (6.72)$$

e atendendo a (6.65) a actividade A vem dada por:

$$A = \lambda N \quad (6.73)$$

a unidade da actividade é o becquerel. O Bq é a unidade do S.I. para a radioactividade. 1 Bq corresponde a uma actividade de uma desintegração por segundo (ou dps).

Integrando a equação (6.73) considerando agora a actividade em vez do número de átomos N, obtém-se:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (6.74)$$

em que A_0 é a actividade no instante $t = 0$. A substituição nesta equação do valor de λ ($\lambda = 0.693/t_{1/2}$), rearranjando e expressando em ordem ao tempo:

$$t = \frac{t_{1/2}}{0,693} \ln \frac{A_0}{A} \quad (6.75)$$

Conhecidos, para o isótopo radioactivo, o tempo de meia vida, a actividade num tempo inicial (A_0) quando o sistema ficou isolado de qualquer fonte potencial do isótopo em causa, e a actividade (A) num tempo t correspondente ao momento da determinação, é possível calcular o tempo (em anos) correspondente ao período que mediou entre t_0 e t .

Aquela expressão funciona como o modelo matemático de todos os métodos radiométricos de datação. Como noutras áreas de investigação, a datação é a mais imediata e sugestiva aplicação destes isótopos em hidrogeologia, mas trata-se apenas de uma aplicação particular e nem sempre bem sucedida.

6.7.3 - Técnicas de medida

A desintegração dos radionuclídeos trítio e carbono 14 caracterizam-se pelo mesmo tipo de radioactividade. Um neutrão transforma-se em protão, libertando-se um electrão partícula beta (equações 6.63 e 6.64). Esta radiação beta, ainda que pequena (com uma energia de 0,0186 Mev e de 0,165 Mev para o decaimento do trítio e do ^{14}C , respectivamente), permite a determinação da actividade daqueles isótopos por contagem dos decaimentos que ocorrem num dado período de tempo. Conhecida a taxa de decaimento calcula-se a abundância do isótopo radioactivo na amostra. Há dois tipos de contadores radiométricos: contadores proporcionais a gás e contadores de cintilação líquida.

Os contadores proporcionais a gás são usados para determinar a emissão de radiações (alfa e beta). Primeiro, em adequadas linhas de vácuo, o carbono contido na amostra é convertido em CO_2 ou metano (CH_4), ou no caso do hidrogénio convertido a propano (C_3H_8). Realizada a síntese do gás que incorpora o elemento a analisar, a amostra é colocada numa câmara de contagem onde se detectam electronicamente as radiações emitidas pelo decaimento dos átomos radioactivos.

A contagem por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo, requer a dissolução da amostra num solvente ou sequência de solventes (usualmente o benzeno), que vão actuar como cintiladores ou materiais que apresentam fluorescência (emitem um fotão) sempre que um decaimento β^- ocorra. Esta luz é convertida em impulsos eléctricos que depois são amplificados e contados. A actividade da amostra é quantificada, usando padrões calibrados de actividade conhecida.

6.7.3.1 - Expressão dos resultados

As concentrações em trítio são expressas em unidades de trítio (UT em português, e TU do inglês "tritium unit"). Por definição 1 UT representa 1 átomo de ^3H por 10^{18} átomos de ^2H e ^1H . Se expresso em actividade (número de desintegrações por segundo por unidade de tempo e de massa) uma unidade de trítio representa para 1 Kg de água uma radioactividade de 0,118 Bq (1 Bq = uma desintegração por segundo).

Em águas, o trítio é tradicionalmente medido numa amostra na qual se realiza previamente o enriquecimento electrolítico em ^3H , prior à contagem do decaimento beta emitido, com um contador de cintilação líquida, conseguindo-se assim um limite de detecção (de aproximadamente 0,7 UT) cerca de dez vezes superior ao que se conseguiria com uma contagem directa (7 UT). Com a síntese de propano a precisão melhora alcançando valores de $\pm 0,1$ UT.

A actividade em ^{14}C de uma amostra vem referenciada à actividade do padrão internacional Ácido Oxálico do National Bureau of Standards (NBS Oxalic Acid Standard Reference Material) e expressa-se como percentagem de carbono moderno (pCm em português, do inglês "percent of modern carbon - pmC"). A actividade do "carbono moderno" é definido como sendo 0,95 vezes a actividade em ^{14}C do material de referência ácido oxálico em 1950 (com um valor $\delta^{13}\text{C}$ de -19,3 ‰). Aquele valor aproxima-se da actividade radioactiva de uma madeira crescida em 1890 em ambiente livre de CO_2 de origem fóssil e corresponde a 13,56 dpm/g de carbono.

A contagem das partículas β produzidas pelo decaimento de átomos de ^{14}C é o método "clássico" de determinação da radioactividade de uma amostra. Esta técnica necessita de 1 a 3g de carbono para análise, e permite a detecção de valores de actividades tão pequenos quanto 0,5 pCm, quando a amostra de carbonato é convertida a benzeno (C_6H_6). Contudo, procedimentos como a diluição com CO_2 isento de ^{14}C permitindo a determinação de actividades em amostras de tamanho inferior a 1g de carbono ou o uso de compostos com elevada capacidade de absorção de CO_2 que permitem substituir a sempre morosa síntese de benzeno, diminuem a precisão analítica desta técnica até valores de ± 5 pCm. Como nota informativa, saliente-se a progressiva substituição da espectrometria de cintilação líquida pela espectrometria de aceleração de massa, em que o equipamento utilizado faz a contagem directa do número de átomos de ^{14}C em amostras de muito reduzidas dimensões (microgramas de carbono) e com uma precisão analítica superior ao método clássico. O custo elevado é o principal óbice à utilização mais expandida desta técnica.

CAPÍTULO 7

ISÓTOPOS DE OXIGÉNIO E HIDROGÉNIO DA MOLÉCULA DE ÁGUA

7.1 - Isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio

7.1.1 - Introdução

O uso dos isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio constituintes da molécula de água, estão no advento da aplicação das técnicas isotópicas a fluidos de sistemas termominerais. A similitude entre a composição isotópica das nascentes minerais emergentes em diversas regiões do globo e a da água de precipitação local, é a prova concludente que aquelas, mais não são, que o retorno à fase superficial do ciclo hidrológico de águas meteóricas infiltradas no passado e com percursos diferenciados na crosta terrestre.

Devido ao trabalho pioneiro de Craig (1961), a enigmática e controversa questão sobre a origem de fluidos termominerais (magmática e metamórfica *versus* meteórica) passou a dispor de uma base científica de discussão, com a acrescida possibilidade das águas guardarem memória isotópica de processos geoquímicos ocorridos na sua incursão pelo interior da terra, o que reflectiria o seu historial.

Intimamente associados na molécula de água, sendo afectados pelos mesmos mecanismos de fraccionamento, a discussão isotópica destes elementos é habitualmente feita em conjunto.

7.1.2 - Fraccionamento isotópico na atmosfera (durante a evaporação e condensação da água)

7.1.2.1 - Fraccionamento cinético durante a evaporação (primária)

Virtualmente, quase todas as águas subterrâneas doces que recentemente estiveram envolvidas na circulação atmosférica têm valores de δD e $\delta^{18}O$ negativos relativamente aos da água do mar de onde tiveram origem, e que constitui o padrão de referência a que se reportam as medidas (VSMOW).

A diminuição em isótopos pesados, ocorre desde logo, porque durante a evaporação primária da água a partir da superfície dos oceanos, o vapor de água que se forma fica enriquecido em ^{16}O e 1H , devido ao facto das moléculas de água que contêm os isótopos mais leves terem uma pressão de vapor superior ao das moléculas de água mais pesadas (*v.d* Tabela 6.3). Se a evaporação se processar em condições de humidade ambiental próximas da saturação do ar, é equivalente a uma evaporação em condições de sistema fechado, proporcionando-se o equilíbrio isotópico entre a fase de vapor e a água dos oceanos. A composição isotópica

do vapor formado fica controlada por factores de fraccionamento de equilíbrio. Contudo, raramente esta é a situação que ocorre, e a existência frequente de um défice de humidade ambiental determina uma composição isotópica regulada por factores de fraccionamento cinético.

7.1.2.2 - Fraccionamento isotópico em equilíbrio durante a condensação do vapor de água

O vapor de água formado e que entra na dinâmica circulação atmosférica experimentará o fenómeno físico contrário (condensação), quando a massa de ar que o contiver arrefecer, por expansão ao passar de maiores para menores pressões (o ar quente sobe e arrefece adiabaticamente), ou por irradiação de calor ao deslocar-se para latitudes superiores e/ou entrar nos continentes. A diminuição de temperatura aumenta a humidade relativa do ar até à saturação, a que se segue a condensação de parte do vapor de água com a consequente formação de nuvens e provável queda de precipitação, mantendo-se o equilíbrio termodinâmico do sistema. Este processo desencadeia também uma repartição de isótopos entre a fase líquida (ou sólida em tratando-se de neve) e a fase gasosa, com os isótopos mais pesados concentrados preferencialmente na fase líquida (principalmente HD^{16}O e H_2^{18}O), ou seja, a chuva fica enriquecida nos isótopos ^{18}O e D relativamente ao vapor de água, estando ambos isotopicamente empobrecidos relativamente à água do mar (Figura 7.1).

O processo de condensação do vapor de água é multifaseado. À medida que a massa de ar húmido arrefece apenas se dá a condensação de parte do vapor de água nela existente, ficando uma fracção residual que só condensará em etapas posteriores de maior arrefecimento e consequentemente com maior fraccionamento isotópico. Assim, as primeiras precipitações são isotopicamente mais pesadas que precipitações subsequentes, pois estas últimas, provêm de vapor de água progressivamente mais exaurido em isótopos pesados de oxigénio e hidrogénio.

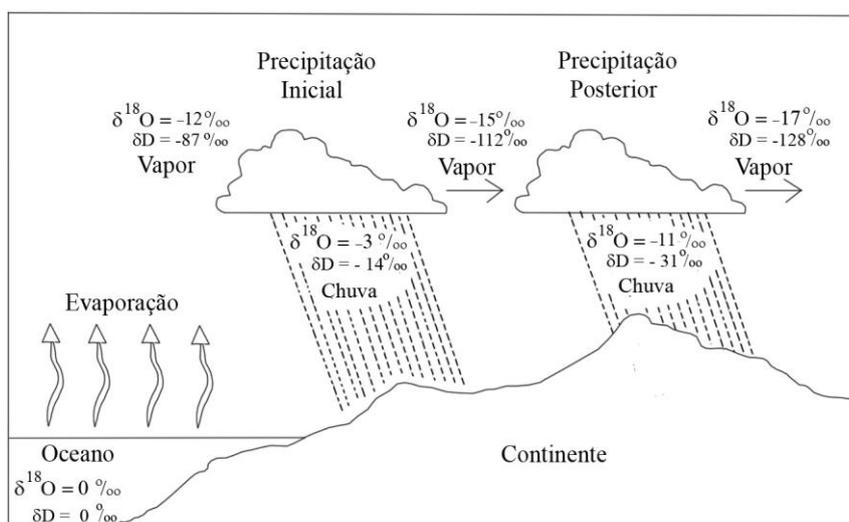


Figura 7.1 – Evolução da composição isotópica da água na atmosfera. Baseado em figura do sítio: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html> (2005).

Isto conduz à associação do fraccionamento isotópico a um processo Rayleigh, sendo matematicamente possível antecipar os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD das diferentes fases nas diferentes etapas de evolução das massas de ar. Detalhes sobre a teoria do fraccionamento isotópico destes elementos e a sua aplicação hidrológica existem em variadas publicações de entre as quais referimos: IAEA (2005), Clark e Fritz (1997) e Fritz e Fontes (1980).

7.1.3 - Factores que controlam os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ das águas meteóricas

A temperatura é o denominador comum a uma série de mecanismos que forçam à condensação do vapor de água contido nas massas de ar, sendo então possível relacionar a composição isotópica da precipitação às escalas global, regional e local, com um conjunto de factores geográficos (a) e temporais (b), que se enumeram seguidamente:

a) quanto maiores forem: a altitude, a latitude, e a distância à linha de costa do local de precipitação, maior será o empobrecimento em ^{18}O e D da precipitação. São os denominados:

a.1) efeito da altitude (ou alpino): durante a subida de ar húmido devido a obstáculos orográficos a temperatura diminui e a precipitação gerada apresenta conteúdo isotópico em ^{18}O e D progressivamente inferiores. Gradientes de altitude típicos para a diminuição em ^{18}O situam-se entre os cerca de -0,15 a -0,5 ‰ /100 m de aumento de altitude, e um correlativo decréscimo de cerca de -1 a -4 ‰ em deutério (Clark e Fritz, 1997). Este é dos efeitos com maior interesse em estudos hidrogeológicos pois permite distinguir ambientes de recarga localizados a diferentes altitudes. Mas estando muito dependente das características topográficas, os gradientes deverão, sempre que possível, ser estabelecidos localmente para as respectivas áreas em estudo.

a.2) efeito da latitude: a circulação global das massas de ar de zonas oceânicas equatoriais e tropicais quentes em direcção a zonas temperadas e aos pólos, com temperaturas inferiores, determina a ocorrência de chuvas mais leves isotopicamente.

a.3) efeito continental: quando o ar húmido se move para o interior dos continentes e se afasta da fonte de evaporação, passando por episódios de condensação que diminuem o sempre limitado vapor de água numa dada massa de ar, a assinatura isotópica do vapor e da precipitação variam continuamente no sentido de um empobrecimento em isótopos pesados de hidrogénio e oxigénio.

b) anualmente são esperados efeitos sazonais pois as temperaturas de condensação no inverno são inferiores às de verão, proporcionando fraccionamento isotópico distinto; este efeito reproduz-se a uma escala temporal mais ampla, traduzindo variações climáticas a longo termo (paleoclimas). Períodos climáticos mais frios e mais húmidos (como por exemplo durante as glaciações do Pleistocénico) deram chuvas depauperadas em isótopos pesados comparativamente às de períodos mais quentes (clima actual). Outro efeito observado é o da quantidade, sendo que, as chuvas mais abundantes são mais ligeiras isotopicamente que as produzidas em episódios de fraca pluviosidade.

Exemplificamos alguns destes efeitos com a Figura 7.2, que mostra a distribuição da composição isotópica da precipitação em vários locais do Norte de Portugal. O mapa ilustra como os valores de δD e $\delta^{18}O$ decrescem de uma área costeira para o interior a maior altitude. Os valores mais elevados são encontrados na estação meteorológica do Porto ($\delta D = -25,7 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = -4,39 \text{ ‰}$) passando para valores progressivamente mais negativos no interior do país, (estações meteorológicas de Vila Real: $\delta D = -43,8 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = -5,93 \text{ ‰}$ e de Bragança: $\delta D = -50,3 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = -7,72 \text{ ‰}$) traduzindo o efeito combinado da continentalidade e maior altitude a que ocorre a precipitação. A estação de Penhas Douradas embora seja a que está localizada a maior altitude, com a temperatura média do ar mais baixa, e com os mais elevados registos de precipitação, apresenta valores de δD ($-48,0 \text{ ‰}$) e $\delta^{18}O$ ($-7,48 \text{ ‰}$) semelhantes aos registados em Bragança (o valor de δD é mesmo algo inferior), o que poderá significar maior número de etapas de condensação do vapor de água contido nas massas de ar que aí circulam, comparativamente a Penhas Douradas.

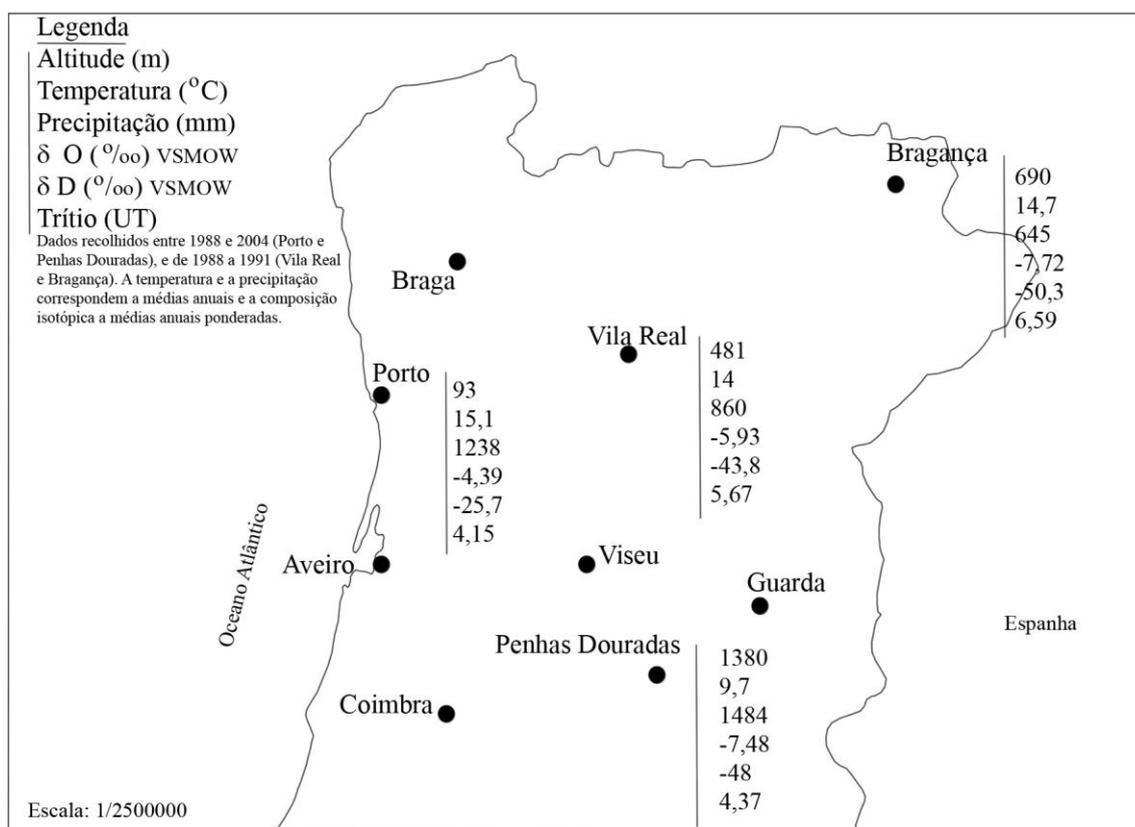


Figura 7.2 – Distribuição dos valores de δD e $\delta^{18}O$ para a precipitação no Norte de Portugal registados pelas estações (Porto, Penhas Douradas, Vila Real e Bragança), que integram a rede mundial de monitorização do IAEA/WMO, cuja base de dados está disponível em <http://www.iaea.org/water> (2005).

7.1.4 - Relação entre os valores de δD e $\delta^{18}O$ das águas meteóricas: Linhas das Águas Meteóricas

Craig (1961), observou que os valores de δD e $\delta^{18}O$ das águas de precipitação, que não tenham experimentado fenómenos de evaporação secundária, se exprimem à escala mundial como uma recta cuja equação:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10 \quad (7.1)$$

ficou conhecida como Linha das Águas Meteóricas Mundiais (LAMM, ou GMWL do inglês Global Meteorical Water Line). Passados 30 anos, este modelo é validado e apresentado com um pequeno refinamento por Rozanski (1993, *in* Clark e Fritz, 1997), resultante da aplicação de uma regressão linear a valores médios anuais ponderados de δD e $\delta^{18}O$ da precipitação colhida em estações da rede global de observação do IAEA/WMO (International Atomic Energy Agency/ World Meteorological Organization), e que fornece a seguinte equação:

$$\delta D = 8,17 (\pm 0,07) \delta^{18}O + 11,27 (\pm 0,65) \quad (7.2)$$

Contudo, a análise daqueles dados para o período 1961 – 2000, usando a mesma metodologia, revelam uma aproximação aos coeficientes da equação de Craig (1961), que é para um cálculo ponderado (Gourcy *et al.*, 2005):

$$\delta D = 8,14 (\pm 0,02) \delta^{18}O + 10,9 (\pm 0,2) \quad (7.3)$$

e para a média aritmética:

$$\delta D = 8,07 (\pm 0,02) \delta^{18}O + 9,9 (\pm 0,1) \quad (7.4)$$

É notável como Craig (1961) com um conjunto pequeno de dados antecipou a equação para a linha de águas meteóricas global, não tendo a sua equação caído em desuso.

Verifica-se que, geralmente, o valor da inclinação daquela recta (s), reflectirá o facto dos factores de fraccionamento em equilíbrio, serem para o deutério cerca de 8 ($\pm 0,5$) vezes superiores aos do oxigénio de massa 18, considerando as temperaturas a que ocorrem a maioria dos processos hidrológicos. Por exemplo:

$$s \cong 10^3 \ln \alpha^2 H_{l-v} / 10^3 \ln \alpha^{18} O_{l-v} = 8,2 \text{ a } 25^\circ C \quad (\text{Majoube, 1971}) \quad (7.5)$$

A ordenada na origem que assume um valor médio de 10 ‰ à escala planetária, marca o excesso em deutério definido por Dansgaard (1964) para uma dada amostra de água, como sendo:

$$d = \delta D - 8 \delta^{18}O \text{ (‰)} \quad (7.6)$$

Este valor, assinala as condições de evaporação prevalentes na região oceânica, em que se produziu o vapor de água que originou a água amostrada. O excesso em deutério constitui-se num sinal que é muitas vezes conservado em toda a trajectória das massas de ar húmido formadas, ficando registado nos eventos de precipitação que aquelas irão experimentar, constituindo-se em "marcador" isotópico.

Linhas das águas meteóricas regionais ou locais podem apresentar desvios relativamente a este comportamento global, pelo declive e/ou pelo valor da intercepção, mantendo-se contudo a correlação linear entre os valores de $\delta^{18}O$ e δD .

Numa primeira etapa do processo de evaporação, o vapor de água é libertado da água no estado líquido (dos oceanos, lagos, gotas de chuva, etc.) para uma finíssima camada (espessura de micra), completamente saturada, acima da interface com a água e em equilíbrio isotópico com a coluna de água. A partir desta camada fronteira, o vapor de água difunde-se na atmosfera em diferentes direcções, e fracciona-se devido à diferença de difusividade das distintas espécies moleculares da água (a difusividade no ar da molécula $^1H_2^{16}O$ é superior ao das moléculas $^2H^1H^{16}O$ e $H_2^{18}O$). Isto imprime um efeito isotópico cinético ao vapor de água resultante, determinado pelas condições físicas médias (salinidade, temperatura do ar, temperatura da água do mar, velocidade do vento à superfície da água e, de forma mais importante, a humidade relativa do ar que existe na área de origem das massas de ar húmida. Gonfiantini (1986) descreve o enriquecimento isotópico ($\Delta \epsilon$) do vapor de água relativamente à água do mar devido ao fraccionamento cinético para diferentes valores de humidade relativa (h) pelas seguintes equações:

$$\Delta \epsilon^{18}O_{l-v} = 14,2 (1-h) \text{ ‰} \quad (7.7)$$

$$\Delta \epsilon^{2}H_{l-v} = 12,5 (1-h) \text{ ‰} \quad (7.8)$$

Quanto menor for a humidade relativa mais rápida será a velocidade de evaporação e maior o fraccionamento cinético, afectando de forma diferenciada o oxigénio e o hidrogénio. O enriquecimento total entre a coluna de água e o vapor que incorpora a coluna de ar, afastado da interface, será, por exemplo, para o ^{18}O , dado pela soma do efeito cinético mencionado ($\Delta \epsilon^{18}O_{l-v}$), com o factor de enriquecimento para a troca isotópica em equilíbrio ($\epsilon^{18}O_{l-v}$), entre a água líquida e o vapor, ou seja:

$$\delta^{18}O_l - \delta^{18}O_v = \epsilon^{18}O_{l-v} + \Delta \epsilon^{18}O_{l-v} \quad (\text{Clark e Fritz, 1997}) \quad (7.9)$$

É o fluxo de vapor de água atmosférico formado durante o processo de evaporação primária de água dos oceanos entre os paralelos $30^\circ S$ e $30^\circ N$, em condições de humidade relativa média ligeiramente acima dos 85%, que irá produzir uma precipitação com um excesso de deutério médio global de 10 ‰ (Clark e Fritz, 1997) (Figura 7.3). Em condições de

humidade relativa da ordem dos 100 % (regiões húmidas) formar-se-ia vapor em equilíbrio isotópico com a água do mar ($d = 0 ‰$), e valores inferiores de h (regiões mais áridas) proporcionam valores de d progressivamente crescentes. A Tabela 7.1 apresenta exemplos de equações de linhas de águas meteóricas regionais que apresentam desvios do parâmetro "d" em relação à média global. Quanto maior for o défice de humidade na fase de vapor mais pronunciado será aquele índice de desequilíbrio.

Além de influenciarem o valor de excesso de deutério, as condições de humidade ambiental ditam mudanças no gradiente da recta de águas meteóricas quando submetidas a uma evaporação (secundária), por exemplo, durante a queda das gotas de água em climas áridos e semi-áridos ou a evaporação de massas de água interiores (constituindo reservatórios limitados). Tratam-se de processos em não equilíbrio que enriquecem em isótopos pesados a água residual, e a inclinação da recta de regressão linear entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD passa do valor 8 para valores inferiores, com frequência entre 3 e 5. Para valores de humidade relativa baixos ($< 25\%$) a inclinação da recta de evaporação será próximo de 4 e para valores de h próximos de 75% o valor de s (inclinação) será cerca de 5. Apenas para uma humidade relativa à volta dos 90% o valor de s se aproxima de 8.

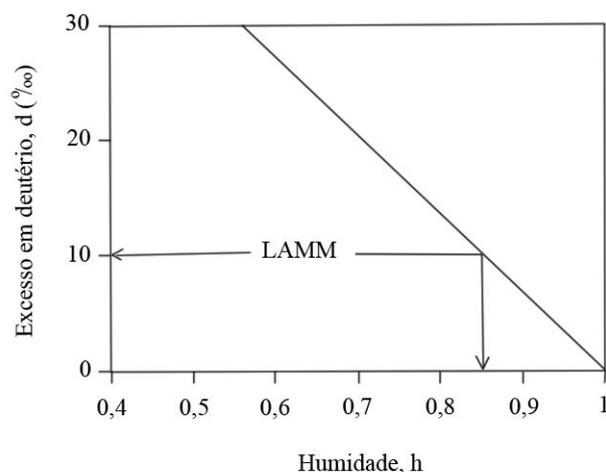


Figura 7.3 – O parâmetro excesso em deutério “d” em função da humidade “h” durante a evaporação da água da superfície dos oceanos. Retirada de Clark e Fritz (1997).

Tabela 7.1 – Exemplos de linhas de águas meteóricas a várias escalas. Fontes: Craig (1961), Clark e Fritz (1997).

Região	Linha águas meteóricas
LAMM (global)	$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$
Hemisfério Norte (continental)	$\delta\text{D} = (8,1 \pm 1) \delta^{18}\text{O} + (11 \pm 1)$
Mediterrâneo - Médio Oriente (regional)	$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 22$
Nordeste do Brasil (regional)	$\delta\text{D} = 6,4 \delta^{18}\text{O} + 5,5$
Viena – Áustria (local)	$\delta\text{D} = 7,1 \delta^{18}\text{O} - 1,4$
Otava – Canadá (local)	$\delta\text{D} = 7,6 \delta^{18}\text{O} + 6,5$

A intersecção numa linha de evaporação com a linha das águas meteóricas fornece os valores da composição isotópica da água antes de ter ocorrido a evaporação secundária.

O diagrama da Figura 7.4 exemplifica os principais factores e processos hidrológicos que afectam a inclinação e o excesso em deutério para linhas de águas meteóricas.

Devido à grande variação das condições fisiográficas e climáticas a variadas escalas (local, regional e continental) as linhas de águas meteóricas podem diferir bastante das condições médias globais definidas pela LAMM, como já foi referido e exemplificado na Tabela 7.1. Por exemplo, o elevado valor de “d” para a precipitação no Mediterrâneo Oriental está na adição secundária de vapor de água evaporado de bacias continentais que se juntou à massa de ar que transitava terra adentro. É um exemplo de como o excesso em deutério oferece uma pista sobre os processos que o vapor de água experimentou.

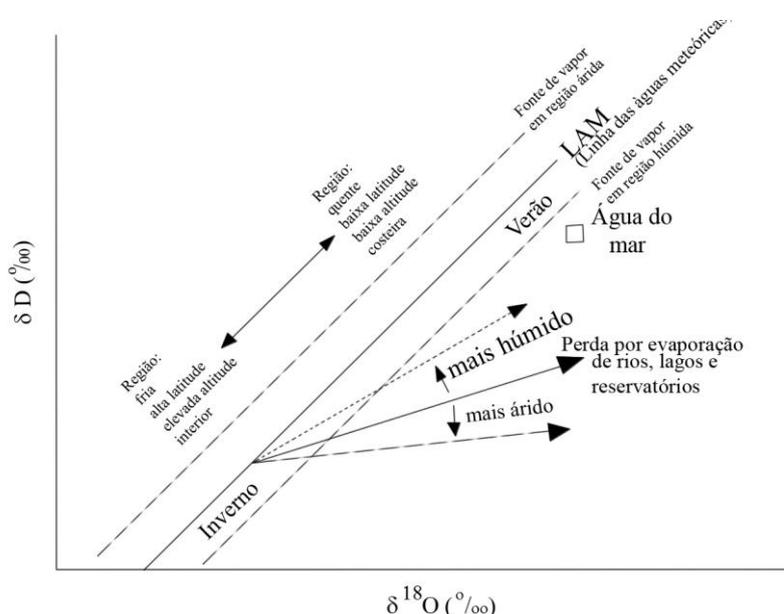


Figura 7.4 – Diagrama esquemático sobre factores e processos hidrológicos que afectam a composição isotópica da água na atmosfera. Extraída do sítio: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html> (2005)

7.1.5 - Desvios da composição em deutério e oxigénio-18 das águas subterrâneas relativamente à LAMM

Tendo presentes as variáveis ambientais de que depende a eficiente infiltração da água de precipitação no subsolo, é espantoso verificar que, em climas temperados húmidos, alcançamos o nível freático com uma composição isotópica próxima da média ponderada da precipitação anual para a área (Gat, 1980; Hoefs, 1997; Clark e Fritz, 1997). Este comportamento conservativo da composição isotópica é particularmente verdadeiro para águas em ambientes de baixa temperatura e tempos curtos de contacto com a rocha reservatório. Outros ambientes podem contudo alterar a composição isotópica original, através de um conjunto de processos de troca isotópica facilitados por uma interacção mais prolongada e intensa da água com a

matriz mineralógica do aquífero ou com fases gasosas presentes no sistema, como os que estão esquematizados na Figura 7.5.

O exemplo mais referido na literatura que aborda sistemas geotérmicos que alcançam elevadas temperaturas é o da troca entre os isótopos 16 e 18 do oxigénio da água e os dos minerais da rocha, obtendo-se como resultado deste processo um enriquecimento da água no isótopo 18 do oxigénio. Num diagrama $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ aquele enriquecimento provoca um deslocamento ("shift") característico do posicionamento da água com nova assinatura relativamente ao da água meteórica local da qual evoluiu, no sentido de valores de $\delta^{18}\text{O}$ menos negativos (v.d Figura 7.6).

A grandeza do "shift" isotópico dependerá dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ originais da água e da rocha, da mineralogia e textura da rocha, temperatura, razão água - rocha e do tempo de contacto entre as fases (Truesdell e Hulston, 1980). Na Figura 7.6 os deslocamentos dos valores do $\delta^{18}\text{O}$ observado em diversos sistemas geotérmicos com temperaturas até cerca de 300 °C é indicador da tendência para o equilíbrio isotópico entre as empobrecidas águas meteóricas e as mais enriquecidas rochas reservatório, no que ao isótopo 18 do oxigénio diz respeito. Reservatórios carbonatados estão significativamente enriquecidos em ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}$ a variar entre os +20 e +30 ‰VSMOW) relativamente a águas meteóricas ($\delta^{18}\text{O} < 0$ ‰ VSMOW). Este maior grau de desequilíbrio isotópico acaba por proporcionar a elevadas temperaturas uma mais intensa troca isotópica, pelo que em equilíbrio com a rocha reservatório as águas apresentam maiores desvios no valor de $\delta^{18}\text{O}$ (Lanzarote e Salton Sea). Geralmente, menos expressivos em grandeza, são os desvios observados em sistemas instalados em rochas cristalinas (Wairakei, Broadlands, The Geysers, Salton Sea e Lassen Park) e vulcânicas (Larderello e Yellowstone Park) com valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variarem num mais estreito intervalo definido pelos valores 8 a 12‰ VSMOW.

A questão da contribuição de águas que nunca estiveram em contacto com a hidrosfera (ditas águas magmáticas ou juvenis), fica para estes sistemas geotérmicos esclarecida. A existir, essa participação estabeleceria linhas de mistura que se desenvolveriam desde a posição das águas meteóricas de cada sistema e convergiriam para a zona do diagrama que representa a provável composição de águas magmáticas ($\delta^{18}\text{O} = 6$ a 9‰ e $\delta\text{D} = -70$ a -80‰) segundo a estimativa de White (1974). Salvo uma improvável coincidência da composição isotópica em hidrogénio da água meteórica e da água magmática, as linhas de mistura não poderiam ser horizontais, pois teriam que evidenciar variação concomitante dos valores $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$.

Os "shifts" estritamente horizontais dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos fluidos termais, ficam a dever-se à ausência de hidrogénio entre os minerais que habitualmente são os principais constituintes das rochas (carbonatos, feldspatos e os vários polimorfos da sílica). Contudo, em sistemas cujas rochas apresentem uma maior abundância de minerais micáceos e argilosos (contêm hidrogénio em pequena proporção), alguma troca isotópica de deutério é possível.

Em ambientes a baixa temperatura, as reacções de alteração de minerais silicatados e a sua evolução para argilas são consumidoras de água, o que pode possibilitar a evolução isotópica da água em contacto com rochas cristalinas, aligeirando-a em ^{18}O e enriquecendo-a em D, projectando-se acima da linha das águas meteóricas (Figura 7.5). Se é marcante a variação

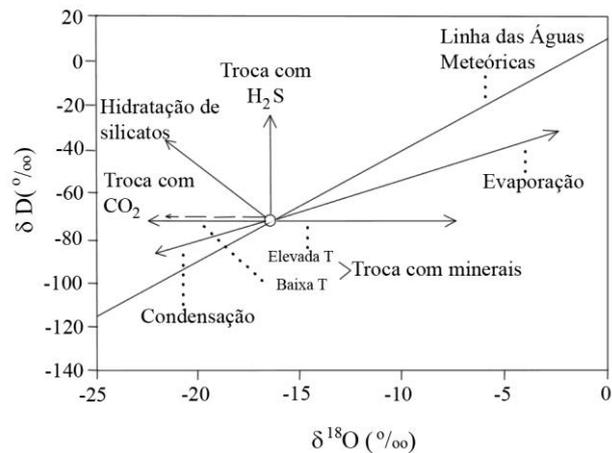


Figura 7.5 – Tendências esquemáticas de diferentes processos de troca isotópica que podem influenciar os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD de águas subterrâneas. Extraída de: <http://snr.unl.edu/harvey/isoprimer.htm#>

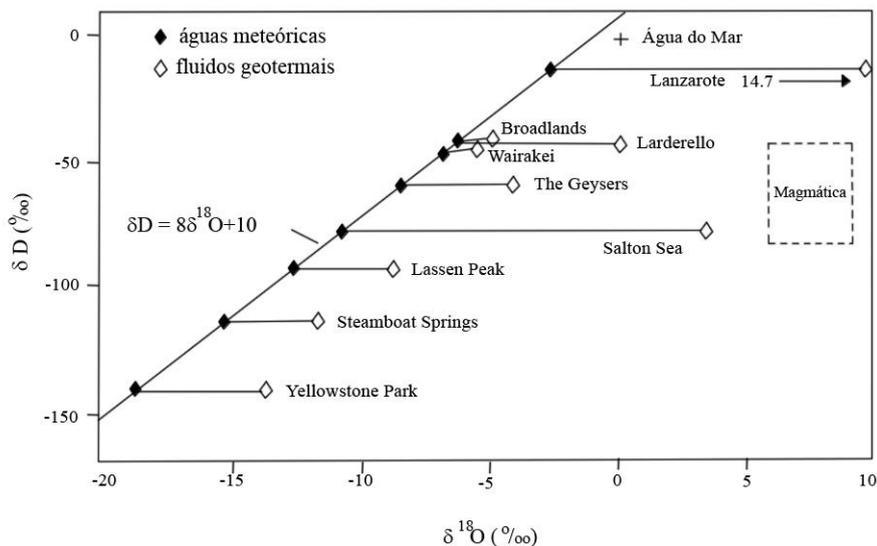


Figura 7.6 – Enriquecimento em oxigénio-18 de fluidos geotermiais comparativamente às águas meteóricas locais. Extraída de Nicholson (1993).

isotópica foi porque se cumpriram duas condições: valores da razão água-rocha baixos e tempos de contacto entre o fluido e a rocha à escala geológica, porque a hidratação e a troca isotópica são muito lentas a baixas temperaturas. São os casos estudados de salmouras nos escudos canadianos e escandinavo (Frape *et al.*, 1984).

As trocas isotópicas com fases gasosas (CO_2 e H_2S) podem empobrecer (intercâmbio com o CO_2 a baixa temperatura) ou enriquecer (intercâmbio com o CO_2 a elevada temperatura) a água em ^{18}O , e enriquece-la em D (troca isotópica com o H_2S). Raramente são observados na natureza pois, só em especiais circunstâncias a razão gás - água é suficientemente elevada para afectar a composição isotópica do fluido (Clark e Fritz, 1997).

Os isótopos de oxigénio e hidrogénio podem ainda fornecer indicação sobre processos de mistura, tornando-se úteis na monitorização da exploração de sistemas hidrominerais.

7.1.6 - Amostragem e procedimentos analíticos

A informação que procurámos com o uso destes isótopos requer a obtenção de pares de valores δD e $\delta^{18}O$ para as águas minerais, mas também para águas subsuperficiais locais aos pólos minerais. No propósito desta tese, e segundo um critério de exequibilidade, limitamos a caracterização dos isótopos estáveis da molécula de água a quatro nascentes termominerais localizadas na bacia hidrográfica do rio Dão (Granjal, Sangemil, Alcafache e Cavaca) e a algumas águas subterrâneas pouco evoluídas, que brotam próximo das emergências minerais.

O conjunto dos locais de amostragem define, grosso modo, um perfil longitudinal à bacia hidrográfica do Rio Dão, acompanhando o vale do rio, desde a zona da nascente à sua confluência com o Rio Mondego (Figura 7.7). A este restrito conjunto de dados juntaremos, para discussão, sempre que conveniente, os resultados analíticos obtidos em colheitas mais recentes, feitas para este estudo, e também dos dados publicados em outros trabalhos.

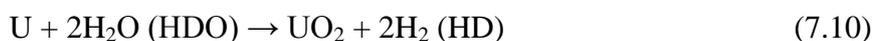
7.1.6.1 - Colheita e preservação das amostras

As amostras de água foram colhidas usando frascos de polietileno de dupla rolha com capacidade de 100 ml. Depois de lavados com a água a amostrar, os frascos foram completamente encheidos de modo a evitar a presença de bolhas de ar e encerrados. No laboratório foram ainda selados com parafina. Evitar qualquer evaporação que possa enriquecer isotopicamente a água residual é a única prevenção em torno do procedimento de colheita e armazenamento.

7.1.6.2 - Técnicas de preparação das amostras para medição por espectrometria de massa

A técnica de espectrometria de massa de fonte gasosa é incompatível com gases condensáveis, em particular da molécula de água, que possui uma elevada capacidade de aderência às componentes do espectrómetro, criando dificuldades na sua eliminação após determinação. Daí recorrer-se à transferência da composição isotópica do hidrogénio e do oxigénio das amostras de água para compostos mais facilmente analisáveis como os gases de hidrogénio e dióxido de carbono.

A análise dos isótopos de hidrogénio (D/H) foi realizada em H_2 gás, produzido pela redução a elevada temperatura (750 °C) de *ca.* de 5 μl de água com urânio empobrecido, segundo a reacção quase total:



transformando-se em óxido de urânio e hidrogénio gasoso. O procedimento é descrito por Bigeleisen *et al.* (1952) e Godfrey (1962).

Por sua vez a medição da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de águas foi feito sobre o CO_2 obtido pela conversão de todo o oxigénio contido em *ca.* de 1 - 5 μl de água, pelo método da guanidina (Dugan *et al.* 1985), cuja reacção genérica, sem indicar complexos passos intermédios é:



Os gases produzidos são depois submetidos a padronizados procedimentos de purificação criogénica, em linhas de alto vazio, antes das suas composições isotópicas terem sido determinadas num espectrómetro de massa tipo "dual inlet" SIRA-II, no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Salamanca. Os resultados estão expressos em valores δ (‰) relativamente ao padrão VSMOW (δD e $\delta^{18}\text{O}$ vs. VSMOW) com uma precisão de $\pm 1,0$ ‰ para o δD e de 0,2 ‰ para o $\delta^{18}\text{O}$, tendo-se usado padrões internos referenciados à escala VSMOW-SLAP.

7.1.7 - Análise e discussão dos resultados

7.1.7.1 - Águas minerais e freáticas da bacia hidrográfica do Dão

As amostras colhidas em águas de nascentes não minerais (Figura 7.7), a altitudes crescentes (dos 170 aos 730m) à medida que se avança para o interior do vale do Dão, revelam valores de δD entre os $-28,7$ e os $-41,6$ ‰, e de $\delta^{18}\text{O}$ oscilando entre os cerca de -4 e -7 ‰, traduzindo no geral um empobrecimento em isótopos pesados como será de esperar para a precipitação caída nas respectivas áreas de recarga dado a previsibilidade do mecanismo de fraccionamento dos isótopos de O e H durante o processo de condensação.

Identicamente os dados relativos às nascentes minerais também apresentam uma diminuição do conteúdo em isótopos ^{18}O e D para altitudes mais elevadas de emergência com valores δD no intervalo $-33,1$ a $-46,6$ ‰ e $\delta^{18}\text{O}$ entre os $-5,06$ a $-7,29$ ‰.

A variação isotópica para este reduzido conjunto de dados mostra bem a robustez da informação conseguida, com os isótopos de hidrogénio e oxigénio, a ajustarem-se aos diferentes parâmetros geográficos e climáticos que as massas de ar húmidas experimentam ao penetrarem a bacia hidrográfica do Mondego e no caso em apreço o vale do Rio Dão.

7.1.7.2 - Distribuição das águas locais e minerais do Dão no diagrama δD - $\delta^{18}\text{O}$: origem na precipitação das águas minerais

Geralmente o conteúdo em ^2H e ^{18}O das águas subterrâneas em aquíferos porosos ou fracturados, reflectem com muita aproximação a composição isotópica média anual da precipitação na área de recarga (Arnason, 1977, Clark e Fritz, 1997). Na escolha muito restrita de pontos de amostragem, optámos por efectuar colheita em pontos de descarga naturais de água

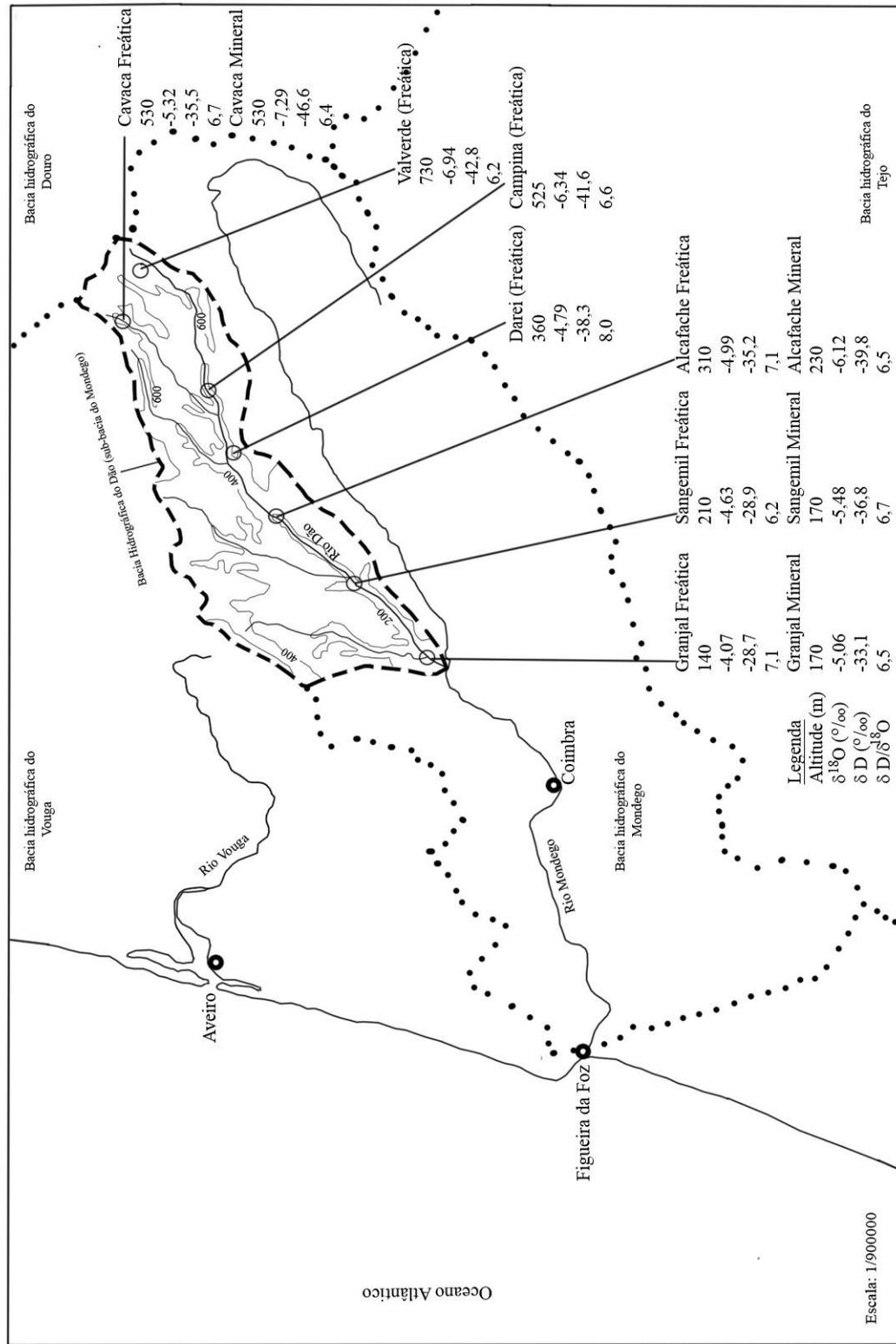


Figura 7.7 – Distribuição geográfica das amostras de águas freáticas e minerais ao longo da bacia hidrográfica do rio Dão e respectivos dados isotópicos.

subterrânea Por isso, apenas seleccionámos nascentes que através da informação de populares soubemos terem características de perenidade no seu escoamento. A composição isotópica das suas águas será assumida como representando a da composição isotópica plurianual da precipitação nas respectivas áreas de recarga.

A projecção dos valores da composição isotópica das águas minerais e subterrâneas vulgares no clássico diagrama $\delta D - \delta^{18}O$ é apresentado na Figura 7.8. Tendo como referencial a linha das águas meteóricas mundiais (LAMM) definida por Craig (1961), verifica-se que a maior parte dos pontos ocupam posição próxima e maioritariamente abaixo da referida linha. Evidenciam menor dispersão os pontos correspondentes às nascentes de águas mineralizadas.

Sem o uso de sinalética, seria impossível diferenciar a composição isotópica das águas minerais das que o não são. A impossibilidade em discriminar com base nestes isótopos os tipos de população amostradas, significa a origem meteórica das águas minerais. É aliás, apreciável a quase coincidência entre a média dos valores da razão $\delta D/\delta^{18}O$ para ambos os grupos de águas (cerca de 6,5) e muito significativa a proximidade dos valores médios do excesso em deutério: de 8,8 para as águas minerais (n=4) e de 7,8 (n=7) para as nascentes comuns. São, hipoteticamente, valores inferiores à razão $\delta D/\delta^{18}O$ de 8, como previsível para o fenómeno da condensação em condições de equilíbrio e da média mundial de 10 para o excesso em deutério. Sem informação adicional da composição isotópica de mais águas subterrâneas e mesmo da precipitação, diversificando geográfica e temporalmente as colheitas, não é prudente estabelecer uma possível linha das águas meteóricas local, que o desvio dos parâmetros analisados poderão querer configurar. A não definição dessa linha, que traduziria o controlo por factores climáticos locais das precipitações e da infiltração em profundidade, é contudo pouco relevante para a interpretação que aqui se faz.

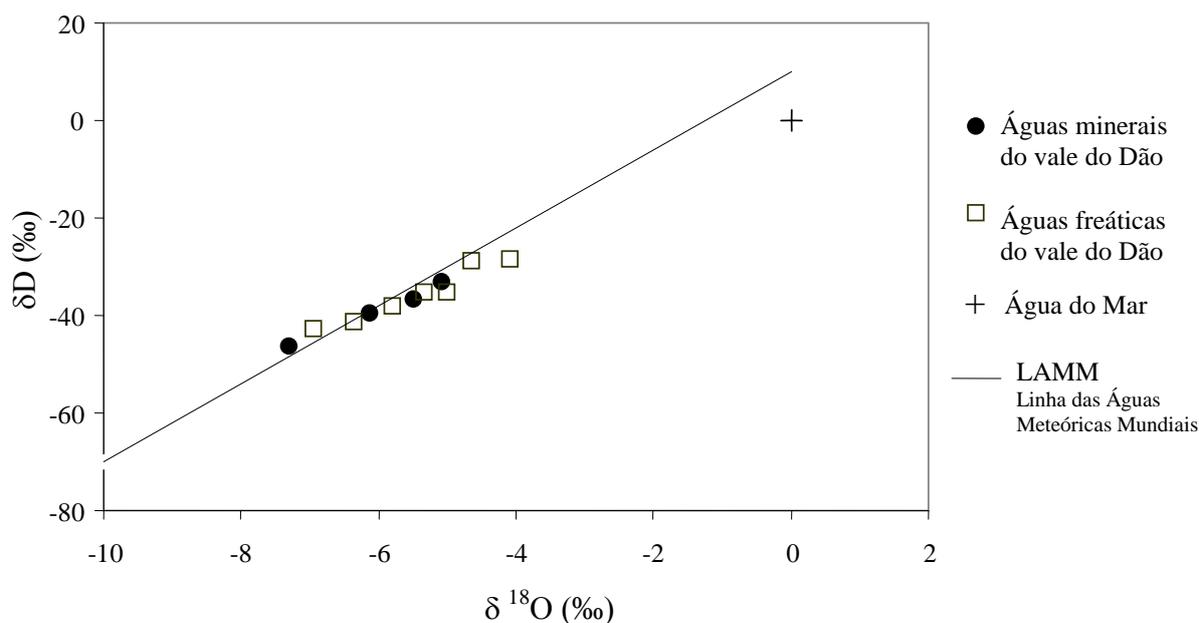


Figura 7.8 – Distribuição dos valores de $\delta^{18}O$ e δD de águas freáticas e minerais do vale do rio Dão, comparativamente à linha das águas meteóricas mundial (LAMM).

7.1.7.3 - O diagrama $\delta D - \delta^{18}O$ para as águas minerais e termais da região das Beiras

No diagrama $\delta D - \delta^{18}O$ da Figura 7.9 estão projectadas as águas minero-termais da região das Beiras. Projectam-se na vizinhança, ou mesmo, em cima da LAMM ou da LAMR (linha das águas meteóricas regional) para o Norte de Portugal. Sem entrar em detalhes, podemos dizer que uma aparente linha das águas meteóricas regional para o Norte de Portugal, definida a partir das médias anuais ponderadas dos valores de $\delta^{18}O$ e δD da precipitação no período de 1989 a 2004 das estações meteorológicas do Porto, Vila Real, Bragança e Penhas Douradas, tem como equação: $\delta D = 7,61 \delta^{18}O + 8,37$ com um valor do coeficiente de correlação de 0,96. É estimável a quase coincidência com a LAMM.

Além da origem na precipitação das águas minerais, é também legítimo deduzir-se que a hipótese de mistura com águas de natureza magmática, juvenil, ou outra qualquer componente particular de fluidos, que conduzissem a uma composição isotópica anómala das águas minerais, é totalmente refutada. Esta conclusão, já há muito, deixou de constituir novidade pois em inúmeros trabalhos a nível internacional e mesmo nacional de sistemas hidrominerais se prova terem muitas águas minerais recarga em águas que estiveram envolvidas na circulação atmosférica.

A regressão linear aplicada às águas minerais da Beiras ($n = 9$), permite definir uma recta ($\delta D = 7,4 \delta^{18}O + 5,4$; $r = 0,97$) com um declive próximo do apresentado pela LAMM e LAMR, portanto em posição de semi-parallelismo. Refira-se que esta situação é idêntica à encontrada por Lima e Oliveira (2004) em águas minerais da província do Minho, definindo uma linha das águas minerais ($\delta D = 7,8 \delta^{18}O + 10,6$) quase paralela às linhas das águas meteóricas mundial e regional para a metade Norte de Portugal, como evidenciado no diagrama da Figura 7.9.

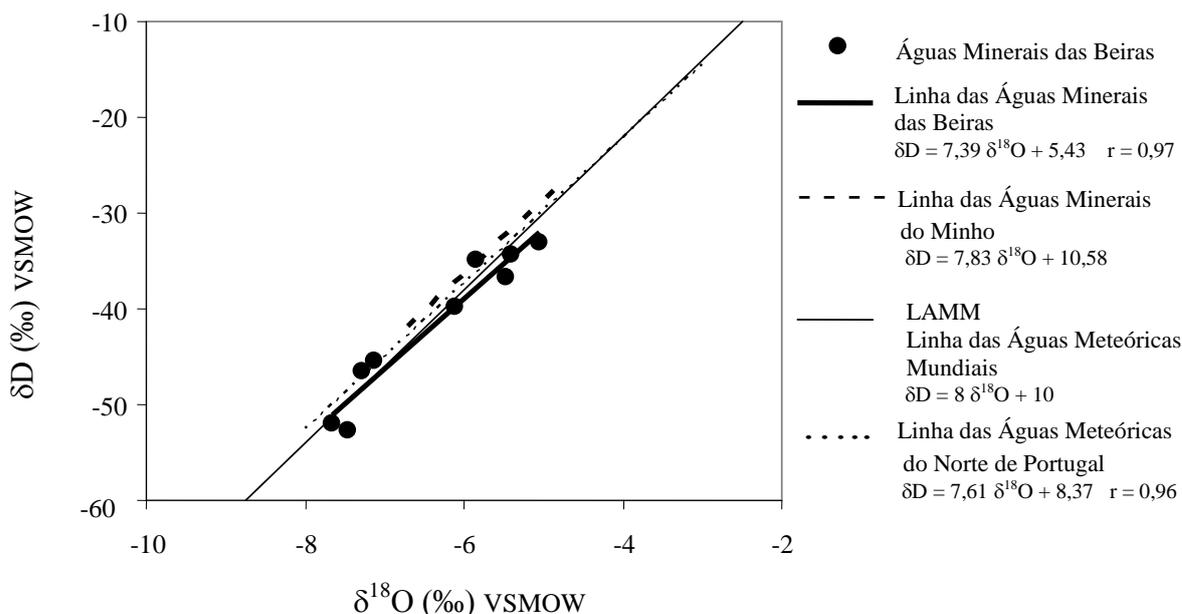


Figura 7.9 – Diagrama $\delta D - \delta^{18}O$ onde estão projectadas águas minerais das Beiras e representadas linhas de águas meteóricas e minerais.

7.1.7.4 - Ausência de trocas isotópicas com a matriz rochosa do aquífero

Perspectiva-se que estas águas, meteóricas na origem, se infiltraram profundamente e reagiram a temperaturas muito superiores às da recarga, com minerais oxigenados, particularmente silicatos, que constituem a rocha aquífera. A variação concomitante dos valores de δD e $\delta^{18}O$, para as águas minerais relativamente às subsuperficiais locais (Figura 7.8), não permite outra interpretação que não seja a de pensar improvável uma troca isotópica entre oxigénio da água, e o presente nos silicatos, que conduzisse a um enriquecimento no isótopo 18 da água. Pontualmente, a proximidade entre os conteúdos em ^{18}O para os diferentes tipos de água é reveladora disso mesmo, sendo o melhor exemplo o valor coincidente (se considerarmos o erro analítico) do $\delta^{18}O$ entre a nascente termal de S. Pedro do Sul (a de mais elevada temperatura na região das Beiras) e a média de algumas águas pouco evoluídas da região em que se insere (Tabela 7.2). São vários os factores que podem concorrer para a inexistência de qualquer alteração. Para Truesdell e Hulston (1980), sistemas cuja temperatura máxima não exceda os 150 °C, com valores da razão água - rocha moderados, instalados em rochas ígneas com valores de $\delta^{18}O \approx +5\%$ (caso de alguns sistemas na Islândia) apresentam um pequeno ou nulo deslocamento da composição isotópica em ^{18}O das águas termais relativamente às frias locais. Dos valores isotópicos das águas termominerais das Beiras não pode ser extrapolado qualquer deslocamento positivo em ^{18}O por efeito de troca isotópica com a rocha do aquífero. Atribuir à inexistência de elevadas temperaturas em profundidade que tornasse o fenómeno efectivo, está de acordo com os valores obtidos com a maioria dos geotermómetros de solutos quando aplicados a estas águas. Também o facto dos circuitos hidrotermais estarem instalados em rochas que evidenciam sinais de alteração, adquirida por actividade hidrotermal antes do estabelecimento dos actuais sistemas de circulação reduziria a possibilidade de evolução dos valores de $\delta^{18}O$ da água dos sistemas hidrotermais de hoje. Investigações de Taylor (1977) estabeleceram que muitas intrusões ígneas epizonais reagiram de forma mais ou menos generalizada com águas meteóricas, provavelmente durante o seu arrefecimento, originando uma depleção em ^{18}O das rochas e em consequência uma diminuição da diferença entre as composições isotópicas da água e da rocha.

Embora presentes no sistema, a troca isotópica do oxigénio e do hidrogénio da água com as fases gasosas CO_2 e o H_2S , respectivamente, não serão passíveis de terem ocorrido dada os pequenos volumes de gás envolvidos (pequenas razões gás/água), incapazes de impor modificações da composição isotópica da água. Aquelas trocas isotópicas são mesmo raramente observadas na natureza (Clark e Fritz, 1997).

7.1.7.5 - Efeito da altitude *versus* efeito paleoclimático: a problemática da recarga (zona e época de recarga)

Para as águas minerais da bacia hidrográfica do Dão ocorre um sistemático empobrecimento em isótopos pesados de oxigénio e hidrogénio relativamente às águas subterrâneas tomadas como referência local ao sistema hidromineral analisado (*v.d.* Figura 7.6, por exemplo, Granjal Freática /Granjal Mineral; Sangemil Freática/Sangemil Termal, etc.).

Tabela 7.2 – Valores de $\delta^{18}\text{O}$ para água termal e águas frias não minerais, de S. Pedro do Sul e Caldas da Felgueira.

Descrição da amostra	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ vs VSMOW	δD ‰ vs. VSMOW	Fonte
S. Pedro do Sul			
Furo Termal	-5,8	-34,9	Este trabalho, 2008
Nascente Termal	-6,7	--	Haven <i>et al.</i> , 1984
Nascente Termal	-6,1	-35,8	Almeida, 1982
Média	-6,2		
Nascentes frias			
1	-6,2		Haven <i>et al.</i> , 1984
2	-6,4		
3	-6,3		
Média	-6,3		
Caldas da Felgueira			
Furo AC1	-5,4	-34,3	Este trabalho, 2008
Furo AC1	-5,0		Este trabalho, 1996
Buvette	-5,8	-33,5	Morais, 1990
Buvette	-5,7	-37,2	Geostudos, 1990
Água Freática	-5,7	-33,9	Geostudos, 1990

Para o conjunto ($n = 4$) das águas minerais emergentes no vale do Rio Dão, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são em média 1,2 ‰ inferiores aos das águas banais locais, cifrando-se a diferença média para os valores de δD em cerca de -7 ‰ (6 e 7 vezes o respectivo erro analítico padrão das determinações). Acreditamos que uma mais ampla caracterização da composição isotópica das águas locais aos sistemas hidrominerais estudados poderia reduzir estas diferenças, eliminando também algum efeito de sazonalidade que possa estar preservado nas amostras de águas não minerais analisadas. A proximidade entre os valores da composição isotópica das águas minerais e subsuperficiais locais é ainda evidente nos dados expressos noutros trabalhos (*v.d.* Tabela 7.2).

Independentemente da magnitude dos desvios apresentados, o seu significado é geralmente interpretado como sendo a expressão da localização a maior altitude da área de recarga do sistema hidromineral relativamente à da emergência. Este postulado assenta no realismo dado pela coerência do padrão espacial de distribuição da composição isotópica. A tendência "geográfica" no incremento do fraccionamento dos isótopos de oxigénio e hidrogénio observada para as águas minerais e não minerais ao longo da bacia hidrográfica do Rio Dão, permite pensar que o efeito da temperatura associado à altitude é o controlo dominante na composição dos isótopos estáveis constituintes da molécula de água para aquela região. Um contraste em altitudes de cerca de 600 m e uma diferença da temperatura média anual do ar de cerca de 2 °C, são responsáveis por gradientes aparentes de $-2,4$ ‰/100m em δD , e de $-0,54$ ‰/100m em $\delta^{18}\text{O}$ (Figuras 7.10 e 7.11). A razão entre os gradientes é de cerca de 6, valor inferior a 8,

podendo a razão encontrar-se na maior sensibilidade dos isótopos de ^{18}O a possíveis efeitos de evaporação durante o processo de infiltração, ou seja, durante a passagem da água da chuva através do solo e zonas de aeração (Rozanski, 1985). Assim, mais robusto será o incremento fornecido pelos dados do δD , e utilizando este valor, estima-se que, em média, a zona de recarga das águas minerais estará a uma altitude superior em 300 m ao valor da altitude média da zona de descarga, com os valores limite mínimo de cerca de 200 m (Granjal) e máximo de 500m (Cavaca).

Estes resultados servem apenas para orientação geral e são indicadores da necessidade de considerar localizações para as áreas de recarga que implicariam fluxos subterrâneos de carácter mais ou menos regional. A este cenário contrapõe-se a admissão de recargas em áreas mais próximas aos sistemas hidrominerais, como se infere da semelhança entre os dados isotópicos da nascente termal e de águas frias de S. Pedro do Sul e da Felgueira (Tabela 7.2).

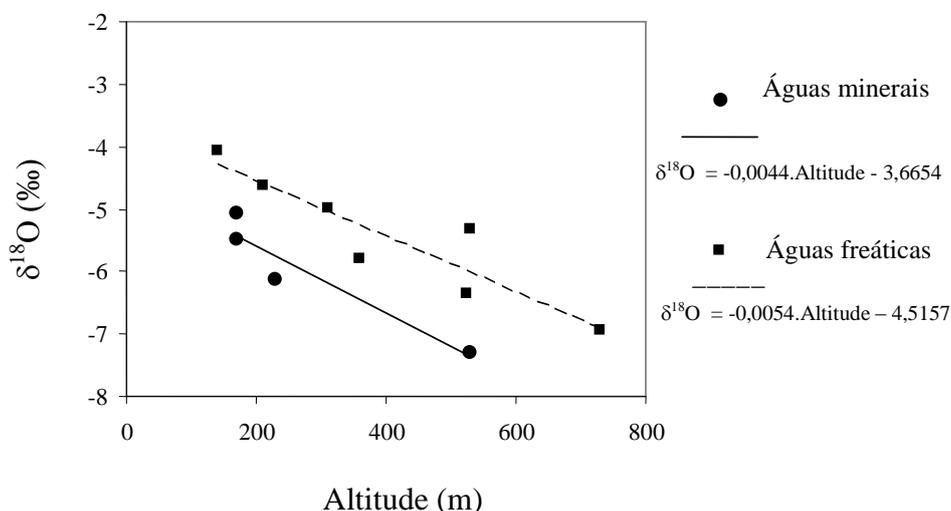


Figura 7.10 – Variação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de águas freáticas e minerais do vale do rio Dão.

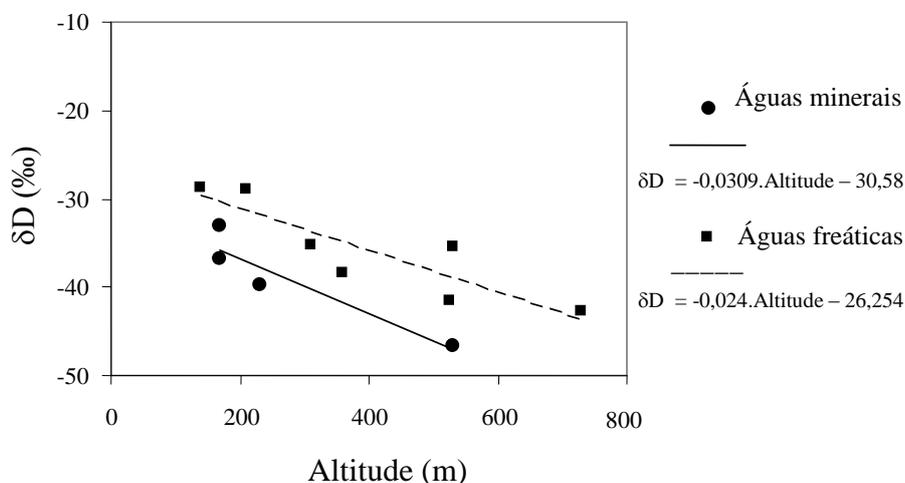


Figura 7.11 – Variação dos valores de δD de águas freáticas e minerais do vale do rio Dão

Mas as Figuras 7.10 e 7.11 além de explicitarem a forte dependência da composição isotópica das águas subterrâneas vulgares e das águas minerais relativamente à altitude de emergência, mostram distintas rectas de regressão para cada uma das tipologias de águas. Sendo quase paralelas, exibem um ainda significativo afastamento entre si, com a posição inferior da recta representativa das águas minerais, relativamente às águas freáticas, consequência do maior pauperismo em isótopos pesados. Isto poderá denotar maior empobrecimento das águas de precipitação que estiveram na sua origem, correspondendo a chuvas em épocas mais frias que as actuais.

Uma interpretação altimétrica das zonas de recarga dos sistemas hidrominerais apresenta uma limitação imposta pelo facto dos dados de ^{14}C convertidos em idades radiométricas ajustadas (*v.d.* capítulo seguinte), para algumas águas minerais analisadas, indicarem um tempo de residência no sistema hidrotermal que torna muito plausível admitir uma recarga no período de transição entre o Plistocénico e o Holocénico.

Com o início do Holocénico, há cerca de 10000 anos AP (Antes do Presente), terminou a derradeira das glaciações (Wurm), que ocorreram durante a época Plistocénica. Esta última idade do gelo, ter-se-ia caracterizado por uma vaga de frio com origem numa diminuição da temperatura anual média do ar da ordem dos 5 a 7 °C (Rozanski, 1985), e por chuvas mais abundantes, no que refere a latitudes correspondentes aos actuais climas temperados. Considerando a excelente correlação entre a composição isotópica em oxigénio e hidrogénio da precipitação e a das águas subterrâneas é expectável que as águas que se infiltraram no Plistocénico reflectam as condições climáticas que existiam, tornando os aquíferos em autênticos arquivos paleoclimáticos.

Estudos multidisciplinares em aquíferos com águas datadas daquela época, de várias regiões do Norte e Centro da Europa revelam, desde logo, uma substancial redução do conteúdo em isótopos pesados de hidrogénio e oxigénio quando comparadas localmente com as águas subterrâneas originadas em precipitações ocorridas no Holocénico. A expressão desse empobrecimento isotópico é referido por Rozanski (1985) como alcançando valores mais negativos, até cerca de $-2,2$ e -18 ‰ em $\delta^{18}\text{O}$ e δD respectivamente.

Apesar da significativa variação dos dados de δD na marcação da transição climática do Plistocénico para o Holocénico (Figura 7.12) esta é colocada a cerca de 10000 anos atrás para grande parte dos países, à excepção da Hungria onde o deslocamento para composições isotópicas mais ligeiras se dá à volta dos 15000 anos AP. Este atraso na delimitação dos dois períodos pode, na opinião de Rozanski (1985), estar na diferença dos parâmetros hidráulicos dos tipos de aquíferos estudados. Pode mesmo falar-se num certo esbatimento ou suavização da expressividade entre os valores mais positivos e mais negativos do δD entre os cerca de 10 e 15 milhares de anos atrás (período de transição entre as épocas do Plistocénico para o Holocénico), sendo por isso que, o autor a que temos vindo a fazer referência, restringe o uso do termo "paleoágua" a águas cuja recarga se processou no intervalo correspondente à última glaciação, que teria decorrido entre 15 a 35 milhares de anos atrás.

Em Portugal, idades radiométricas obtidas para águas do aquífero Cretácico de Aveiro, por Carreira *et al.* (1998), indicam continuidade na recarga durante todo o último máximo glacial com um arrefecimento atmosférico correspondente a uma temperatura do ar inferior

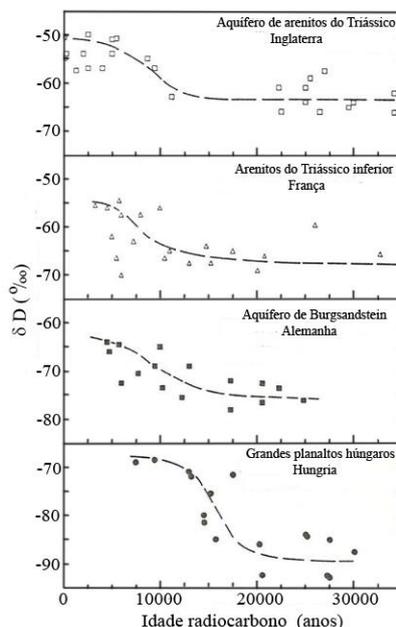


Figura 7.12 – Composição isotópica em deutério das águas de alguns aquíferos europeus vs. idades radiométricas. Uma lacuna de idades pode ser reconhecida no Reino Unido entre os 12000 e os 20000 anos correspondendo a um período de inexistência de recarga durante o último máximo glaciário devido ao solo de “permafrost” (solo permanentemente gélido). Baseado em Rozanski (1985) que providencia mais informação sobre a origem destes dados.

em 5-6 °C ao actualmente verificado. Aquelas águas subterrâneas com idades radiométricas aparentes entre os cerca de 6 a 35 milhares de anos AP, apresentam, como manifesto do efeito paleoclimático, uma assinatura isotópica que evidencia tendência para estarem enriquecidas em ^{18}O comparativamente às águas de infiltração recente ($\delta^{18}\text{O}$ enriquecido em cerca de 0,6 ‰). Parece repetir-se esta tendência em outros aquíferos litorais como o de Sines, estudado isotopicamente por Fernandes *et al.* (2005). Esta situação de características únicas no continente europeu é semelhante à descrita por Plummer (1993) para paleoáguas de um sistema aquífero costeiro na Florida (E.U.A). É opinião dos autores dos citados estudos, que o enriquecimento isotópico destas águas infiltradas em zonas costeiras é o reflexo da composição isotópica de chuvas correspondentes a etapas iniciais de condensação do vapor de água originado num oceano enriquecido isotopicamente. Estima-se que no último máximo glaciário, há cerca de 18000 anos AP o nível do mar estaria 120 a 140 metros abaixo do nível actual (Figura 1 de Dias, 2004), por força da retenção da água, no estado sólido, nas calotes glaciárias e nos glaciares de montanha. Esta acumulação de água isotopicamente mais leve nos continentes, é a causa da alteração da composição isotópica nos oceanos que se pensa ter aumentado em 1,3 ‰ a composição isotópica em ^{18}O , e em cerca de 6,5 ‰ a do deutério, para o Atlântico Norte (Duplessy *et al.* 1980). No início do Holocénico o nível do mar estaria ainda rebaixado em 60 m e apenas há 5000 anos atrás se teria dado a recuperação para o nível actual (Figura 1 de Dias, 2004). Considera-se também que desde o Plistocénico se mantiveram os padrões de

circulação atmosférica actuais no Sul e Norte da Europa (Rozanski, 1985; Edmunds, 2001), com a manutenção dos valores do excesso em deutério para as águas das precipitações.

Em que medida o enriquecimento isotópico da precipitação desde meados do período do Holocénico e durante o Plistocénico, revelado pelas águas dos aquíferos costeiros em Portugal, se traduz em igual fenómeno para as precipitações mais continentais, caídas mais para o interior do país na mesma época? Provavelmente, para as precipitações caídas no interior do país, à medida que a época glaciária se ia estabelecendo, verificar-se-ia um empobrecimento em isótopos pesados de oxigénio e hidrogénio, à semelhança de outras áreas continentais europeias.

Colocar a origem das águas minerais nas chuvas do período de transição entre o pleniglaciário e a mudança climática do Holocénico, corresponderia a admitir terem beneficiado das excepcionais condições de recarga que esse período proporcionou. Até ao aparecimento das condições interglaciais que actualmente decorrem, maior quantidade de precipitação aliada a uma maior repartição ao longo do ano, associar-se-ia, o degelo estival dos glaciares de montanha, conferindo aos rios grandes caudais (Daveau, 1980). Situações prováveis de cheias proporcionariam pressões hidráulicas capazes de recarregar eficazmente, a grande profundidade, aquíferos fracturados. É nossa convicção que a recarga destes sistemas hidrominerais deve ocorrer preferencialmente nos mesmos corredores tectónicos onde se manifestam as emergências naturais, em zonas, bem localizadas, de elevada fracturação e expostas à superfície.

Até que ponto a diferença isotópica observada entre águas minerais e freáticas é uma assinatura climática, de expressividade variável, mas no geral correspondendo à recarga num período mais frio e com composição isotópica mais leve dos elementos constituintes da molécula de água? Em vez do efeito climático, poderia ter ocorrido uma recarga afectada por sazonalidade, com predomínio das chuvas de inverno? Ou, tão-somente, a recarga teria ocorrido a altitudes superiores às zonas de emergência?

Com a, ainda, escassa informação recolhida não se elaboram argumentos que favoreçam, mais enfaticamente, uma ou outra das teses avançadas: o efeito da altitude *versus* o efeito climático (ou a sazonalidade).

7.2 – Isótopo radioactivo do hidrogénio (trítio)

7.2.1 – Introdução

O trítio (^3H ou T) é o isótopo radioactivo do hidrogénio, com um período de semi-desintegração de 12,32 anos (Lucas e Unterweger, 2000). A mais importante origem natural ocorre na alta atmosfera (estratosfera) por acção do bombardeamento de átomos de azoto-14, por neutrões da radiação cósmica, segundo a reacção:



Os baixos níveis de trítio originados naturalmente na atmosfera, e que representavam um equilíbrio secular entre a produção e o decaimento, ligados às perdas para a hidrosfera, foram fortemente incrementados devido à produção artificial antropogénica, associada ao advento da tecnologia termonuclear no início dos anos cinquenta do Século XX.

De origem cósmica ou antrópica, o trítio formado combina-se com o oxigénio atmosférico em $^1\text{H}^3\text{HO}$ (ou ^1HTO), fica incorporado na molécula de água e entra no ciclo hidrológico, passando à água subterrânea através da infiltração da precipitação. Como o hidrogénio não participa em reacções significativas com minerais, a sua concentração é apenas afectada pelo decaimento radioactivo, tratando-se do único radioisótopo que poderá fazer a datação de uma água de forma directa.

São escassas as medidas da actividade do trítio na atmosfera anteriores a 1952, mas ainda assim suficientes, para estabelecer que o nível natural em ^3H da precipitação era de cerca de 5 a 25 UT (Gat, 1980). Na sequência dos testes nucleares, foram registados no hemisfério Norte valores que ultrapassaram em muitos locais as 1000 UT (*ibidem*) com expressão máxima no ano de 1963 (o denominado "pico" de 1963). Com o tratado internacional assinado nesse ano, as explosões nucleares na atmosfera quase cessaram e, desde então, dado o tempo de meia-vida relativamente curto do ^3H , os níveis na atmosfera e na precipitação têm evoluído rapidamente, o que fez retroceder a actividade deste isótopo a valores idênticos aos registados na era pré-nuclear, num intervalo de 40 - 50 anos (até à actualidade) (IAEA/WMO, 2005).

Para o Norte de Portugal, pode estabelecer-se a partir das observações registadas no período de 1989 a 2004, que as médias anuais de trítio na precipitação, variam entre as 4,2 UT da estação do Porto e as 6,6 UT da estação de Bragança (Figura 7.2), o que faz supor tratar-se de valores próximos dos níveis naturais registados na atmosfera antes de 1950.

7.2.2 - Amostragem e técnica analítica

As concentrações em trítio para 5 águas minerais amostradas (4 no vale do rio Dão e adicionalmente a das Caldas da Felgueira) constam da Tabela 4.1. Os valores estão reportados em unidades de trítio (1 UT corresponde a 1 átomo de trítio por cada 10^{18} átomos de hidrogénio ou $6,67 \times 10^7$ átomos de ^3H por litro de H_2O), estando também indicado o erro analítico para cada determinação. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Isótopos Ambientais do Instituto Tecnológico e Nuclear (Lisboa), por espectrometria de cintilação líquida após enriquecimento electrolítico em ^3H das amostras. A amostragem e conservação das águas, até ao envio para o laboratório, foram feitas em garrafas de vidro com capacidade de 1 litro, totalmente cheias e com a rolha selada por parafina. Deve também indicar-se a data de colheita das amostras.

7.2.3 - Discussão dos resultados

Os valores obtidos (Tabela 4.1) apontam para nula ou muito reduzida presença de trítio nestas águas, com conteúdos muito próximos ou abaixo do limite de detecção que para a técnica analítica utilizada na determinação é aceite como sendo de cerca de 0,7 UT.

É possível discriminar as águas analisadas em dois grupos: Sangemil, Alcafache e Felgueira, com valores médios de determinação inferiores ao limite de detecção; Cavaca e Granjal com valores muito ligeiramente acima de 0,7 UT (aproximadamente uma e duas décimas de unidade de trítio, respectivamente).

Os valores ligeiramente superiores em trítio são suficientes para sustentar a hipótese de uma componente de mistura com águas recentes, reforçada por uma maior vulnerabilidade associada ao tipo e/ou falta de aperfeiçoamento técnico da captação onde se realizou a amostragem.

Contudo, há alguma legitimidade para invocar a possibilidade de produção subterrânea de trítio na área de estudo pelas suas características geológicas. O bombardeamento de lítio presente nos minerais das rochas, pelo fluxo de neutrões gerado pela fissão espontânea do urânio e de tório gera trítio segundo a reacção:



O trítio assim produzido passa directamente para a água subterrânea, mas dado o tempo de semi-vida pequeno, raramente se concentra em quantidades significativamente acima dos níveis mais baixos de detecção analítica (0,1 UT, Clark e Fritz, 1997). Por exemplo, Andrews *et al.* (1989) calcularam para as águas subterrâneas dos granitos de Stripa (Suécia) uma concentração máxima para a produção *in situ* de trítio de 0,7 UT. Situações de excepção verificam-se em zonas com mineralizações em urânio, gerando níveis superiores aos do trítio cosmogénico (Clark e Fritz, 1997).

O ambiente de radioactividade litogénica que envolve as águas objecto deste trabalho é evidenciada pelo facto dos maiores jazigos de urânio se localizarem na região central de Portugal (Província das Beiras), e que muitas das rochas graníticas ainda que não directamente associadas a estruturas de urânio, integram na sua composição teores em elementos radioactivos muito superiores aos teores médios crustais (por exemplo, *v.d.* estudos de Pagel, 1981 e Neves *et al.*, 1996 para o urânio). Determinações da radioactividade pelo rádio e radão colocam as águas termominerais das Beiras (Sangemil, Alcafache, Felgueira, Carvalhal) como das mais radioactivas do país (Carvalho; 1956), reforçando a sua relação directa com os granitos radioactivos.

A presença de trítio em concentração inferior ao limite de detecção, sugere tempos de residência superiores a 4 vezes o tempo de meia-vida do ${}^3\text{H}$, ou seja, cerca de 50 anos, de acordo com o modelo exponencial de decaimento radioactivo (equação 6.75) assumindo como função de entrada uma quantidade de trítio na precipitação de 5 UT. Considera-se que estas águas corresponderam à infiltração de precipitações ocorridas anteriormente aos testes com

bombas de hidrogénio, e que portanto, se trata de águas sub-modernas a antigas, está em plena concordância com as suas características hidrogeológicas e hidroquímicas, revelando também que recargas com águas modernas não ocorrem de forma significativa.

Esta conclusão de se tratarem de águas de precipitação infiltradas anteriormente aos testes termonucleares, não é surpreendente, mas afirma-se como o limite inferior para a sua datação.

7.3 - Conclusões

Na representação $\delta D - \delta^{18}O$, as águas minerais e não minerais estudadas projectam-se muito próximo da Linha das Águas Meteoricas Mundiais definida por Craig (1961) ou da Linha das Águas Meteoricas Regional para o Norte de Portugal, e conclui-se da origem na precipitação de ambos os tipos de águas.

Em termos de assinatura isotópica, as águas minerais revelam também não ter sido sujeitas a modificações por interacção com a rocha reservatório. Por outras palavras, estes sistemas hidrotermais não pertencem à categoria dos que alcançam elevadas temperaturas.

A depleção isotópica das águas minerais relativamente às águas recentes locais poderá não estar tanto associada a um efeito de altitude, mas antes a condições climáticas existentes nas áreas de recarga após o último máximo glaciário ocorrido há cerca de 18000 anos AP. Esta última teoria poderá assumir-se como verosímil, em parte porque suportada pelas datações radiométricas realizadas em algumas das águas, que as coloca como datando do período pós-glaciário. A ideia, geralmente aceite, de recarga a maiores altitudes, teria que ser concretizada em áreas de recarga de carácter mais regional que local.

CAPÍTULO 8

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO NAS ÁGUAS MINERAIS DAS BEIRAS

8.1 - Isótopos estáveis de carbono (^{12}C e ^{13}C)

Com uma ampla distribuição na natureza, o carbono constitui importantes reservatórios na atmosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera. Na atmosfera existe como dióxido de carbono e é a principal fonte de carbono incorporado na matéria viva. Troca directa do CO_2 atmosférico com águas superficiais e a difusão em águas subterrâneas de CO_2 existente nos solos por decomposição da matéria orgânica, envolvem a hidrosfera no ciclo global do carbono. Na crosta terrestre ocorre principalmente na forma de minerais carbonatados.

Como resultado de vários processos biogeoquímicos os dois isótopos estáveis (^{12}C e ^{13}C) sofrem fraccionamentos cinéticos ou em equilíbrio que permitem variações naturais das razões isotópicas de quase 100 ‰ entre os compostos pertencentes aos diferentes reservatórios, como o mostrado na Figura 8.1.

Particularmente através da sua presença como Carbono Inorgânico Dissolvido (CID), é possível caracterizar o ciclo do carbono nas águas subterrâneas, possibilitando, mediante condições favoráveis, traçar o seu percurso e obter informação sobre a fonte (inorgânica ou orgânica) daquele elemento.

8.1.1 - Mecanismos de fraccionamento

8.1.1.1 - Efeitos isotópicos cinéticos durante a fotossíntese: $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 do solo

A assimilação do dióxido de carbono atmosférico pelas plantas, durante o processo de fotossíntese, é realizada principalmente por duas vias metabólicas, designadamente: o metabolismo C3 (ciclo de Calvin) e o metabolismo C4 (ciclo de Hatch e Slack). Estes dois mecanismos de fotossíntese induzem um fraccionamento isotópico diferenciado, originando uma distribuição bimodal de valores de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono fixado no tecido das plantas (Figura 8.1), que em qualquer dos casos, se dá com significativo empobrecimento em ^{13}C relativamente ao carbono existente na atmosfera ($\delta^{13}\text{C} \approx -7\text{‰}$). A maioria (cerca de 85%) das plantas terrestres pertence ao grupo C3 com valores de $\delta^{13}\text{C}$ no intervalo -24 a -30 ‰, com um valor médio de -27 ‰ (Vogel, 1993). A vegetação natural em regiões temperadas é quase exclusivamente deste tipo. Uma segunda categoria de plantas (C4) tem valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -10 a -16 ‰, com um valor médio de -12.5 ‰ (*ibidem*) e incluem as plantas herbáceas tropicais e algumas culturas agrícolas como, por exemplo, o milho e a cana-de-açúcar. Quando há acumulação de biomassa morta no solo, a degradação bacteriana converte muita da matéria

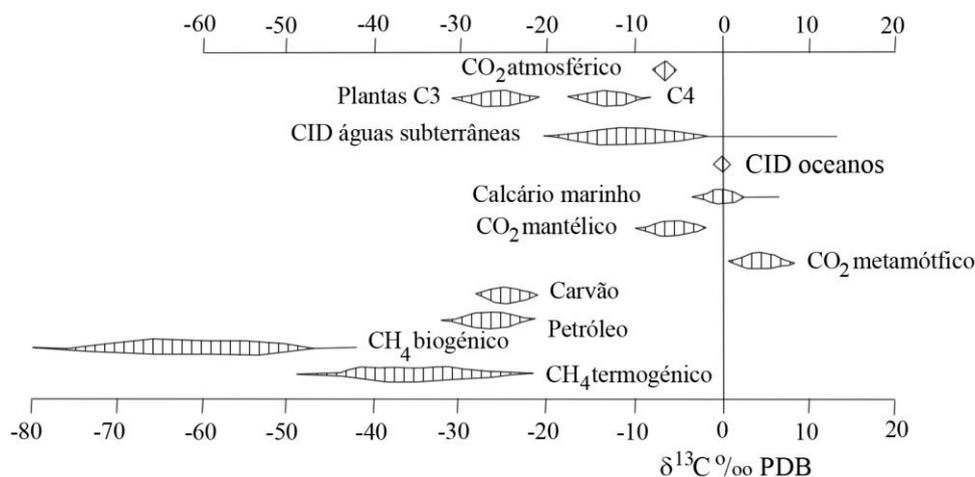


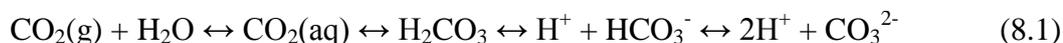
Figura 8.1 – Intervalos de variação do $\delta^{13}\text{C}$ medidos em vários compostos na natureza, contendo carbono oxidado (CO_2 e CID) e reduzido (CH_4 , petróleo e carvão). Modificado de Clark e Fritz (1997).

orgânica (usualmente representada como carbohidrato CH_2O) em CO_2 , com uma composição isotópica do carbono idêntica à da planta viva.

Devido às pressões do CO_2 no solo serem em média, 10 a 100 vezes superiores às registadas na atmosfera, estabelece-se um fluxo migratório do gás, causando um fraccionamento difusivo na ordem dos 4 ‰ que enriquece o CO_2 do solo remanescente, devido à mais rápida difusão do isótopo ^{12}C . Por este motivo, o $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 do solo é aproximadamente igual a -23 ‰ ou a -9 ‰, em tratando-se de regiões com predomínio de plantas C3 ou C4, respectivamente (Clark e Fritz, 1997).

8.1.1.2. - Fraccionamento isotópico em equilíbrio entre as várias espécies do CID e o $\text{CO}_2(\text{g})$

Ao infiltrar-se no solo, a água dissolve $\text{CO}_2(\text{g})$ dando origem a um conjunto de espécies carbonatadas dissolvidas ligadas por uma bem conhecida cadeia de equilíbrios químicos:



A cada uma das reacções de equilíbrio associa-se um efeito isotópico, resultando numa diferença entre a composição isotópica dos compostos em equilíbrio (Figura 8.2). A dissolução do $\text{CO}_2(\text{g})$ na água produz uma maior concentração de ^{12}C na espécie $\text{CO}_2(\text{aq})$ que a 25°C origina um valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ inferior em 1 ‰ relativamente ao valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$. A dissociação da espécie hidratada de CO_2 reparte o ^{13}C preferencialmente pelo HCO_3^- que possui um valor de $\delta^{13}\text{C}$ superior em 9 ‰ ao do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ e de cerca de 8 ‰ ao valor do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$.

Factores de fraccionamento entre o $\text{CO}_2(\text{g})$ e as várias espécies do CID e o CaCO_3 podem ser determinados para várias temperaturas, pelas equações seguintes:

$$10^3 \ln \alpha^{13}C_{CO_2(aq)-CO_2(g)} = -0,373 (10^3 T^{-1}) + 0,19 \text{ (Vogel et al., 1970)} \quad (8.2)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}C_{HCO_3-CO_2(g)} = 9,552 (10^3 T^{-1}) - 24,10 \text{ (Mook et al., 1974)} \quad (8.3)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}C_{CO_3-CO_2(g)} = 0,87 (10^6 T^{-2}) - 3,4 \text{ (Deines et al., 1974)} \quad (8.4)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}C_{CO_2(g)-CaCO_3} = -2,9880 (10^6 T^{-2}) + 7,6663 (10^3 T^{-1}) - 2,4612 \text{ (Bottinga, 1968)} \quad (8.5)$$

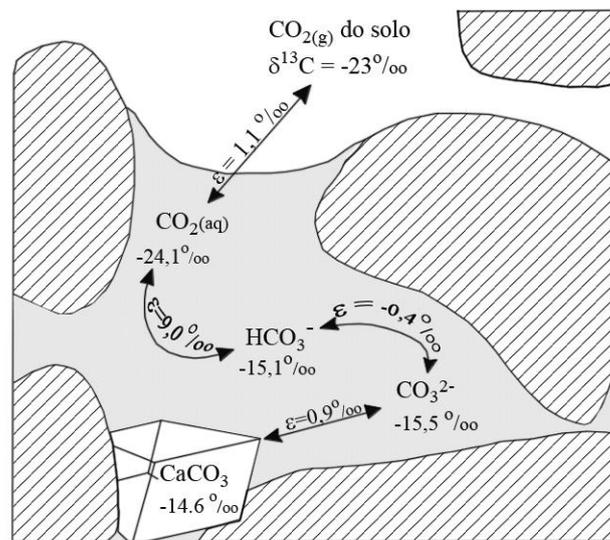


Figura 8.2 – Fraccionamento isotópico no sistema $CO_2(g)$ - CID - $CaCO_3$, à temperatura de $25^\circ C$ em condições de equilíbrio (químico e isotópico) e de saturação em $CaCO_3$. (Modificado de Clark e Fritz, 1997).

8.1.1.3 - Evolução da composição isotópica ($\delta^{13}C$) do CID em águas de aquíferos silicatados

O valor de $\delta^{13}C_{CID}$ de uma água em equilíbrio com uma fase de CO_2 gasoso, pode ser calculado por uma equação de balanço de massa isotópico, conhecendo as proporções de cada espécie carbonatada (função do pH), na concentração total, e o factor de enriquecimento entre as espécies do CID e o $CO_2(g)$ (dependente da temperatura):

$$\delta^{13}C_{CID} = \frac{(mH_2CO_3/mCID) \cdot (\delta^{13}C_{CO_2} + \epsilon^{13}C_{H_2CO_3-CO_2}) + (mHCO_3/mCID) \cdot (\delta^{13}C_{CO_2} + \epsilon^{13}C_{HCO_3-CO_2})}{(mH_2CO_3/mCID) + (mHCO_3/mCID)} \quad (8.6)$$

É com base neste tipo de equações que se torna possível modelar a evolução da composição isotópica do CID em aquíferos puramente silicatados. Em sistema aberto ao CO_2 biogénico do solo, e se é estabelecido o equilíbrio entre o CID e a fase gasosa, o fraccionamento responde aos valores teóricos ditados pelas equações anteriores. A utilização dessas equações

está exemplificada na Figura 8.3, que corresponde a um modelo teórico de equilíbrio entre o CO₂ do solo e as espécies do CID dissolvidas numa água a 10 °C, fornecendo a evolução da composição isotópica em C-13 do CID para valores de pH entre as 5 e 9 unidades de pH.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das espécies maioritárias do CID evoluirão no máximo até cerca de -13‰ para um pH na casa das 8 unidades de pH, com reacções de alteração em sistema aberto ao CO₂ do solo. Logo que a água passe à zona saturada ficando em sistema fechado ao CO₂, sem a presença de carbonatos na matriz do aquífero e não ocorrendo a precipitação de carbonatos, a massa de carbono é conservada e o valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mantém-se idêntico ao que existia na zona não saturada do solo, ao pH que a água apresentava no momento em que ocorre o isolamento da fonte de CO₂, ainda que, o pH da água continue a evoluir por força das reacções de alteração.

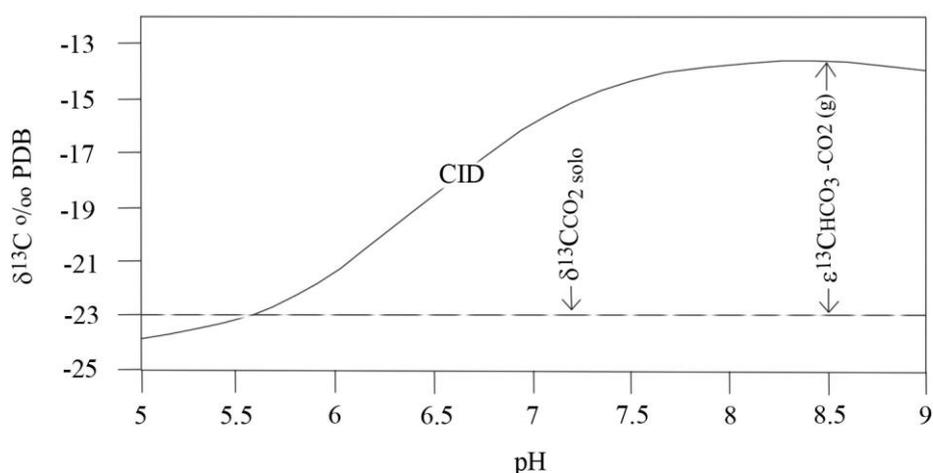


Figura 8.3 – Cálculo da evolução do $\delta^{13}\text{C}$ do CID em equilíbrio com o CO₂ do solo ($\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰ PDB}$) numa água a 10°C, em condições de sistema aberto, para valores de pH correntes em águas subterrâneas de recarga.

8.1.2 - Amostragem e técnicas analíticas

As amostras para determinação do $\delta^{13}\text{C}$ foram colhidas nas campanhas de campo realizadas durante o ano de 1996 e de 2008. Para algumas das águas, as investigações sobre os isótopos estáveis do carbono foram complementados, com dados sobre o isótopo radioactivo ¹⁴C. Procedemos também à colheita de amostras em águas de nascentes não minerais. Os resultados analíticos estão expressos nas Tabelas 4.1 e 4.2.

A técnica de extracção e recuperação do carbono inorgânico dissolvido em águas está esquematizada no diagrama da Figura 8.4. Nela constam procedimentos que implicam o manuseamento da amostra minimizando o contacto com o CO₂ atmosférico, já que este seria capaz de fazer variar a relação original ¹³C/¹²C e o conteúdo em ¹⁴C original das águas. Como a precipitação do carbono dissolvido se faz em meio muito básico e com recurso a reagentes que são bases fortes (NaOH), as soluções se expostas ao ar têm capacidade para absorver, muito facilmente, dióxido de carbono atmosférico.

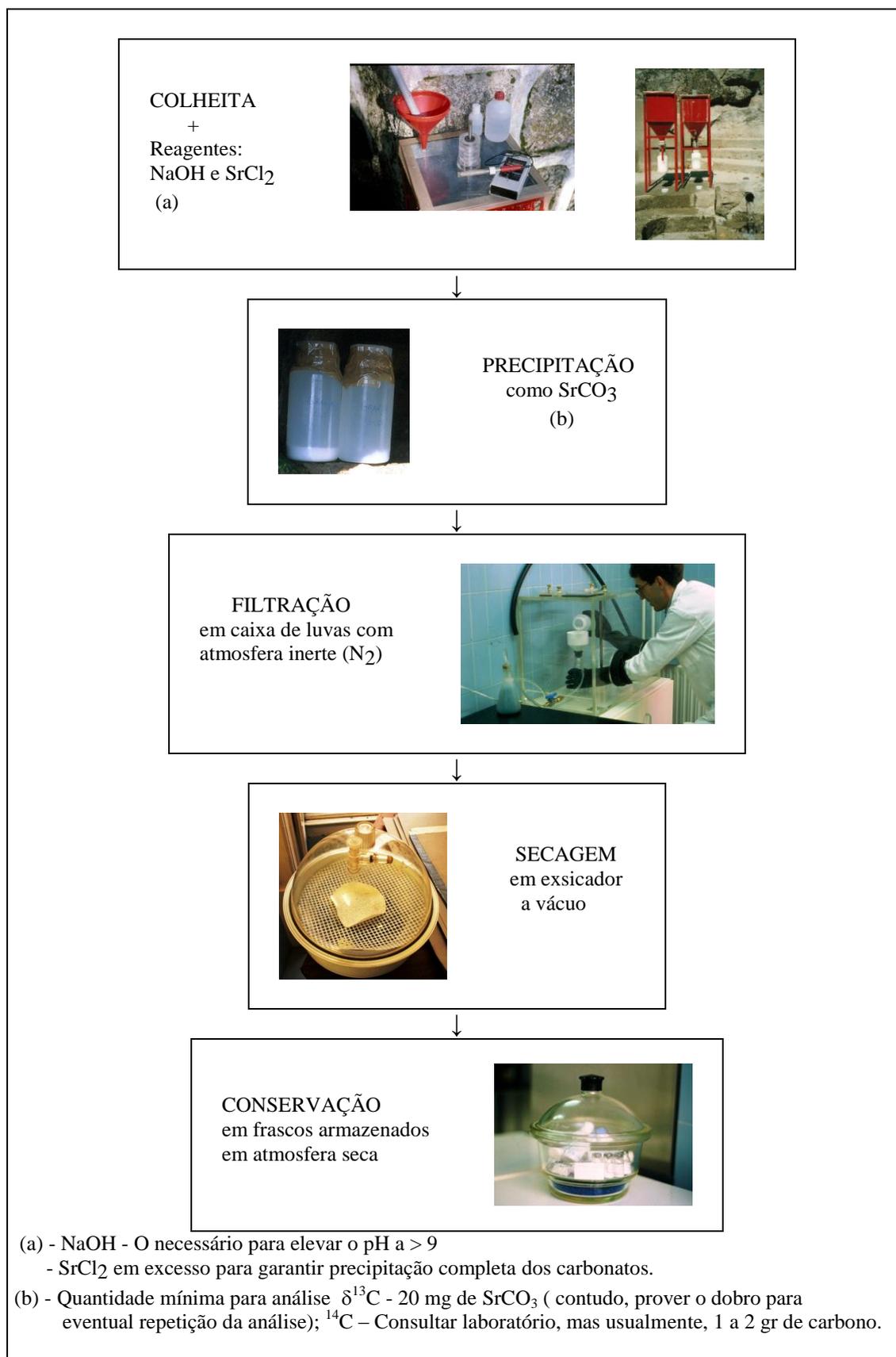


Figura 8.4 – Esquema com as principais fases na extracção e recuperação do carbono dissolvido na água para determinação do $\delta^{13}\text{C}$ e ^{14}C . Baseada em Morais (1996).

O conhecimento prévio da alcalinidade carbonatada das águas a amostrar permite dosear a quantidade de reagentes necessário à completa precipitação do carbono inorgânico dissolvido. Só nestas condições se garante a não ocorrência de qualquer fraccionamento isotópico. Usualmente, as águas foram colhidas em garrafas de plástico denso com capacidade de 1000 ml às quais se adicionou 30 ml de NaOH a 15N e de seguida, rapidamente, uma quantidade de SrCl₂ em excesso de 50% para garantir total precipitação dos carbonatos. Por exemplo, para uma água com um conteúdo em bicarbonato de cerca de 100 mg/L usávamos uma quantidade de cloreto de estrôncio de 1 gr/L. A co-precipitação de SrSO₄ leva a que o sulfato deva ser tido em conta no cálculo da quantidade de sal (SrCl₂.2H₂O) a utilizar, caso a sua concentração seja significativa (superior a cerca de 50 mg/L) (Clark e Fritz, 1997), o que não acontece com nenhuma das águas averiguadas.

Os procedimentos adoptados nas fases seguintes de tratamento da amostra, incluem a filtração (realizada em caixa de luvas com atmosfera inerte de azoto), a secagem do precipitado (em exsiccadores a vácuo) e a conservação (em frascos selados, armazenados em atmosfera seca) (Figura 8.4). A validação destas técnicas é dada por Gleason *et. al.* (1969), Bishop (1990) e reiterada por Clark e Fritz (1997).

As análises isotópicas ao carbono existente nos precipitados de carbonato de estrôncio foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis de Salamanca. Nesse laboratório, as amostras de SrCO₃ pulverizadas foram atacadas com ácido fosfórico (H₃PO₄) a 103% durante cerca de um dia com um banho à temperatura de 25 °C (McCrea, 1950) para extracção quantitativa de CO₂ de acordo com a seguinte reacção:



O CO₂ assim obtido foi depois purificado criogenicamente em linha de alto vácuo e analisado num espectrómetro de massa de marca SiraII para a determinação da relação de isótopos estáveis ¹³C/¹²C. Em todas as séries analíticas empregaram-se padrões internos calibrados com referência ao padrão internacional NBS-19 conseguindo-se uma precisão analítica padrão para o valor de δ¹³C melhor que 0,2‰, e a reprodutibilidade em amostras repetidas é melhor do que cerca de ±0,5‰.

8.1.3 - Interpretação dos dados sobre os isótopos estáveis de carbono

8.1.3.1 - O δ¹³C do CID das águas freáticas

Valores de δ¹³C do carbono inorgânico dissolvido das águas não minerais variam entre cerca de -19 e -23 ‰ (Tabela 4.2), sendo óbvio o sinal isotópico de um CO₂ de origem biológica. Tratando-se de águas provenientes de terrenos graníticos *s.l.*, cuja alteração dos minerais silicatados não fornece carbono adicional, apenas fixando o CO₂ do solo, justifica-se o pequeno intervalo de variação dos valores do δ¹³C do CID. À excepção da água do Caramulo, todas as águas estão em linha com o que seria de esperar considerando uma evolução em sis-

tema parcialmente aberto ao CO₂ do solo ao valor de pH alcançado pelas águas tal como o antecipado pelo modelo teórico exposto na Figura 8.3.

8.1.3.2 - Estimativa do $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ do solo em áreas de recarga actuais

A Tabela 8.1 mostra o cálculo do $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ do solo em equilíbrio com o CID das águas não minerais analisadas, considerando a equação de balanço de massa isotópica (equação 8.6), expressa em ordem a $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$.

A distribuição das espécies do CID, função do pH, foi calculada com o programa de especiação Wateq4F, cujos resultados estão contidos no Anexo I. Os factores de enriquecimento isotópico foram determinados com recurso às equações 8.2 a 8.5, para uma temperatura, na recarga, estimada em 10 °C. Este modelo só se ajusta a águas que se possa considerar terem evoluído em sistema aberto ao CO₂ do solo. A excepção, tal como observado acima, e também anteriormente no capítulo sobre o estudo hidroquímico, constitui a água do Caramulo, com um pH que indicia evolução fechada em relação à fase gasosa do solo. Da Figura 8.3 também se pode retirar idêntica conclusão, pois se assim não fosse, o $\delta^{13}\text{C}$ do CID da água do Caramulo deveria apresentar um valor de cerca de -13,5‰ correspondente a um pH de 8, que se obteria em condições de sistema aberto, o que é um valor consideravelmente acima do revelado pelas espécies carbonatadas da água do Caramulo ($\delta^{13}\text{C} = -20,6$ ‰ com um pH de 8,11). Para as outras águas subterrâneas freáticas, que se considera terem evoluído em condições de sistema total ou parcialmente aberto, retira-se um valor médio para o $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ do solo de aproximadamente igual a -23‰ (Tabela 8.1), que podemos considerar como indicativo do actualmente existente nas áreas de recarga para a região das Beiras.

Tabela 8.1 – Estimativa do $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ do solo em equilíbrio com as espécies de CID das águas freáticas estudadas.

Águas estudadas	pH	Fracção das espécies de CID			$\delta^{13}\text{C}$ do CID (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ do CO ₂ do solo (‰)
		H ₂ CO ₃	HCO ₃	CO ₃		
Caramulo	8,10	0,02	0,97	0,01	-20,6	-30,0
Fail	6,02	0,70	0,30	0,00	-19,1	-21,2
Granjal freática	6,67	0,35	0,65	0,00	-19,1	-24,9
Sangemil freática	5,82	0,80	0,20	0,00	-19,9	-20,9
Alcafache freática	5,90	0,77	0,23	0,00	-22,2	-23,5
Cavaca freática	5,74	0,83	0,17	0,00	-22,8	-23,5
Média						
Todas as águas	6,38				-20,6	-24,0
Exceptuando Caramulo	6,03				-20,6	-22,7

8.1.3.3 - O $\delta^{13}\text{C}$ do CID das águas minerais da região das Beiras

Com base na informação contida na Tabela 4.1 e na Figura 8.5, verifica-se que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CID das águas minerais analisadas variam entre os -16,9 ‰ de Manteigas

e os -10.5 ‰ de Sezures. Note-se que este último valor nunca poderia estar relacionado com o fraccionamento entre o CO₂ e o CID em sistema aberto àquela fase gasosa no solo (*v.d.* Figura 8.3) e, ainda menos, a uma evolução em sistema fechado, como já foi explicado anteriormente. Por outro lado, a grande variabilidade observada entre os valores do carbono inorgânico dissolvido (0,9 e 4,2 mmol/L para as águas de Manteigas e Sezures, respectivamente) e a significativa correlação linear positiva ($r=0,81$; $n=13$) apresentada com o $\delta^{13}\text{C}$ (*v.d.* Figura 8.5), sugerem que o carbono inorgânico nas águas minerais possa derivar de mais do que uma fonte. Aquela relação linear, correspondendo a uma muito possível recta de mistura, já tinha sido observada por Morais e Silar (1998). Essa correspondência ainda se torna mais enfatizada, se ao conjunto das águas minerais das Beiras adicionarmos duas águas, de tipologia hidrogeoquímica idêntica, de que se conhecem os valores de $\delta^{13}\text{C}$. Tratam-se das águas das Caldas de Moledo, localizadas na província do Douro e Caldas de Monção situadas na província do Minho, cujos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CID estão publicados em Marques *et al.* (2004) e Carreira *et al.* (2004). A correlação como se apercebe visualmente da análise da Figura 8.5 torna-se ainda mais expressiva ($r= 0,91$ e $n=15$).

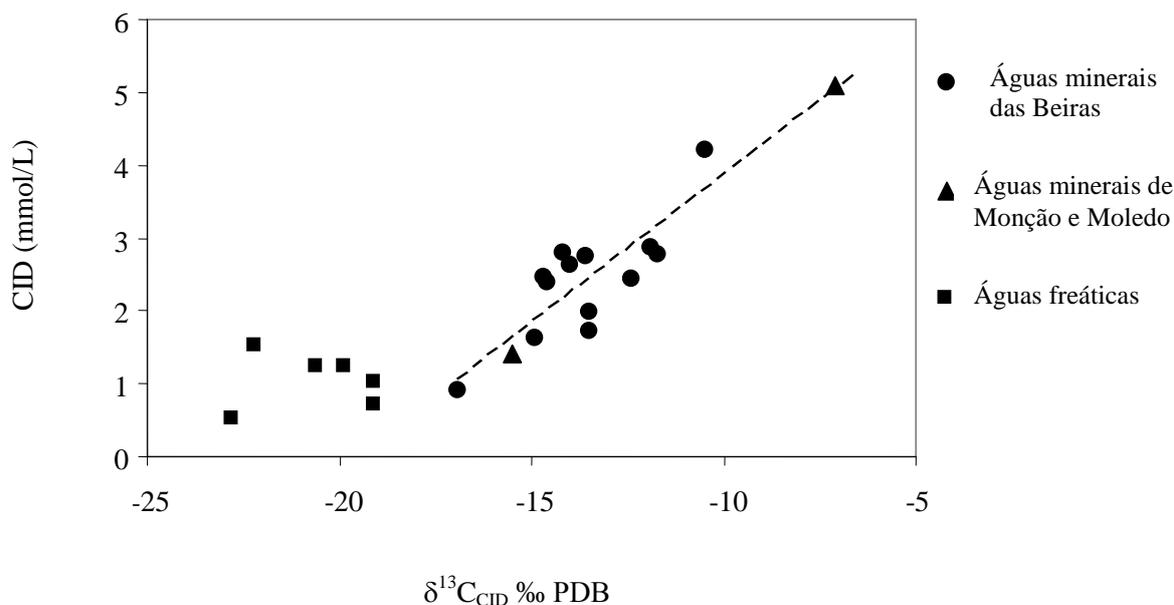


Figura 8.5 – O $\delta^{13}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido *versus* o conteúdo em CID das águas minerais e não minerais envolvidas neste trabalho.

8.1.3.4 - Possíveis origens para o carbono dissolvido nas águas minerais

A linearidade acima referida também indica que a fonte adicional não mascara completamente o valor $\delta^{13}\text{C}$ do CID obtido inicialmente, na área de recarga.

São geralmente consideradas 3 possíveis fontes principais contribuindo para o C das águas subterrâneas: a correspondente à actividade biológica no solo, a dissolução de minerais car-

bonatados e o carbono de origem profunda. Estas fontes têm assinaturas isotópicas diversas (Figura 8.1). É certo que, para as águas minerais em análise, a fonte adicional de carbono deverá ser mais pesada que a registada por fontes orgânicas de CO₂. Por outro lado, a origem dessa fonte deverá localizar-se em profundidade na crosta. Aí podem ocorrer, principalmente, manifestações de CO₂ de origem mantélica ($-8 < \delta^{13}\text{C}\text{‰} < -3$; Kyser, 1986; Cartigny *et al.*, 2001) ou serem o resultado do metamorfismo de rochas carbonatadas ($\delta^{13}\text{C}\text{‰} > -2$; Barnes *et al.*, 1978).

Apenas com base nesta informação é impossível discernir a mais provável fonte adicional de CO₂ nas águas minerais das Beiras. Muito possivelmente, esta discussão não deverá dissociar-se da origem do CO₂ das águas gasocarbónicas, com valores de dióxido de carbono livre acima de 1 gr/L, existentes no Norte de Portugal. Com valores de $\delta^{13}\text{C}$ dentro do intervalo característico para fluidos magmáticos derivados do manto superior, os autores do estudo aceitam aquela origem para o CO₂ das águas de Chaves, Vidago e Pedras Salgadas (Carreira *et al.*, 2010). Mas, numa região sem actividade vulcânica recente, a libertação de CO₂ magmático – mantélico pode ocorrer através de estruturas da litosfera, não por alimentação directa da degasificação de um magma actual, mas porque os fluidos (CO₂ mas também He) poderiam ter sido introduzidos e estarem armazenados na crosta, há milhões de anos, em consequência de movimentos orogénicos (Humphreys *et al.*, 2003). Também, frequentemente, as manifestações de CO₂ parecem relacionadas com sistemas de falhas activas (Barnes *et al.*, 1978), que funcionam como condutas para a libertação dos fluidos.

Considerar apenas esta origem parece-nos um pouco redutor, uma vez ocorrerem estas águas na proximidade de formações metasedimentares que incorporam litotipos calcossilicatados, carbonatados e carbonosos, que por decomposição térmica poderiam originar um CO₂ com composição isotópica diversa. Barnes *et al.* (1978), consideram que o metamorfismo regional pode ser o principal responsável pela emissão de CO₂ nas nascentes gasocarbónicas da Europa, nas quais, segundo aqueles autores, o $\delta^{13}\text{C}$ médio é de 0 ‰, e portanto mais enriquecido que o valor habitualmente assumido para o $\delta^{13}\text{C}$ mantélico (-3 a -8 permil). A grande estrutura Verin – S. Pedro do Sul – Penacova alberga no seu troço mais a Norte o conjunto das águas gasocarbónicas de Pedras Salgadas, Vidago, Chaves e Verin (Espanha), não aparecendo esta tipologia em mais nenhum sector da importante fractura que se desenvolve para Sul e com a qual parecem estar relacionadas as bicarbonatadas sulfúreas de Moledo, Carvalhal e S. Pedro do Sul. Situação idêntica se verifica no desligamento Bragança – Unhais, com a emergência das águas gaseificadas de Bem Saúde e Sampaio a Norte e para Sul a aparecerem as sulfúreas de Longroiva, Manteigas e Unhais. Pressões parciais do CO₂ elevadas parecem ser pontuais nessas estruturas, ao passo que, emissões difusas, de diminutas pressões, que contribuam apenas para enriquecimento da alcalinidade carbonatada das águas sulfúreas, é claramente a situação predominante naquelas e noutras falhas.

Não se vislumbra que a participação de carbono proveniente da dissolução de minerais carbonatados possa ser quantitativamente importante para o CID destas águas, quer pela sua distribuição limitada nos aquíferos graníticos, embora frequente em filões hidrotermais, quer porque os modelos baseados em cálculos de balanço de massa do carbono, com recurso aos conceitos e equações explanados no capítulo 6, não permitem uma validação isotópica, consi-

derando que os carbonatos tivessem um $\delta^{13}\text{C}$ idêntico ao evidenciado por 2 carbonatos hidrotermais cujas determinações revelaram ser de $-10,2\text{‰}$ e $-11,2\text{‰}$ para uma amostra de calcite do filão uranífero da Urgeiriça e de uma siderite da mina de volfrâmio da Panasqueira.

A redução heterotrófica do sulfato (equação 9.11 do capítulo seguinte), em que intervem matéria orgânica, é outra fonte de carbono a considerar nestas águas sulfúreas, que será variável, e no caso da redução ter ocorrido em sistema fechado ao sulfídrico produzido, alcançará um valor máximo de contribuição para o CID de cerca de 20% no caso da água de Longroiva, e um valor médio de cerca de 10% para o conjunto das águas, considerando a estequiometria da equação de redução acima referida. A composição isotópica do carbono com esta origem deverá ser próxima da verificada para o CO_2 do solo.

Apesar destas plausíveis contribuições, ter-se-á ainda que invocar uma fonte de carbono mais pesado que as acima retratadas e que permitam a evolução para os valores de $\delta^{13}\text{C}$ observados para as águas sulfúreas. Contudo, como refere Barnes *et al.* (1978), os dados de ^{13}C das águas minerais associadas a terrenos ígneos e metamórficos complexos não podem ser interpretados inequivocamente, pelo que se impõe, sem outra informação, considerar múltiplas origens, que se traduzem na ocorrência de uma fonte regional profunda de gás CO_2 nas regiões Norte e Centro do país.

8.2 – Isótopo radioactivo de carbono (^{14}C)

8.2.1 – Generalidades

A atmosfera terrestre é continuamente bombardeada por raios cósmicos que produzem neutrões e que combinados com o azoto-14 geram átomos de carbono-14, segundo uma reacção semelhante à explicitada pela equação 7.12. O carbono-14 cosmogénico utiliza os mesmos reagentes e um processo idêntico ao que está na origem natural do trítio. Pode também ter uma origem antrópica devido aos ensaios termonucleares e ao uso da energia nuclear.

Bastante reactivo, oxida-se facilmente originando $^{14}\text{CO}_2$, sendo pela fotossíntese fixado nas plantas, e através da cadeia alimentar incorpora os tecidos de animais. Principalmente, através do CO_2 biogénico do solo, entra nas águas subterrâneas podendo ser usado como traçador. Porque em equilíbrio, a actividade em ^{14}C na água é igual à do CO_2 do solo, mantendo-se constante enquanto as duas fases estiverem em contacto. Por seu turno, quando isolado da fonte de ^{14}C do solo a actividade neste isótopo instável existente na água começa a decrescer por decaimento radioactivo com a formação de átomos ^{14}N e emissões β^- (equação 6.64).

Com um período de meia vida de 5730 ± 40 anos (Godwin, 1962) tornou-se num instrumento de datação usado em várias áreas da ciência, permitindo cobrir um período, dependendo da precisão analítica, de cerca de 40000 a 50000 anos, o equivalente a cerca de 8 a 10 períodos de semi-desintegração. Também em hidrogeologia, a sua aplicação mais sugestiva, mas nem sempre bem sucedida, é a da determinação do tempo de trajecto de águas subterrâneas, seguindo a lei de desintegração radioactiva.

8.2.2 - Amostragem e técnicas analíticas

Os procedimentos físico-químicos necessários à recolha do C dissolvido para determinação do conteúdo em ^{14}C foram os mesmos utilizados para a determinação da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, anteriormente descritos. A diferença está na quantidade de água e de reagentes necessários à recolha de cerca de 2,5 g de C necessários para análise do radiocarbono (IAEA, 1981). 1 g de carbono elementar é a massa mínima requerida para análise por contagem de cintilação líquida, mas quantidades superiores possibilitarão determinações mais precisas. Os desejáveis 2,5 g de carbono correspondem a aproximadamente 12,5 g de bicarbonato ou carbonato dissolvido na água. Conhecida a alcalinidade carbonatada da água (p. ex. em mg/L de HCO_3^-), o volume da amostra necessária para obter os 2,5 g de C é calculado a partir da seguinte relação:

$$\text{Volume (litros)} = 12500 / \text{Alcalinidade carbonatada (mg/L)} \quad (8.8)$$

Para as águas amostradas, volumes mínimos de 70 a 130 litros de água eram requeridos para obter o carbono necessário, por precipitação, no campo, sob a forma de SrCO_3 . O manuseamento de tais quantidades de água implicou a utilização de um dispositivo apropriado como o dado pela imagem na Figura 8.4, projectado e executado no âmbito do Instituto de Investigação da Água (D.C.T.). Consiste aquele dispositivo de um recipiente afunilado, com uma capacidade de cerca de 35 litros, e munido de um agitador para homogeneização da solução. A parte inferior permite acoplar uma garrafa de polietileno que recolhe o precipitado carbonatado.

Mais uma vez, a principal precaução a ser tida em conta nas diversas fases de amostragem é o mínimo contacto com o dióxido de carbono atmosférico, e a utilização de reagentes descarbonatados, o que poderia contaminar a amostra em ^{14}C . Antes de ser enviado para o laboratório, o precipitado de SrCO_3 foi tratado como descrito na amostragem para determinação dos isótopos estáveis de carbono.

Devido ao elevado custo das análises e grande consumo de tempo na amostragem e pré-tratamento das amostras, apenas se considerou realizar análises ao carbono radioactivo ao mesmo subconjunto de águas em que se determinou o trítio.

As actividades no isótopo 14 do carbono foram determinadas através de um detector de cintilação líquida, depois de realizada a síntese de benzeno a partir das amostras de SrCO_3 (amostra das Caldas da Felgueira) e nos outros casos foram utilizados compostos de alta absorção de CO_2 , o que diminui a precisão analítica das determinações. Os resultados obtidos (Tabela 4.1) são expressos como percentagem de carbono moderno (pCm), estando também indicado o intervalo de erro analítico. As análises foram realizadas no Instituto de Ciências Geológicas da Universidade Charles em Praga, à excepção da amostra das Caldas da Felgueira, realizada no Instituto Tecnológico e Nuclear (Lisboa).

8.2.3 – Discussão dos resultados

Quatro das águas em que se mediu a actividade em carbono-14 radioactivo apresentam valores dentro da mesma ordem de grandeza (9 a 20 pCm) enquanto a água de Sangemil revela o maior conteúdo (cerca de 28 pCm). Apresentamos neste estudo o valor em ^{14}C obtido para Sangemil, mas cremos, convictamente, que este possa revelar um certo grau de contaminação, dadas as difíceis condições atmosféricas, particularmente do vento que transportava partículas de poeira e restos de folhas, em que ocorreu a amostragem. Obteve-se um precipitado de SrCO_3 ponteadado por matéria vegetal (?) escura, e disseminada de forma a tornar impossível a sua remoção, sem que ocorresse uma redução significativa da amostra.

A Figura 8.6 compara as actividades em ^{14}C relativamente aos valores de $\delta^{13}\text{C}$ das águas minerais. Aparentemente existe uma relação entre o aumento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (ou do aumento do CID) e da diminuição do conteúdo em ^{14}C . Com a exclusão do valor correspondente à água de Sangemil, essa relação linear caracteriza-se por ter um valor de $r=-0,985$ ($n=4$), e uma relação, de carácter logarítmico, é reiterada adicionando ao grupo das águas das Beiras as águas de tipologia semelhante das Caldas de Monção e Caldas de Moledo ($r = -0,943$; $n=6$).

Esta relação conjugada com a relação observada entre o $\delta^{13}\text{C}$ e o CID vem acrescentar que a fonte adicional de carbono está, muito provavelmente, isenta em radiocarbono, causando um efeito de diluição no isótopo radioactivo, ao mesmo tempo que faz variar, em sentido crescente, a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

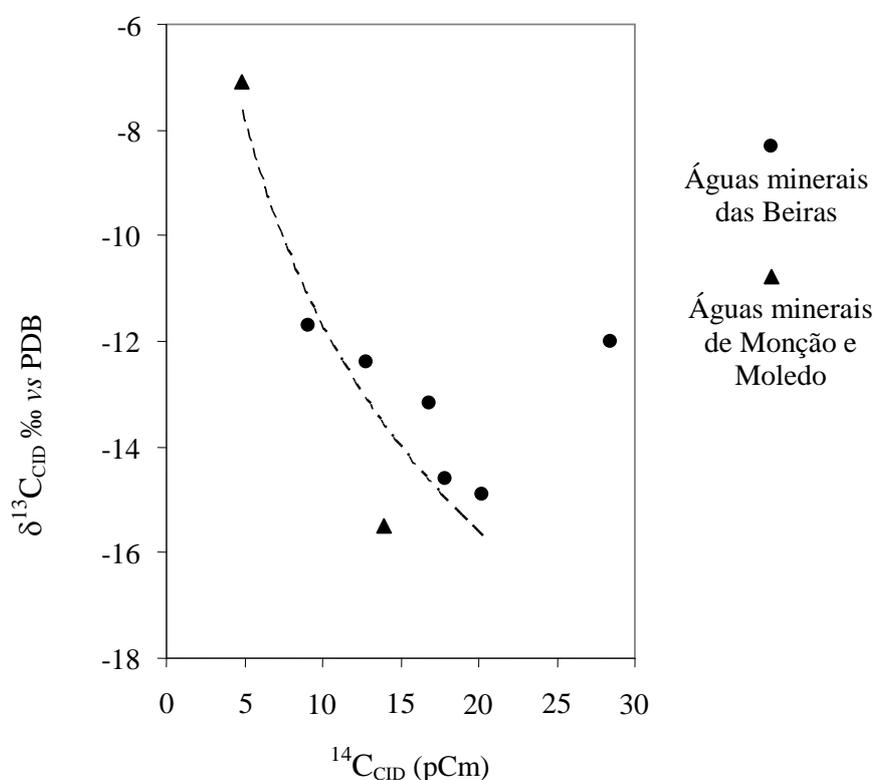


Figura 8.6 – Actividade em carbono-14 v.s $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ para algumas das águas termais das Beiras e para as águas das Caldas de Monção e de Moledo.

8.2.3.1 - Idades Radiométricas

A concentração em carbono-14 no CID de uma água subterrânea é determinada, quer pela história geoquímica dessa água, quer pelo decaimento radioactivo. Se a história geoquímica é compreendida, o decaimento pode ser usado para datar o carbono (inorgânico) dissolvido e indirectamente a água que o contém (Fritz *et al.*, 1989).

O método de datação pelo carbono-14 mantém-se válido desde que a mineralização carbonatada não tenha sido herdada na sua quase totalidade do CO₂ profundo ou de carbonatos isentos de radioactividade, que mascarassem por completo a componente de origem biogénica. A composição isotópica diversa no isótopo de massa 13 para as águas estudadas revela mistura de diversas fontes, mas nenhuma em quantidade que dominasse a mistura, impondo-lhe o valor da sua composição isotópica, e conseguindo uniformizar os valores do conjunto.

Para utilizar o modelo de decaimento radioactivo impõe-se uma determinação realista da actividade inicial do carbono das águas que atravessando a zona não saturada chegam depois às águas subterrâneas, antes da hipotética ocorrência de qualquer adição de carbono, geralmente sem radioactividade.

A água da chuva ao passar pela zona vadosa dissolve CO₂ produzido pela respiração das raízes das plantas e pela decomposição de matéria orgânica contemporânea, com um conteúdo em ¹⁴C de 100 pCm, no período pré-industrial. O Carbono inorgânico dissolvido que assim resulta tem, conseqüentemente, uma actividade inicial A₀ em ¹⁴C igual à do CO₂ do solo. Atingindo a água a zona saturada do solo deixa de estar em contacto com a fase gasosa do solo e a actividade em ¹⁴C do CID começa a diminuir à medida que o tempo passa. Nestas circunstâncias, a equação 6.75 do decaimento radioactivo, considerando o tempo de meia-vida do ¹⁴C, escreve-se agora:

$$t = 8267. \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (8.9)$$

Esta equação, indica o tempo em anos, desde que a água esteve em contacto com o CO₂ do solo, assumindo que não ocorreram adições secundárias de carbono à água. Contudo, esta situação resulta demasiado simplista pois a dissolução de minerais carbonatados, que podem ocorrer desde a passagem da água pela zona de recarga, até situações de incorporação de CO₂ geogénico em zonas profundas de aquíferos, redução de sulfatos, metanogénese, etc., conduzem à adição de carbono geralmente não radioactivo, que dilui a quantidade de ¹⁴C originalmente presente na água, fornecendo idades radiométricas aparentes demasiado elevadas. Para corrigir estas idades do efeito da adição de carbono não radioactivo, um factor de ajuste deverá ser adicionado à equação, que traduza o efeito de diluição na actividade inicial em ¹⁴C, e assim a equação de decaimento corrigida para o efeito de diluição escreve-se:

$$t = 8267. \ln\left(\frac{qA_0}{A}\right) \quad (8.10)$$

em que o factor de diluição “q” assumirá um valor fracção de 1.0.

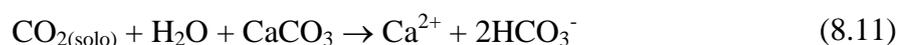
8.2.3.1.1. - Modelos para a determinação do factor de diluição “q”

Vários modelos de correcção do ^{14}C foram propostos para estimar o factor de diluição “q”, e excelentes revisões desses modelos são apresentados por Fontes e Garnier (1979), Clark e Fritz (1997), Wigley (1975).

A maioria desses modelos enfatiza a importância de reacções de dissolução de minerais carbonatados, não sendo aplicáveis no caso de rochas cristalinas geralmente exauridas naquele tipo de minerais. Apenas iremos fazer uma exposição dos modelos assentes em reacções geoquímicas mais plausíveis de ocorrerem nos sistemas hidrominerais estudados.

Modelo estatístico

Com base em medidas da actividade em ^{14}C de águas subterrâneas do NW da Europa, Vogel (1970) estabeleceu estatisticamente o valor de 85 ± 5 pCm para a actividade inicial do carbono inorgânico dissolvido em águas na zona de recarga em clima temperado. Para Clark e Fritz (1997), aquele valor representa um factor de diluição $q=0,85$ que representa a fracção de ^{14}C remanescente após adição de carbono secundário, reflectindo a existência de reacções de dissolução de carbonatos com actividades em ^{14}C nulas, segundo a reacção:



Contudo, designam um valor para “q” entre 0,9 e 1,0 como mais adequado para ambientes com rochas cristalinas, usualmente exauridas em carbonatos. A principal vulnerabilidade deste modelo simplista, está em não perspectivar a influência no valor da actividade inicial, de possíveis reacções químicas e isotópicas que ocorram após a recarga em zonas mais profundas do aquífero.

Modelo (de mistura) químico

O modelo químico de balanço de massa, compara o carbono inorgânico dissolvido ganho pela dissolução de CO_2 do solo, na zona de recarga ($m\text{CID}_{\text{recarga}}$), ao CID medido na água subterrânea já com o admissível efeito aditivo de carbono “morto” ($m\text{CID}_{\text{final}}$).

O factor de correcção “q” é dado por:

$$q = \frac{m\text{CID}_{\text{recarga}}}{m\text{CID}_{\text{final}}} \quad (8.12)$$

Este modelo requer que o valor de $m\text{CID}_{\text{recarga}}$ seja estimado a partir das condições de $p\text{CO}_2$ e pH da água no ambiente de recarga ou medido nas águas subterrâneas da zona de recarga (Clark e Fritz; 1997).

Modelo (de mistura) isotópico

A transferência de carbono entre reservatórios pode mudar a composição isotópica do CID. Baseados na capacidade traçadora dos isótopos estáveis de carbono, Ingerson e Pearson (1965) e Pearson e Hanshaw (1970), apoiados nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CID e das diferentes substâncias com carbono envolvidas nas possíveis origens do CID, propõem uma equação de balanço de massa isotópico que permite avaliar o “q”:

$$q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{fonte adicional}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{fonte adicional}}} \quad (8.13)$$

em que:

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = \delta^{13}\text{C}$ medido na água subterrânea

$\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} = \delta^{13}\text{C}$ do CO_2 do solo

$\delta^{13}\text{C}_{\text{fonte adicional}} = \delta^{13}\text{C}$ da fonte adicional na mistura

Esta equação permite considerar como fonte adicional de carbono na mistura, o carbono de minerais carbonatados, assim como o carbono de origem mantélica, metamórfica, ou geogénica.

Na realidade, a equação 8.13, tal como escrita, não consigna a possibilidade de troca isotópica entre o CO_2 do solo e o CID, pelo que, tendo em conta essa troca a equação deverá escrever-se (Clark e Fritz, 1997):

$$q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{fonte adicional}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{recarga}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{fonte adicional}}} \quad (8.14)$$

em que o $\delta^{13}\text{C}$ da recarga vem dado por:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{recarga}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ solo}} + \epsilon \delta^{13}\text{C}_{\text{CID-CO}_2 \text{ solo}} \quad (8.15)$$

Correcção para a redução de sulfatos

A redução bacteriológica de sulfato, oxidando o carbono orgânico para CO_2 sob condições anaeróbicas, contribui para o aumento do CID da solução. A reacção pode ser genericamente descrita por:



A matéria orgânica aqui representada por CH_2O (substâncias húmicas; ácidos gordos) apresenta um estado de oxidação do carbono próximo de 0 (carbono fixo) e por cada mole de H_2S

(ou HS⁻) produzido, formam-se 2 moles de bicarbonato. A actividade em ¹⁴C de tal fonte de carbono deverá ser tida em conta em qualquer modelo de correcção de idades. A reacção de redução de sulfatos é uma reacção alcalina que pode favorecer a precipitação de calcite, e se esta ocorrer, a variação no CID será mínima e um factor de ajuste “q_{H₂S}” pode, simplificada-mente, definir-se por (Clark e Fritz, 1997):

$$q_{H_2S} = m_{CID} / m_{CID} + 2m_{H_2S} \quad (8.17)$$

em que o H₂S representa o somatório das espécies reduzidas, ou seja H₂S e HS⁻.

8.2.3.2 - Discussão dos modelos de correcção aplicados aos dados de ¹⁴C

O valor de A₀ na equação 8.10 corresponde ao valor da actividade em ¹⁴C no CID, imediatamente após ter terminado a recarga, i.é, após a água deixar a zona não saturada do solo. Contudo, admitimos que o valor da radioactividade inicial sofreu variações subsequentes por decaimento radioactivo durante o envelhecimento da água, mas também, devido a reacções secundárias durante a circulação da água no aquífero.

Ainda que, numa perspectiva simplista, mas realista e até conservadora, na obtenção de idades radiométricas, os modelos de ajuste acima referidos foram testados com os dados experimentais resultantes da medição de ¹⁴C em algumas águas termais do nosso estudo.

Consideremos, primeiro, a utilização dos modelos estatístico, de mistura isotópica e de correcção para a redução dos sulfatos. A Tabela 8.2 apresenta a estimativa dos valores de “q” segundo os vários modelos para cálculo de idades corrigidas. Assim, pensamos que o valor do ¹⁴C poderá, na área de recarga, ser algo inferior a 100% por via de qualquer reacção com carbonatos que não deverá excluir-se de todo, pois a calcite secundária em fracturas de rochas cristalinas é possível, assim como no interior de alguns cristais de plagioclases, como observado por Silva (1995) em rochas granitóides da zona de Nelas – Lagares da Beira. Atribuímos, em virtude daquela possibilidade, um factor de ajuste “estatístico” de 0,95. Este factor não irá ser utilizado isoladamente para cálculo de idades radiométricas, mas incorporado num factor “q” final que terá em conta todos os processos intervenientes na alteração da radioactividade inicial do CID da água.

Para o modelo de mistura isotópica, ponderamos a utilização de um valor de δ¹³C do CID na recarga igual a -21‰, que corresponde à média dos valores encontrados para as águas frias não minerais. Aquele valor, corresponde a um enriquecimento isotópico de +2‰, relativamente ao valor anteriormente estimado do δ¹³C do CO₂ do solo, e é perfeitamente adequado ao cenário que estudamos. Crucial neste modelo é o valor que se assume para o δ¹³C da fonte de CO₂ fóssil, de origem na crosta ou manto terrestres. Dadas as incertezas sobre a fonte de carbono adicional, utilizamos o valor central do intervalo 0 a -5 ‰ cujos limites correspondem aos valores médios de um carbono de origem metamórfica ou mantélica, respectivamente. Os valores do factor de ajuste para este modelo estão indicados na Tabela 8.2 (a). Indique-se que valores de δ¹³C superiores a -2,5‰, para a fonte adicional de carbono, originam um valor de “q_{δ¹³C}” inferiores (idades radiométricas menores) e valores inferiores, mais negati-

vos, resultam em idades radiométricas superiores. Concretizando, valores de $\delta^{13}\text{C}$ no intervalo 0 a -5‰ geram em média idades superiores e inferiores a 500 anos, relativamente ao valor central.

Considerando agora a redução de sulfatos, é expectável que a pequena quantidade de CO_2 produzido apenas altere de forma residual a composição isotópica do carbono. Os factores de correcção “ $q_{\text{H}_2\text{S}}$ ” são exemplo disso pois apresentam-se muito próximos da unidade (Tabela 8.2 a). Por outro lado, este é geralmente considerado um factor de diluição do ^{14}C , pois considera-se radioactivamente inerte o carbono da matéria orgânica encontrada nos aquíferos, particularmente naqueles de natureza sedimentar, dando origem a um CO_2 com carbono “morto”. Muito possivelmente, esta poderá não ser a situação dos aquíferos cristalinos que estudamos, em que alvitramos ser a matéria orgânica (ou ácidos orgânicos/ácidos fúlvicos) contemporânea da infiltração (Pleistocénico tardio / Holocénico) e assim dar origem a um CO_2 com uma radioactividade mensurável. Ainda assim, e numa perspectiva conservadora na determinação de idades radiométricas, prosseguimos os cálculos considerando que esta fonte de carbono provoque diluição.

Apreciados que foram vários processos específicos convém combinar os seus efeitos de diluição num único factor e assim obter o factor de diluição total:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{estatístico}} \cdot Q_{\delta^{13}\text{C}} \cdot Q_{\text{H}_2\text{S}} \quad (8.18)$$

A Tabela 8.2 (a) reproduz essas determinações e mostra factores de correcção entre os 0,46 e 0,61, e que induzem uma acentuada correcção à actividade inicial do ^{14}C nas águas. As idades radiométricas corrigidas estão também apresentadas, arredondadas à centena de anos.

Para a utilização do modelo químico, consideramos que a informação disponível é menos assertiva, comparativamente à dos modelos até agora analisados, em particular, ao modelo de mistura isotópica, pelo envolvimento das espécies carbonatadas. Recorde-se, que se exige a comparação entre o conteúdo em CID nas áreas de recarga frente ao CID das águas a examinar (*v.d.* equação 8.12). Resolvemos considerar, em aproximação, como valor representativo do CID na área de recarga o valor médio do CID das águas frias analisadas (1 mmol/L). Obtêm-se assim valores para o factor de diluição entre os 0,35 e 0,61 (Tabela 8.2 b). Exceptuando o caso de Sangemil, também se obtêm idades corrigidas na ordem dos milhares de anos e qualitativamente compatíveis com as determinadas pelos outros modelos.

Importa também analisar a influência na actividade em ^{14}C do CID num cenário de ocorrência de precipitação de calcite. À precipitação de carbonato de cálcio é atribuído um efeito isotópico na actividade do carbono-14 cerca de 2,3 vezes o efeito isotópico que ocorre na variação do $\delta^{13}\text{C}$. A título de exemplo, um decréscimo em 2‰ no $\delta^{13}\text{C}$ corresponde uma diminuição de cerca de 0,5% na actividade do ^{14}C (Fritz *et. al.*, 1989). Porque dentro do intervalo de erro assumido nas determinações é possível negligenciar aquele valor nos cálculos, caso se admitisse ocorrência, não significativa, de precipitação de calcite.

Por último, vale a pena testar as idades radiométricas considerando o intervalo de erro assumido nas determinações. Como o risco em sobrestimar idades radiométricas é superior a uma estimativa por defeito, vamos apenas considerar o limite superior do intervalo de erro,

Tabela 8.2 – (a) Valores de “q” estimados segundo os principais modelos de correcção de idades radiométricas e idades corrigidas para as águas termais das Beiras. (b) Aplicação do modelo químico na correcção das idades das águas termais.

Termas	Modelo			q Total	Idade Corrigida	Idade Corrigida
	Estatístico	Isotópico	Redução de sulfatos		em milhares de anos	(Ka)
	q _{estatístico}	q _{δ13C}	q _{H2S}		(Ka)	Considerando o ¹⁴ C + erro analítico
Sangemil	0,95	0,51	0,94	0,46	4,0	3,2
Alcafache	0,95	0,50	1,00	0,47	13,6	10,6
Cavaca	0,95	0,54	0,98	0,50	11,3	8,5
Felgueira	0,95	0,67	0,99	0,62	10,3	10,0
Unhais	0,95	0,67	0,95	0,61	9,1	7,8

(a)

Termas	Modelo Químico q	Idade Corrigida Ka
Sangemil	0,35	1,7
Alcafache	0,36	11,4
Cavaca	0,41	9,6
Felgueira	0,42	7,0
Unhais	0,62	9,2

(b)

que fornece idades mais conservadoras. Os valores obtidos e reportados na Tabela 8.2a mostram idades da mesma ordem de grandeza que as estimativas anteriores.

As determinações que aqui fizemos vêm reforçadas pelo cálculo das idades das águas de Monção e de Moledo, a que temos vindo a fazer referência, e cujos dados de ¹⁴C se encontram publicados. Obtemos pelos critérios que usámos nas nossas determinações as idades de 13,1 Ka para Monção e 12,3 Ka para Moledo. Sob reserva, fazemos também referência ao par de valores (δ¹³C = -6,68‰ PDB; ¹⁴C = 6,26 pCm) do CID na água de S. Pedro do Sul, e referidos por Calado (2001), na medida em que o valor de δ¹³C é manifestamente diferente do encontrado por nós em várias medições, em épocas e pontos de colheita diferentes (nascente e furo profundo), e que proporcionaram sempre um valor próximo de -14 ‰ (v.d. Tabela 4.17). Contudo o valor referido para o ¹⁴C, permite apontar uma idade não corrigida para a água termal de cerca de 22000 anos (Calado, 2001), sendo que este valor se corrigido, baixaria para uma ordem de grandeza idêntica ao apresentada para as outras águas minerais sulfúreas.

É portanto, muito crível, que os valores para as idades das águas bicarbonatadas sódicas das Beiras sejam, grosso modo, da ordem da dezena de milhar de anos.

CAPÍTULO 9

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO ENXOFRE DISSOLVIDO NAS ÁGUAS MINERAIS DAS BEIRAS

9.1 - Introdução

O elemento enxofre tem quatro isótopos naturais estáveis de massa 32, 33, 34 e 36. Os mais abundantes ^{32}S e ^{34}S são os utilizados como traçadores de substâncias que os contenham. Em qualquer reacção biogeoquímica o isótopo leve (^{32}S) reage mais rapidamente que o isótopo mais pesado (^{34}S) ocorrendo um fraccionamento isotópico entre as espécies reagentes e produtos.

O enxofre existe nas águas em estudo com vários estados de oxidação e a sua participação em reacções de oxidação-redução tem particular importância na definição da sua tipologia química. Aquelas acolhem compostos aquosos com a forma de enxofre de mais elevado estado de oxidação (VI), maioritariamente representada pelo SO_4^{2-} , com o estado de oxidação (II) revelado pela presença de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e a sua forma mais reduzida (-II) constituinte da espécie HS^- . A intervenção destas espécies em processos biogeoquímicos, com a troca entre si dos isótopos de enxofre mais abundantes (^{32}S e ^{34}S), fornece, conhecida que é a sua repartição, informação potencialmente importante para reconstituição das etapas geoquímicas que afectou as águas que os contêm. Para corroboração das teorias que explicam o(s) mecanismo(s) de fraccionamento isotópico do enxofre, torna-se igualmente útil utilizar a assinatura em ^{18}O do oxigénio contido no sulfato.

9.2 - Variação das razões isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ na natureza

Os valores para o $\delta^{34}\text{S}$ em vários materiais terrestres estão documentados graficamente na Figura 9.1. Os dois principais reservatórios de enxofre terrestre têm composições isotópicas muito uniformes: o do manto terrestre que possui um $\delta^{34}\text{S}$ aproximadamente igual ao da referência troilite do padrão CDT, e no qual o enxofre está principalmente presente na forma reduzida, e o da água dos oceanos actuais cujo enxofre do ião sulfato tem um $\delta^{34}\text{S}$ de cerca de +20‰. Entre os materiais que apresentam uma larga dispersão de valores que ultrapassam os 20‰, estão as rochas metamórficas e sedimentares, sendo que entre estas se destacam as evaporíticas (Figura 9.1). A variação na composição isotópica dos minerais sulfatados (gesso e anidrite) de evaporitos, reflectirá muito possivelmente as variações na composição isotópica do sulfato nos antigos oceanos. A ampla variação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuretos encontrados nas rochas sedimentares, atesta a sobreposição dos efeitos isotópicos resultantes da participação dos compostos com enxofre em reacções biológicas, aos das variações isotópicas da água dos oceanos (Krouse, 1980). As variações isotópicas são menores em rochas graníticas e basálticas onde o enxofre ocorre como elemento menor.

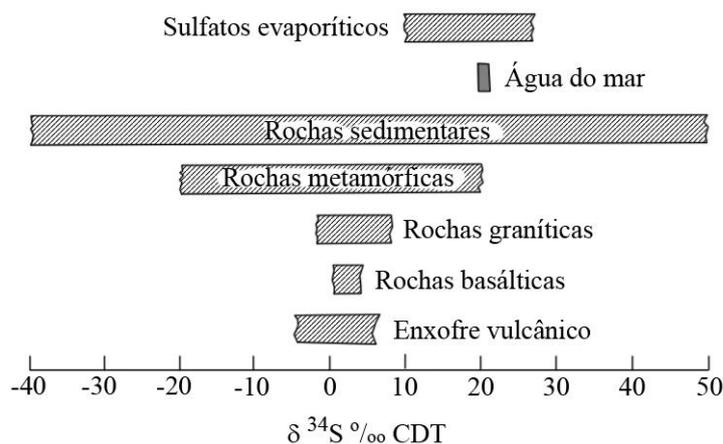


Figura 9.1 – Intervalos de variação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ para alguns dos mais importantes materiais geológicos (modificado de Hoefs, 2004).

9.3 - Mecanismos de fraccionamento dos isótopos de enxofre

São dois os principais mecanismos de fraccionamento dos isótopos de enxofre entre espécies coexistentes e que estão na origem das, por vezes, pronunciadas variações da composição isotópica entre diferentes fases ou reservatórios: fraccionamento cinético associado à redução e oxidação (com mediação biológica ou apenas química) de compostos com enxofre, e reacções de troca isotópica em que a extensão da repartição isotópica está dependente da temperatura.

9.3.1 - Redução bioquímica do sulfato

Existem vários estudos sobre a redução do sulfato por bactérias anaeróbicas, e estes são revistos por Krouse (1980) e Hoefs (2004). Na ausência de oxigénio o sulfato poderá actuar como receptor de electrões (oxidante) e dar-se a redução do enxofre, reacção que pode ser eficazmente catalisada por enzimas existentes nas células de bactérias e por estas ser aproveitado como fonte de energia necessária aos seus processos vitais. À metabolização do sulfato por esta via também se chama redução dissimilatória pois é formado e libertado sulfídrico ($\text{H}_2\text{S}_{(g)}$) para o sistema, e os microrganismos que conduzem aquele processo por uma respiração estritamente anaeróbica são apelidados de sulfato-redutores.

Na redução biológica do sulfato, em laboratório, utilizando culturas de bactérias pertencentes ao género *Desulfovibrio desulfuricans*, originaram sulfídrico empobrecido em ^{34}S de 4 ‰ até 46‰ (Krouse, 1980; Hoefs, 2004; Brunner e Bernasconi, 2005), com a maioria das experiências a gerar um efeito isotópico de cerca de 25 ‰ (factores de enriquecimento $\epsilon^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$ próximos de 25‰) (Clark e Fritz, 1997). As experiências de Canfield (2001) na redução de sulfatos com populações naturais de bactérias sulfato-redutoras conduziram a fraccionamentos elevados entre os 30 e 40 ‰ a temperaturas ambientais entre os 15 a 25 °C, sendo os fraccionamentos independentes das variações na concentração de sulfato (entre os 2

mM e 28 mM). Os efeitos isotópicos mais pronunciados, demonstração de maior selectividade isotópica, dependem de vários factores, entre os quais se contam a natureza do dador de electrões utilizado na experiência, a taxa de redução do sulfato e também diferenças na via da redução do sulfato durante o metabolismo das bactérias. Foi ainda reportada a redução por etapas do sulfato em nascentes termais, onde um organismo (*bacillus* não identificado) reduz o sulfato a sulfito, e numa segunda etapa a espécie *Clostridium* reduziu o sulfito a H₂S (Krouse, 1980). Fraccionamento isotópico realizado em várias etapas e associado a duas ou mais enzimas, revelando a complexidade do fenómeno, são discutidos em Smejkal *et al.* (1971) e Rees (1973).

A esta dependência de factores acrescentam outros, quando se procura a aplicação dos resultados obtidos em experiências laboratoriais, na explicação dos fraccionamentos isotópicos produzidos na natureza. Aqui acrescentam-se: a eventual diversidade de populações microbianas, com aptidões diferenciadas para fraccionar o enxofre; a natureza e disponibilidade de alimento (compostos orgânicos); dimensão do reservatório de sulfato e condições de redução em sistema aberto ou fechado ao sulfato e/ou sulfídrico. Apesar destes constrangimentos é possível mediante o conhecimento de algumas variáveis aplicar aos fraccionamentos cinéticos derivados da redução biológica do sulfato, um modelo matemático baseado na equação de Rayleigh.

O papel desempenhado pelas bactérias em desencadear e acelerar reacções oxiredutoras, permite a redução de sulfatos a temperaturas tão baixas quanto aqueles microrganismos são capazes de suportar. Grande parte das bactérias sulfato-redutoras são mesófilas (Trudinger *et al.*, 1985), com temperaturas de desenvolvimento óptimas a rondar os 50 °C. Contudo, citam o exemplo do isolamento de uma *Desulfovibrio* termófila na água de um furo de pesquisa de petróleo com 3290 m de profundidade, e com uma temperatura de 84 °C. A redução de sulfatos foi também sinalizada em ambientes termais da Nova Zelândia a 75 °C (*ibidem*). Actualmente aceita-se que bactérias sulfato – redutoras, amplamente distribuídas em ambientes anóxicos, suportam temperaturas desde -1,5 °C até acima dos 100 °C e salinidades desde águas doces a salmouras (Trudinger *et al.*, 1985; Canfield, 2001).

9.3.2 - Redução termoquímica do sulfato

Ao mecanismo catalítico das bactérias contrapõe-se o processo abiótico de redução química de sulfato por influência do calor, conhecido como redução termoquímica de sulfato. Experiências laboratoriais de redução de sulfato aquoso por matéria orgânica ou ferro ferroso comprovam a eficácia do processo a temperaturas superiores a 200 °C, mas não conseguem provar cabalmente a ocorrência de redução a temperaturas inferiores (Trudinger *et al.*, 1985). Em causa estão também diversas experiências realizadas a temperaturas tão baixas quanto a ambiente e que lograram alcançar a redução de sulfatos, mas com recurso a fortes agentes redutores que não existem em sistemas naturais (Krouse, 1980). Para Machel *et al.* (1995), a redução bacteriológica ou termoquímica do sulfato ocorrem naturalmente em regimes térmicos mutuamente exclusivos, ou seja, em ambientes diagenéticos de baixa temperatura (0<T<60-80 °C) ou de alta temperatura (80-100<T<150-200 °C), respectivamente.

Estabelecidos experimentalmente os dois mecanismos de redução de sulfato, bioquímico e abiótico, para temperaturas inferiores a cerca de 100 °C e superiores a 200 °C, respectivamente, o debate centra-se particularmente na necessidade dos limites apontados serem revistos e ajustados superior e inferiormente, esclarecendo qual a plausibilidade da ocorrência de um ou dos dois mecanismos para um intervalo específico de temperaturas.

Reduzido ou mesmo nulo fraccionamento isotópico entre enxofre reduzido e oxidado caracterizam as situações geoquímicas em que a redução termoquímica de sulfato foi sugerida como tendo ocorrido (Hoefs, 2004), tratando-se portanto de um mecanismo sem significativa selectividade isotópica.

9.3.3 - Fraccionamento associado à oxidação biológica e abiológica de sulfuretos

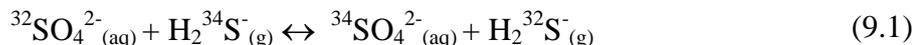
A oxidação de sulfuretos é importante em vários processos geoquímicos, e no âmbito deste trabalho interessa considerar a sua contribuição na formação de sulfatos dissolvidos em águas subterrâneas. Importa distinguir: a oxidação de minerais sulfuretos (p.ex. pirite) existente em rochas aquíferas e sujeitos a alteração pela interacção água-rocha, e a oxidação de sulfureto aquoso existente em algumas águas subterrâneas com características redutoras. Qualquer das reacções pode ocorrer quimicamente ou ser catalisada por bactérias oxidantes do enxofre, como por exemplo as referidas em Krouse (1980). Em qualquer das situações referidas, a ocorrer fraccionamento, o produto (sulfato) estará enriquecido em ^{32}S relativamente ao sulfureto inicial, já que as ligações do isótopo mais leve do enxofre ao átomo de ferro ($^{32}\text{S} - \text{Fe}$) ou hidrogénio ($^{32}\text{S} - \text{H}$) (tratando-se do FeS_2 e H_2S , por exemplo), requerem menor energia para serem quebradas, sendo os isótopos que reagem mais rapidamente. O efeito isotópico é variável, mas geralmente é bastante inferior, e em direcção oposta ao fraccionamento cinético durante a redução biológica do sulfato ou da do fraccionamento em equilíbrio.

Kaplan e Rittenberg (1964), em várias experiências laboratoriais, mediram valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato produzido por oxidação de sulfuretos dissolvidos com mediação de culturas de *Thiobacillus concretivorus* em -6% a -18% inferior ao $\delta^{34}\text{S}$ do enxofre precursor. Toran e Harris (1989) reportam deplecções em ^{34}S de -2 a -6% no sulfato produzido pela oxidação de sulfuretos metálicos (FeS_2 e ZnS) na presença de uma mistura de bactérias do género *Thiobacillus*. Já a oxidação química quer de sulfuretos aquosos quer de sulfuretos sólidos parece produzir-se sem particular apetência pela selectividade isotópica e só ocasionalmente o enxofre é fraccionado (Clark e Fritz, 1997; Toran e Harris, 1989), ficando o produto com assinatura isotópica idêntica ao do reagente.

9.3.4 - Reacções de troca isotópica

Resultados teóricos e experimentais obtidos por diversos autores sobre o fraccionamento termodinâmico suportam a sua conversão em informação termométrica (este assunto foi abordado na secção sobre a geotermometria isotópica, capítulo 5). Por exemplo, Tudge e Thode (1950) e Sakai (1968), usando a estatística mecânica, calcularam factores de fraccio-

namento isotópico α de cerca de 1,074 a 25 °C para o equilíbrio isotópico representado pela equação:



que a ser estabelecido evidenciaria um apreciável efeito isotópico favorecendo em cerca de 74 ‰ o ^{32}S do H_2S relativamente ao do SO_4^{2-} . Este valor de enriquecimento termodinâmico numa reacção de troca abiótica é bastante superior ao proporcionado pelos factores de enriquecimento bacteriológico na redução de sulfatos. Segundo Thode (1991) em sistemas químicos a baixa temperatura, aquele equilíbrio apenas é alcançado numa escala de tempo geológico. Contudo, uma aproximação ou mesmo o estabelecimento de valores de equilíbrio poderiam alcançar-se em alguns ambientes naturais, devido ao fraccionamento cinético combinado, originado por repetidos ciclos de oxidação e redução biológica dos compostos com enxofre (Trudinger e Chambers, 1973; Pearson e Rightmire, 1980).

9.4 - Técnicas de amostragem e analíticas

Nas águas minerais analisadas, o enxofre existe sob várias formas. Para evitar a complexidade de amostragem e realização de análises isotópicas em todas as espécies contendo S, usualmente, apenas se faz a extracção das espécies na forma mais oxidada (sulfato) e reduzida (sulfidrato). Dada a sua coexistência nas águas minerais, como forma de impedir a interconversão biológica ou química entre aquelas espécies, a primeira etapa da colheita, é o bloqueio das formas reduzidas, tratando a água com hidróxido de sódio (basificar a solução a um $\text{pH} > 12$) e acetato de zinco (ou acetato de cádmio), o suficiente para precipitação completa das espécies reduzidas como sulfureto de zinco (ou de cádmio). Evita-se, assim, a redistribuição do enxofre originalmente presente. Esta é a técnica indicada e usada em estudos, por exemplo, por Truesdell e Hulston (1980), Rye *et al.* (1981), Everdingen *et al.* (1982), Fouillac *et al.* (1990), Dongarrà e Hauser (1982), e reafirmada por Clark e Fritz (1997).

Como indicado no fluxograma da Figura 9.2, segue-se a separação, por filtração, do precipitado da água mãe, sendo depois lavado e seco. Contudo, não é sob a forma de ZnS que o enxofre irá ser analisado isotopicamente, pois com vista à obtenção de um precipitado mais puro e com melhor capacidade de queima, converte-se aquele composto, em Ag_2S . A técnica de conversão utiliza um equipamento de extracção química descrito por Canfield *et al.* (1986), e largamente usado no laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Salamanca (no sítio <http://campus.usal.es/~isotopos/> é possível ver fotografias deste aparato e de outros dispositivos existentes no laboratório). Resumidamente, a amostra de ZnS é tratada com ácido para libertação de gás sulfídrico (H_2S) que irá ser absorvido por uma solução de AgNO_3 , precipitando-se o Ag_2S . Detalhes encontram-se em Canfield *et al.* (1986). Como quantidade mínima de Ag_2S necessária para análise prover 20 mg. A razão porque não se faz a precipitação directa dos sulfuretos aquosos com AgNO_3 é porque fora de condições labora-

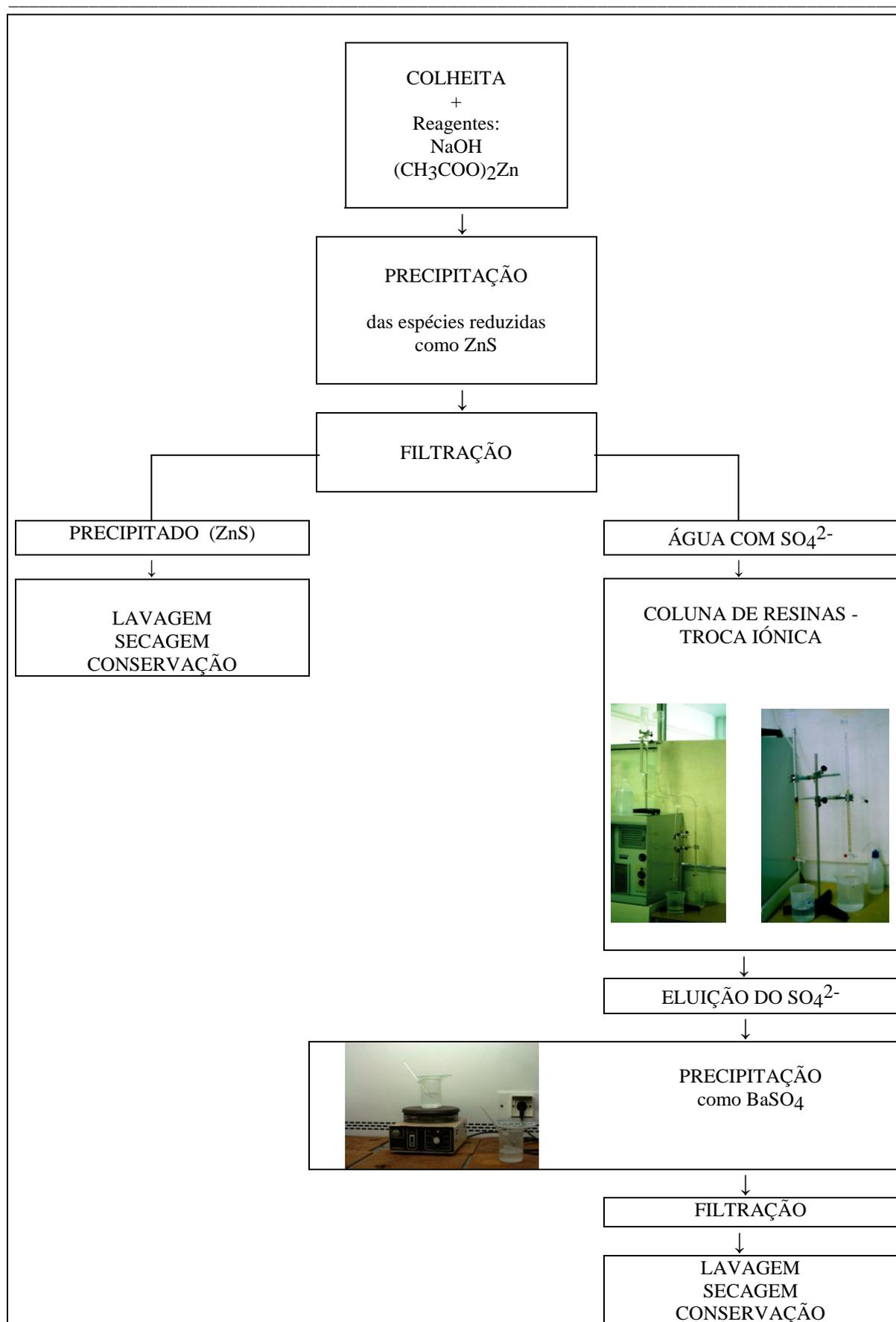
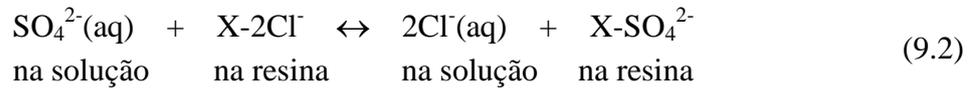


Figura 9.2 – Principais fases na extracção e recuperação do enxofre dissolvido na água. Modificado de Moraes (1996).

toriais mais controladas, a colheita directa no campo resulta ser errática (Truesdell e Hulston, 1980).

Quanto à água filtrada, que ainda contém os sulfatos, fez-se circular por uma coluna de resinas de troca aniónica, na forma de cloreto e fortemente básicas (Figura 9.2). Este procedimento, é o único eficaz para colheita de sulfato em águas com baixas concentrações naquele elemento (Nehring *et al.*, 1977), conseguindo-se por troca aniónica:



uma pré-concentração do sulfato (reacção directa) antes da sua precipitação como BaSO₄. Fizemos com que todas as águas, inclusive as que têm conteúdo em sulfato superior a cerca de 20 mg/L, o que já possibilitaria precipitação directa eficaz, fossem circuladas pelas colunas de troca aniónica, permitindo uma concentração de sulfato e assim um melhor controlo da precipitação como BaSO₄ e da filtração, limitando, por outro lado, o efeito de co-precipitações, conseguindo-se um precipitado mais puro. A eluição do sulfato (reacção inversa na equação 9.2) é feita com a passagem de uma solução de NaCl pela coluna, promovendo em simultâneo a regeneração das resinas. A precipitação do sulfato (Figura 9.2) realiza-se em meio quente, levemente ácido e com adição de BaCl₂, de modo a providenciar um mínimo de 30 mg de BaSO₄ para análise.

O prévio conhecimento das concentrações em sulfato e sulfureto das águas a amostrar é imprescindível para colheita do volume mínimo de água necessário à obtenção das quantidades do precipitado requerido para análise isotópica (e eventuais replicados) e da adição (em excesso) dos reagentes necessários a uma completa precipitação do enxofre. Quando informação analítica mais precisa não estava disponível, uma estimativa das concentrações naquelas espécies foi realizada com um espectrofotómetro portátil da Hach CompanyTM.

Eram necessários, no geral, volumes de água consideráveis para a maior parte das colheitas, dados os geralmente baixos conteúdos em sulfato e sulfidrato das águas analisadas (Tabelas 4.1 e 4.2). Juntando ao tempo de colheita todos os procedimentos laboratoriais subsequentes, torna estes estudos muito consumidores de tempo.

Muitas das técnicas laboratoriais aqui destacadas, como por exemplo, preparação e manutenção de uma coluna de resinas, preparação de soluções com determinadas concentrações, precipitação de sulfato (como BaSO₄), filtração de amostras, etc., vêm referidas em livros de química analítica e laboratorial, de que dispensamos fazer qualquer referência.

Estas foram as primeiras análises isotópicas ao enxofre em águas minerais e freáticas portuguesas, e os resultados estão expressos nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Os compostos BaSO₄ e Ag₂S são adequados para o processamento directo de SO₂ para análise isotópica e subsequente determinação de δ³⁴S nos sulfatos e sulfuretos. A decomposição térmica do BaSO₄ para SO₂ foi realizada usando um método semelhante ao descrito por Coleman e Moore (1978), em que o sulfato é misturado com Cu₂O e SiO₂, e aquecido a 1100 °C. O gás produzido é depois passado através de um forno de Cu para supressão do oxigénio e eliminar SO₃. A oxidação do Ag₂S a SO₂ é alcançada por uma mistura da amostra com um

agente oxidante como o Cu_2O , segundo o método convencional indicado por Robinson e Kusakabe (1975). O SO_2 purificado é então usado para analisar a razão isotópica do enxofre num espectrómetro de massa SIRA-II. Um padrão interno calibrado era preparado para cada lote de amostras analisado.

O método disponível em 1996 quando da realização das análises ao oxigénio do sulfato consistia na determinação do $\delta^{18}\text{O}$ do CO_2 gerado pela reacção da amostra de BaSO_4 misturada com grafite pura num cadinho de platina a cerca de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Rafter, 1967; Nehering *et al.*, 1977) segundo a equação:



Algum CO pode ser produzido na reacção, sendo convertido a CO_2 numa célula de descarga de alta voltagem com eléctrodos de platina (Rees e Holt, 1991).

As razões isotópicas do oxigénio ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) e do enxofre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) são expressas na notação δ relativamente aos padrões VSMOW e CDT, respectivamente. A precisão analítica é de $\pm 0,3\text{ }‰$ para o $\delta^{34}\text{S}$ e de $\pm 0,5\text{ }‰$ para o $\delta^{18}\text{O}$. Todas as determinações foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Salamanca.

9.5 - Interpretação dos resultados das análises isotópicas ao enxofre dissolvido

Nestas águas minerais, o ião sulfato apresenta um intervalo de variação do $\delta^{34}\text{S}$ de cerca de $+6$ a $+44\text{ }‰$, ao passo que o sulfídrico está empobrecido no isótopo mais pesado e tem um intervalo de variação da composição isotópica de cerca de $+2\text{ }‰$ a $-25\text{ }‰$. Esta repartição muito diferenciada dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ do enxofre contido em espécies com enxofre oxidado (positivos) e reduzido (predominantemente negativos), associada ao amplo intervalo de valores, que atinge uma diferença absoluta máxima de cerca $72\text{ }‰$, são indicadores hidrogeoquímicos de particular relevância, aí se encontrando a chave para o estudo dos processos que influenciaram aquelas espécies.

Dada a homogeneidade do ambiente geológico e a relativa proximidade geográfica das águas estudadas, postulamos, uma origem idêntica do enxofre para todas as águas. Também se nos afigura verosímil arquitectar uma evolução geoquímica análoga para aquele elemento, nos referidos fluidos.

Uma simples comparação com a distribuição da composição isotópica em vários materiais terrestres, como o mostrado na Figura 9.1, revela o afastamento dos valores encontrados na caracterização isotópica do enxofre nestas águas, relativamente a fontes mais plausíveis. Assim, para definir a história geoquímica deste elemento que nos conduzirá à sua origem, é obrigatório esclarecer, a partir dos dados isotópicos, os mecanismos que presidiram ao fracionamento isotópico do enxofre, podendo então deduzir-se o tipo de reacções (físico-químicas e/ou biológicas) que potencialmente poderão estar a produzir as variações isotópicas observadas.

9.5.1 - Fraccionamento em equilíbrio vs. fraccionamento cinético

A suposição de que os valores com a diferença isotópica encontrados, entre o enxofre oxidado e reduzido ($\Delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) - \delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$), terem sido controlados por reacções de troca isotópica (equação 9.1), que conduzissem a uma situação de equilíbrio isotópico, esbarra, desde logo, na possível falta de equilíbrio químico entre as espécies envolvidas (*v.d.* capítulo 4), condição esta, obrigatória, para que ocorra equilíbrio isotópico. Segundo Rye e Ohmoto (1974) é bastante frequente o desequilíbrio isotópico entre espécies reduzidas e oxidadas de enxofre, em sistemas hidrotermais de baixa temperatura.

As teorias termodinâmicas sobre o equilíbrio isotópico dizem que para as espécies referidas, a ocorrer equilíbrio entre elas, o sulfato ficará enriquecido relativamente ao sulfídrico num valor ditado pelo factor de fraccionamento, à respectiva temperatura de equilíbrio. Considerando o valor de 100 °C, para uma hipotética temperatura de equilíbrio nestes aquíferos minerais, obter-se-ia um fraccionamento isotópico em equilíbrio entre o enxofre do SO_4 e do HS de 50 ‰ segundo Sakai (1968), de 45 ‰ segundo Robinson (1973), ou de cerca de 40 ‰ segundo Ohmoto e Rye (1979) (*v.d.* equações na Tabela IV.5 do anexo IV). Estes valores de fraccionamento em equilíbrio são quase sempre superiores aos valores de $\Delta^{34}\text{S}$ observados para as águas minerais sulfúreas, que variam entre os 14 e os 45 ‰, e também estão significativamente afastados do valor médio de 28,5‰ encontrado. Refira-se que para temperaturas de equilíbrio inferiores a 100 °C é ainda maior o afastamento entre os valores de $\Delta^{34}\text{S}$ das águas minerais e os valores preditos para a situação de equilíbrio isotópico (*vd.* Figura 5.19), pois estes crescem chegando a alcançar cerca de 73 ‰ aos 25 °C.

Por outro lado, a procura do mecanismo de fraccionamento que terá ocorrido, deverá ser feita à luz das seguintes constatações: 1) o sistemático enriquecimento em ^{34}S dos sulfatos relativamente ao sulfídrico, 2) ao maior enriquecimento em ^{34}S dos sulfatos correspondendo uma diminuição da concentração em sulfato (Figura 9.3). Estas observações, anulam a hipótese de os sulfatos derivarem da oxidação (biológica ou abiológica) de sulfídrico dissolvido, já que, o fraccionamento que ocorresse produziria valores no sentido oposto ao constatado pelos dados isotópicos, ou seja, um empobrecimento em ^{34}S do sulfato e um enriquecimento do sulfídrico, caso ocorresse oxidação bacteriológica, e sem fraccionamento apreciável na situação de ter ocorrido oxidação química. Ao invés, indiciam a muito provável ocorrência de um fraccionamento cinético derivado de uma redução do sulfato mediada por microrganismos, sustentado nos significativos fraccionamentos observados e nas provavelmente modestas temperaturas nos reservatórios termiais.

9.5.2 - Ajuste ao modelo Rayleigh de fraccionamento isotópico

As diferenças nos valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre o sulfato e o sulfidrato dissolvidos dependem: da composição isotópica da fonte de sulfato, do factor de fraccionamento isotópico (α) e de um processo comparável a uma “destilação Rayleigh”. O modelo Rayleigh pode ser aplicado a estes sistemas, considerando que a redução bacteriológica do sulfato se aproxima de uma reacção de primeira ordem e que ocorre essencialmente em sistema fechado relativamente ao

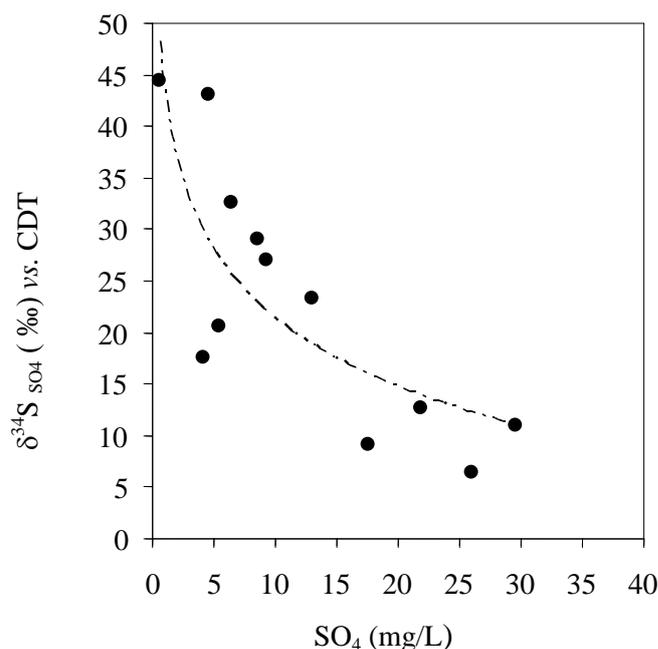


Figura 9.3 – Relação entre a concentração em sulfato e o $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ nas águas minerais analisadas

sulfureto produzido, assumindo que este permanece em solução, e também em sistema fechado ao sulfato. Nas condições referidas, é válida a seguinte equação de balanço de massa, que mais não é que a expressão (6.60) adaptada a estes sistemas:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_{t_0} = f \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_t + (1-f) \delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)_t \quad (9.4)$$

em que $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ e $\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$ representam os valores isotópicos para o sulfato e sulfidrato total dissolvidos, no tempo inicial t_0 , antes da ocorrência da redução, e no tempo presente t , sendo f a fracção de sulfato residual remanescente após a redução.

Por seu turno, a forma simplificada da equação Rayleigh, permite escrever:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_t = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_{t_0} - \epsilon \ln f \quad (9.5)$$

na qual o factor de enriquecimento $\epsilon_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$:

$$\epsilon_{\text{SO}_4\text{-HS}} = 1000 (\alpha_{\text{SO}_4\text{-HS}} - 1) \quad (9.6)$$

e que controla a composição isotópica instantânea do produto, pelo que pode ser associado ao fraccionamento instantâneo entre o sulfato e o sulfureto.

A combinação das equações 9.4, 9.5 e 9.6, conduz à determinação de f e do fraccionamento isotópico instantâneo para cada uma das águas estudadas, conhecida a composição isotópica inicial do sulfato [$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_{t_0}$]. Os valores calculados estão apresentados na Tabela

9.1, tendo sido arbitrado um valor para o $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0}$ de +5 ‰, baseado nos seguintes critérios: o valor deverá estar compreendido, entre o maior dos valores registados de $\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$ nestas águas, uma vez o $\delta^{34}\text{S}$ do sulfidrato tender para a composição isotópica do sulfato inicial quando todo o sulfato estiver reduzido, e um valor que introduzido na equação (9.4) não devolva um estimacção de f superior à unidade. Esse valor deverá assim estar compreendido entre cerca de 2 e 7 ‰. O valor usado também não está longe da média dos valores de $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ das águas freáticas, que é de 10 ‰, mas para as quais, não podemos garantir como origem única do sulfato a oxidação de sulfuretos eventualmente presentes nas rochas aquíferas graníticas, já que é possível outra génese, devido ao uso agrícola de alguns solos nas áreas de recarga das nascentes analisadas. Por último, o valor atribuído ao $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0}$ é quase a mediana dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuretos sólidos encontrados em rochas graníticas de todo o mundo (Figura 9.1).

Na Figura 9.4 estão projectados os valores de $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ e $\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$ em função da fracção residual do sulfato. São ajustadas curvas logarítmicas com significativos coeficientes de correlacção ($r = 0,89$ e $r = 0,74$, com $n=12$) o que comprova a conformidade ao modelo Rayleigh, particularmente, a curva que descreve a evoluçao teórica da composicção isotópica do sulfato, que tem como expressao:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_t = 7 - 14 \ln f \quad (9.7)$$

Os valores do enriquecimento isotópico (Tabela 9.1) entre o sulfato e o sulfidrato variam de 10 a cerca de 30 ‰, com um valor médio de 17‰, sendo este idêntico ao valor que se retira do modelo teórico da Figura 9.4 que indica um fraccionamento inicial de 1,020. Por seu turno, aqueles são valores que se enquadram nos dados fornecidos pela bibliografia. Segundo Strebel *et al.* (1990) factores de fraccionamento isotópico da reduçao de sulfatos mediada por bactérias, em ambientes hidrológicos, variam entre 1,010 e 1,020 e para Clark e Fritz (1997) factores de enriquecimento biológicos ($\epsilon_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$) caracteristicamente rondam os 25 ‰.

Tabela 9.1 – Valores das razoes isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ do enxofre dissolvido nas águas sulfúreas e parâmetros derivados da aplicacção do modelo Rayleigh ao fraccionamento isotópico.

	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$	f	$\epsilon_{(\text{SO}_4\text{-HS})}$	$\alpha_{(\text{SO}_4\text{-HS})}$
S. Pedro Sul	27,05	-1,22	0,220	14,56	1,015
Alcáface	17,64	-5,3	0,449	15,79	1,016
Sangemil	43,06	2,01	0,073	14,53	1,015
Manteigas	9,11	-8,70	0,770	15,66	1,016
Carvalhal	20,68	-4,32	0,373	15,89	1,016
Unhais	32,58	-10,39	0,358	26,86	1,027
Longroiva	23,30	-9,25	0,438	22,15	1,022
Felgueira	6,36	-25,06	0,957	30,73	1,031
Cavaca	44,43	-0,97	0,131	19,44	1,019
Granjal	10,92	-3,08	0,577	10,77	1,011
Areola	12,60	-1,63	0,465	9,92	1,010
S. Geraldo	29,1	2,20	0,104	10,65	1,011

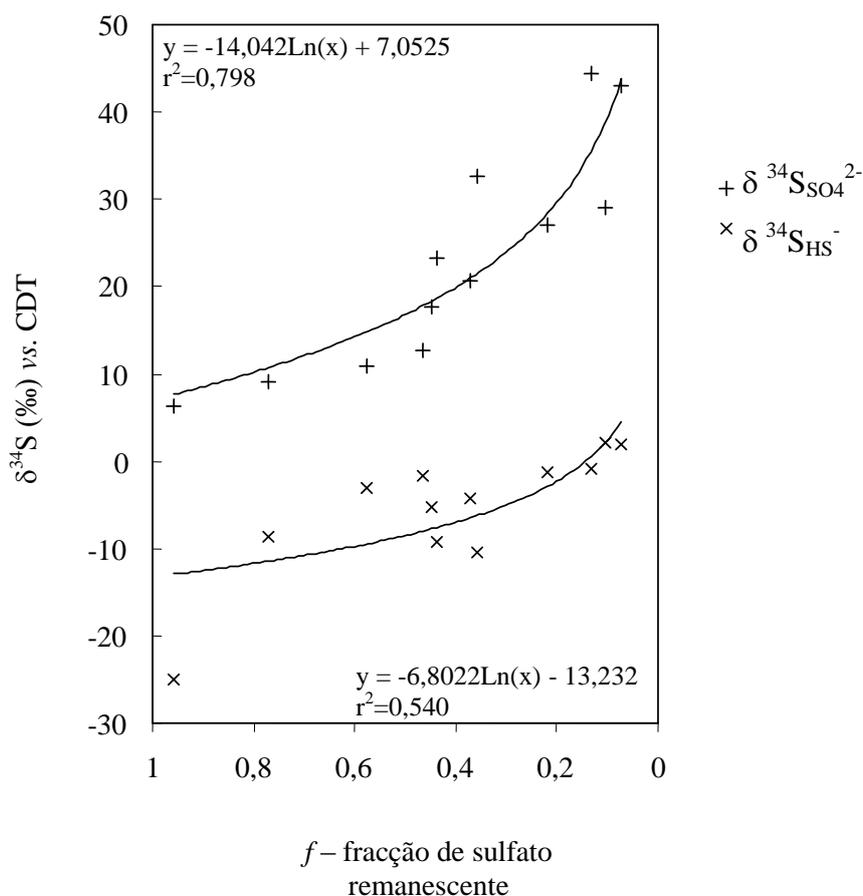


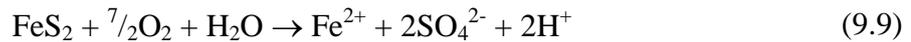
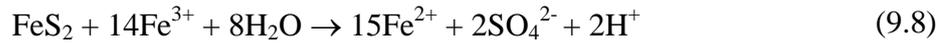
Figura 9.4 – Composição isotópica do enxofre do sulfato e sulfidrato em função da fração de sulfato remanescente após a redução bacteriológica, usando o modelo Rayleigh para o fracionamento isotópico.

Estudámos o fracionamento ocorrido nas águas minerais das Beiras, num cenário de sistema fechado ao H_2S , e diríamos que os dados comprovam este modelo. Contudo, não podemos ignorar a possibilidade dos sistemas serem parcialmente abertos ao sulfídrico, com a saída da espécie reduzida do enxofre da solução, por precipitação de sulfuretos. A realidade poderá estar algures entre os dois cenários mais extremos de sistema fechado/aberto ao sulfídrico.

9.6 - O $\delta^{18}\text{O}$ do sulfato dissolvido em algumas águas minerais

O conhecimento da razão isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ no sulfato, constitui um controlo adicional sobre o comportamento daquela espécie nas águas, podendo adicionar informação sobre o(s) processo(s) que condicionaram a composição isotópica do enxofre (Pearson e Rightmire, 1980). Nomeadamente, verifica-se que a redução biológica dissimilatória do sulfato também é acompanhada de um enriquecimento em ^{18}O do sulfato residual (Strebel *et al.* 1990; Fritz *et al.* 1989a; Pierre, 1989).

A composição isotópica original do oxigénio no sulfato, anterior à redução, é determinada pela proporção das duas fontes de oxigénio nos mecanismos de oxidação e/ou hidrólise dos sulfuretos (pirite e outros sulfuretos), ou sejam, oxigénio molecular dissolvido na água originário da atmosfera, e o oxigénio proveniente da composição da molécula de água das águas frias de recarga, e ainda, por fraccionamentos isotópicos que ocorrem durante o processo (Krouse, 1980; Longinelli, 1989; Toran e Harris, 1989; Clark e Fritz, 1997). As reacções seguintes são habitualmente usadas para representar os processos de alteração da pirite (FeS₂):



Na equação (9.8) 100% do oxigénio no sulfato é derivado da molécula de água estando reduzido a apenas 12,5% na oxidação da pirite representada pela equação (9.9), em que os restantes 87,5% do oxigénio do sulfato são derivados de oxigénio molecular. Assim, sulfatos produzidos pelas duas reacções, que representam situações extremas, têm valores de $\delta^{18}\text{O}$ muito distintos devido à grande diferença entre o $\delta^{18}\text{O}$ da água (geralmente $< 0 \text{‰}$) e o $\delta^{18}\text{O}$ do oxigénio atmosférico, fortemente enriquecido em ^{18}O e que apresenta o valor constante $+23,5 \pm 0,3 \text{‰}$ para o $\delta^{18}\text{O}$ (Kroopnick e Craig, 1972).

De acordo com Everdingen e Krouse (1985), o valor de $\delta^{18}\text{O}$ do oxigénio no SO_4^{2-} pode ser determinado a partir das proporções do O_2 molecular e da H_2O , e de factores de enriquecimento, de acordo com a expressão:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = Y (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}}) + (1-Y) [0,875f_{\text{O}_2} (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-O}_2}) + 0,125 (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}})] \quad (9.10)$$

em que Y é a proporção de sulfato produzido pela reacção (9.8).

Valores de $\delta^{18}\text{O}$ do oxigénio no sulfato expectáveis para diferentes razões $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, estão graficamente representados na Figura 9.5 apresentada por Everdingen e Krouse (1985) e modificada por Clark e Fritz (1997). Foram utilizados os valores de enriquecimento $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-O}_2} = -11,4\text{‰}$ (Taylor *et al.*, 1984) e $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}} = 4\text{‰}$ (Toran e Harris, 1989). Pela projecção das composições isotópicas do oxigénio em sulfato, de águas ácidas de ambientes mineiros e de experiências de oxidação biológica e química de sulfuretos, verifica-se que a situação mais frequente diz respeito à contribuição do oxigénio da molécula de água entre os 25% para condições de não saturação e os 75% para ambientes saturados e anóxicos.

Tendo como referência esta informação admitiríamos que os valores de $\delta^{18}\text{O}$, para os sulfatos formados pela oxidação de sulfuretos em águas freáticas da região das Beiras, com um valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ da molécula de água de $-5,7 \text{‰}$, estariam entre os $+1\text{‰}$ e os $+7\text{‰}$, para uma fracção de oxigénio da água de 75% e 25%, respectivamente. Naquele intervalo caem as duas determinações de $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ de águas freáticas (Tabela 4.2), pese embora, se levantarem as mesmas reservas que as referidas para a origem da assinatura isotópica do

enxofre no sulfato. Nas águas minerais sulfúreas em que se analisou o $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ verifica-se que todos os valores (Tabela 4.1) estão francamente enriquecidos em ^{18}O relativamente aos valores preditos pelos cálculos acima (Figura 9.5), e mesmo acima do que seria previsível se a única fonte de oxigénio fosse o oxigénio atmosférico, situação limite a que corresponderia o mais elevado enriquecimento em ^{18}O . Apenas a água de Alcafache se mostra menos enriquecida no isótopo pesado de oxigénio.

Esta interpretação poderá funcionar como um argumento mais, a favor da tese da ocorrência de redução bacteriológica do sulfato nas águas minerais das Beiras, excluindo as dúvidas já levantadas no capítulo da geotermometria, sobre a possibilidade de ocorrência de reacções de troca isotópica entra a água e o sulfato, impondo fraccionamentos que enriqueceriam em oxigénio-18 o sulfato, em resposta às temperaturas que se verificassem no reservatório.

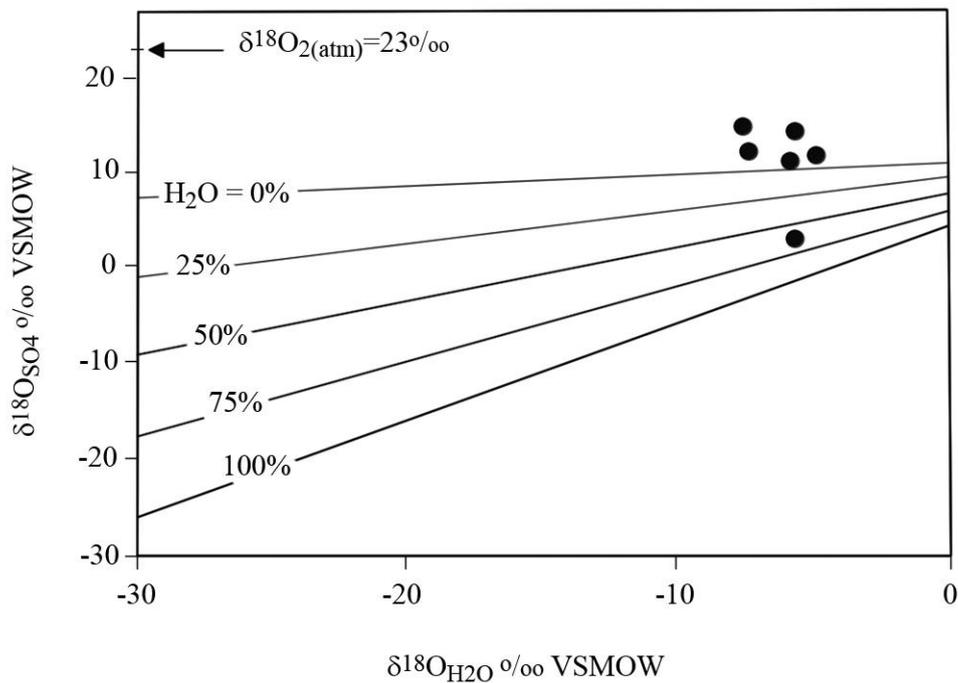


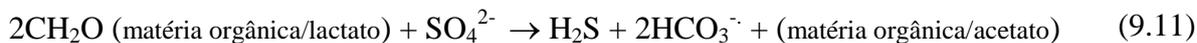
Figura 9.5 – Diagrama onde se representa a composição isotópica do oxigénio do sulfato de acordo com a percentagem de água na reacção de oxidação. Nele projectamos as relações entre o $\delta^{18}\text{O}$ do sulfato e das águas minerais analisadas. Baseado em Clark e Fritz (1997).

9.7 - Bactérias redutoras de sulfato (BRS) nas águas minerais e termais

Há microrganismos que são catalisadores primários em muitas reacções que, por razões cinéticas, são muito lentas ou mesmo impossíveis de ocorrer, a baixa temperatura e pressão. Um exemplo é a redução bacteriológica do sulfato para sulfureto em águas anóxicas.

O grupo das bactérias redutoras de sulfato tem a identificá-las a redução de sulfato como a principal componente dos seus processos bioenergéticos. Existem mais de vinte géneros conhecidos, como *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum*, *Desulfolobus*, *Desulfobacter*, *Thermodesulfobacterium* e outros. São bactérias anaeróbicas estritas pois apenas se

desenvolvem em ambientes deficientes em oxigénio. Utilizam como fontes de energia substâncias orgânicas simples (lactato, piruvato, etanol, alguns ácidos gordos, etc.) ou inorgânicas como, por exemplo, o hidrogénio (Luptakova, 2007). O substrato orgânico e o hidrogénio funcionam como os dadores de electrões e o sulfato como aceitador de electrões. Considerando o carácter orgânico ou inorgânico da fonte de energia das bactérias redutoras de sulfato, existem dois tipos de respiração anaeróbica de sulfatos:



que representa a redução heterotrófica de sulfato, e a redução autotrófica de sulfato cujo processo pode simplificadamente expressar-se por:



Pedersen (1997, 1999) sugere mesmo que o hidrogénio formado pela radiólise da água, reacções minerais anaeróbicas ou actividade vulcânica, providencie a energia que possibilita a vida microbiológica subterrânea existente em rochas graníticas.

As bactérias redutoras de sulfato são mais ou menos ubíquas, tendo sido isoladas em meios tão diversos como solos, sedimentos marinhos, águas doces (rios, lagos), nascentes termais, águas de rejeição industrial, tracto intestinal de homens e animais, etc.

Os maciços graníticos de Aspo e Stripa (Suécia) são dos mais investigados na pesquisa e identificação de microrganismos, tendo-se revelado a presença e actividade de bactérias redutoras de sulfato em fracturas da rocha bem como na água dos aquíferos graníticos (Fontes *et al.*, 1989 e Fritz *et al.*, 1989b; Pedersen e Ekendhal, 1992; Motamedi e Pedersen, 1998. Para Pedersen (1997) o processo biogeoquímico de redução do sulfato a sulfídrico aparece frequentemente em aquíferos graníticos profundos e com águas de salinidade moderada. Evidência da redução de sulfatos em nascentes minerais e termais, baseada em aspectos hidrogeoquímicos, isotópicos e dados microbiológicos, estão documentados na bibliografia (p. ex. Everdingen *et al.*, 1982; Fouillac *et al.* 1990). Contudo, só mais recentemente as bactérias sulfato-redutoras têm sido investigadas com a combinação de técnicas de biologia molecular e genómica. Desses trabalhos mais recentes em águas subterrâneas dão-nos conta Pedersen (2008), George *et al.* (2007), Haveman *et al.* (1999). As bactérias sulfato redutoras foram também identificadas em águas minerais e termais sulfatadas e sulfídricas de Espanha (Mosso *et al.*, 2002; Rosa Jorge, 2000).

Os testes de reacção à actividade biológica (BART™) são um produto patenteado pela Droycon Bioconcepts Inc. São fáceis de usar e de interpretar. Determinam a presença e os níveis de actividade de diferentes bactérias. Cada frasco biodetector BART contém os nutrientes requeridos para a cultura de microrganismos específicos. Todos os testes utilizam cerca de 15 ml de água a analisar e são realizados à temperatura ambiente sendo a presença de bactérias indicada pelo seu crescimento indicado por uma mudança de cor na solução enquanto o tamanho e actividade da população são indicados pelo tempo que demorou até à ocorrência das referidas variações no tubo de teste. No caso dos testes à presença de bactérias redutoras

de sulfato, a adição de sulfato de ferro ao meio de cultura, causará a precipitação de sulfuretos de ferro e o enegrecimento do meio nos frascos, é usado para indicar a produção biológica de ácido sulfídrico, o que demonstra a actividade bacteriana (Droycon Bioconcepts Inc., 2004).

Esta técnica de detecção de bactérias sulfato-redutoras apresenta-se limitada na sua aplicação a águas sulfúreas, na medida em que se torna necessário eliminar, por arejamento, o sulfídrico presente, podendo esta introdução de oxigénio na amostra condicionar a actividade ou mesmo a sobrevivência das eventuais bactéria sulfato redutoras.

Apesar disto, entendemos testar algumas das águas minerais estudadas, considerando que se tenha obtido um eficaz arejamento das amostras e que as eventuais bactérias sulfato redutoras pudessem ter sobrevivido pela protecção que outras bactérias possam garantir-lhes nos biofilmes (Droycon Bioconcepts Inc., 2004). Alguns testes às águas analisadas foram positivos (Figura 9.6), e com todos os indícios obtidos, sugerimos um estudo bacteriológico por métodos de cultura laboratoriais estandardizados e com taxonomia numérica para a detecção não só de bactérias sulfato redutoras mas de outros tipos de microorganismos que influenciam as características físico-químicas destas águas.



Figura 9.6 – Testes à presença de bactérias redutoras de sulfato usando os biodetectores BART™. O tubo enegrecido revelou-se positivo à detecção.

9.8 - Conclusão

As causas do fraccionamento isotópico do enxofre devem ser definidas antes de se deduzir a sua história geoquímica, a partir dos dados isotópicos. É necessário considerar processos físico-químicos e biológicos que potencialmente sejam efectivos na variação observada da composição isotópica do enxofre.

Estes dados são, em nosso entender, clarificadores, resolvendo a controvérsia que sempre existiu sobre a origem do S nestas águas. A distribuição dos valores de $\Delta^{34}\text{S}$ parece estar relacionada de forma directa com o resultado da redução bacteriológica do enxofre. Dois

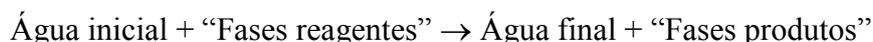
processos concorrem para repartir os isótopos entre as diferentes fases (reservatórios). São o fracionamento (cinético) isotópico entre o reagente e o produto, e (associado) (ao) o efeito do processo Rayleigh no reservatório residual. Só a combinação destes processos permite o amplo espectro de valores de $\delta^{34}\text{S}$ observados nas águas em estudo, permitindo que o S do sulfato residual apresente enriquecimentos em ^{34}S até 40‰ relativamente à possível fonte ($\delta^{34}\text{S}$ do enxofre em granitos).

Calado (2001) defende, neste e em outros trabalhos, uma origem mantélica do enxofre (e de outros elementos) presente nas águas sulfúreas. Contudo, ao assumir uma posição dogmática sobre esta matéria, a capacidade de crítica científica fica irremediavelmente diminuída e refém de uma (sua) pseudo verdade absoluta. No referido trabalho, utiliza os elementos publicados em Morais (1999), sobre a composição isotópica das águas sulfúreas das Beiras, e faz uma discussão avulsa, manipulando a informação disponível no sentido de sustentar a sua opinião (*v.d.* pp. 400 e 401 do supracitado trabalho). Aí, por exemplo, pode ler-se o seguinte: “ Também é significativo que Boulègue (1982) refira os valores de $\delta^{34}\text{S}$ (‰) na água sulfúrea de Amélie-les-Bains (Pirinéus orientais) não muito diferentes dos encontrados por Morais (*op. cit.*): entre -4,5 e + 3,52 na espécie HS^- , e entre 18 e 19,6 no SO_4^{2-} ” [*sic*]. Note-se que os valores de $\delta^{34}\text{S}$ facilmente legíveis do gráfico publicado por Morais (1999), e reproduzido no seu trabalho (Figura 8.5, p. 400), seriam de cerca de +2 a -25‰ para o sulfidrato e cerca de 0 a +45‰ para os sulfatos. É óbvio que, sustentar interpretações em observações tão grosseiras, nunca poderá promover uma discussão que seja avalizada unicamente por argumentos científicos.

CAPÍTULO 10

MODELAÇÃO GEOQUÍMICA POR TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Um modelo de balanço de massa (ou modelo inverso) é definido como aquele em que a massa de um conjunto plausível de fases que deve dissolver-se ou precipitar de uma solução inicial, de forma a definir exactamente um conjunto com dados químicos (moleculares, isotópicos e balanço de electrões) observados numa água final para a qual teria evoluído. Uma fase é um mineral ou gás que pode entrar ou deixar a água subterrânea ao longo de um trajecto evolucionário. Este tipo de modelo permite testar a hipótese de uma evolução geoquímica entre águas e resulta na forma geral:



O programa de computador para modelação geoquímica NETPATH (Plummer et al., 1994) determina um conjunto de reacções plausíveis (incluindo dissolução ou precipitação mineral, troca iónica, trocas gasosas) baseadas numa transferência de massa entre elementos, definidos como elementos “controladores”, de fases minerais críveis de ocorrer no sistema analisado. Entre os parâmetros “controladores” (“constraints”) incluem-se elementos químicos disponíveis e as suas concentrações, dados isotópicos e balanço de electrões. O modelo também pode calcular a composição isotópica da água final baseado na composição isotópica da água inicial, na transferência de massa entre elementos e nos factores de fraccionamento para fases minerais que precipitem. O modelo hidrogeoquímico encontrado pode não ser único, ainda assim, indicam possíveis reacções que poderão justificar a evolução entre as águas inicial e final. Deverá ser o utilizador a verificar a verosimilhança termodinâmica do modelo, ou seja, a comprovar que o estado de saturação da água em relação aos diferentes minerais é coerente com as dissoluções e precipitações calculadas. O modelo inverso também possibilita a simulação de mistura de águas mediante a consideração de duas soluções iniciais em que a proporção da mistura se obtém com base num componente conservativo. Para mais informação sobre o programa remete-se o leitor para Plummer *et al.* (1994).

Usámos a última versão NETPATHXL (Parkhurst e Charlton, 2008) que corre no sistema operativo Windows, quer no fornecimento de dados geoquímicos quer na avaliação dos modelos obtidos pelo NETPATH.

10.1 - Transferência de massa entre águas não minerais e águas minerais

Trata-se de modelar as reacções geoquímicas que ocorrem entre águas freáticas de fraca mineralização e os aquíferos graníticos onde se desenvolveram as águas minerais estudadas. Elege-se como água inicial, uma água freática local ao sistema hidromineral considerado, e como água final, a água mineral. Neste sentido, abordaremos a obtenção de modelos para os pares de águas Sangemil Freática-Sangemil Termal (Sangemil F_T); Alcafache Freática-

Alcafache Termal (Alcafache F_T) e Cavaca Freática-Cavaca Termal (Cavaca F_T). As águas freáticas referidas não estão hidrologicamente ligadas às correspondentes águas termais e nesse sentido não são verdadeiramente evolucionárias. Contudo, e em aproximação, umas poderiam, teoricamente, estar na génese das outras. Virtualmente as águas freáticas são idênticas às possíveis águas de recarga dos sistemas hidrominerais, e os pontos escolhidos consideram-se suficientemente representativos para estabelecer os processos geoquímicos mais importantes que se produziram naqueles sistemas.

Os parâmetros considerados no modelo incluem o carbono, Na, K, Ca, Mg, Al e SiO₂, elementos importantes na composição química das águas e mineralógica dos granitos. As fases CO₂ e as plagioclases Albite e a de composição An₃₀ (PlagAn30), estas pela sua importância como fontes de Na e Ca, foram forçadas a aparecer em todos os modelos possíveis. Outros silicatos primários seleccionados, susceptíveis de alteração, são o feldspato potássico e a biotite como fontes de K, e de K e Mg, respectivamente. Entre os silicatos de neoformação consideramos a caulinite, a ilite (K;Mg) e as montemorilonites (Na, K e Ca), produtos sólidos das reacções de hidrólise. Como se sinaliza a caulinite como mineral de neoformação habitualmente presente nos sistemas estudados, esta fase foi forçada a aparecer em todos os modelos. A SiO₂ e a calcite são fases admitidas a entrar nas reacções de dissolução e de precipitação. Também se admitiu a possibilidade de troca iónica Ca/Na.

Os resultados da modelação usando o NETPATHXL estão sumariamente apresentados na Tabela 10.1 e são integralmente reproduzidos no Anexo V.

As combinações de fases, com as restrições impostas, que permitem satisfazer a transferência de massa entre os parâmetros escolhidos traduzem - se no desenvolvimento de apenas 1 modelo e que é o mesmo para qualquer um dos pares evolutivos que estamos a analisar (*vd.* Figura 10.1). Esse modelo é aceitável de um ponto de vista termodinâmico. Assim, para os fluidos estudados, os processos que transformam as águas freáticas, de tipologia diversa, em águas minerais bicarbonatadas sódicas são: a dissolução de CO₂, a hidrólise de plagioclases e de feldspato potássico, a formação de argilas (caulinite e ilite) e ainda a formação de sílica, podendo-se genericamente expressar a evolução observada da seguinte forma:



Note-se que o programa não necessitou incorporar no modelo qualquer das montemorilonites, a biotite, a calcite ou a troca iónica. Este modelo geoquímico é necessariamente uma simplificação da realidade, por não incorporar outros minerais primários com os quais as águas certamente reagem, caso por exemplo das micas, e também por não incorporar outros minerais de alteração importantes para estes sistemas, como por exemplo a sericite e a clorite.

A ausência de diferenças entre os valores calculados e determinados do $\delta^{13}\text{C}$ (Tabela 10.1) foram conseguidos ajustando os valores utilizados para a composição isotópica do CO₂ de origem crustal. Foram usados os valores de -6 e -5,5 ‰ para Cavaca e Sangemil, respectivamente, e o valor de +1 ‰ para Alcafache, perfeitamente compatíveis com o intervalo de composição isotópica admitida na bibliografia para plausíveis fontes do carbono. Isto contribui para a validação dos modelos obtidos.

Tabela 10.1 – Transferência de massa (em mmol/L) calculado pelo programa NETPATH para os pares de águas freáticas - águas termais. Números positivos denotam reacções de dissolução e números negativos reacções de precipitação. Os componentes C, Na, K, Ca, Mg, Al e SiO₂ foram usados como parâmetros do modelo. Os dados referentes ao Al para as águas termais foram retirados de Machado (1988).

Transferência de massa (mmol/L)								$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$
	CO _{2(g)}	Albite	PlagAn30	Feldspato K	Caulinite	Illite	SiO ₂	Calculado	Observado
Sangemil	1,602	4,390	0,300	0,146	-2,370	-0,081	-8,022	-11,8	-11,9
Alcafache	1,239	3,945	0,133	0,119	-1,988	-0,114	-7,250	-11,8	-11,7
Cavaca	1,522	2,892	0,388	0,132	-1,590	-0,151	-5,482	-12,4	-12,4

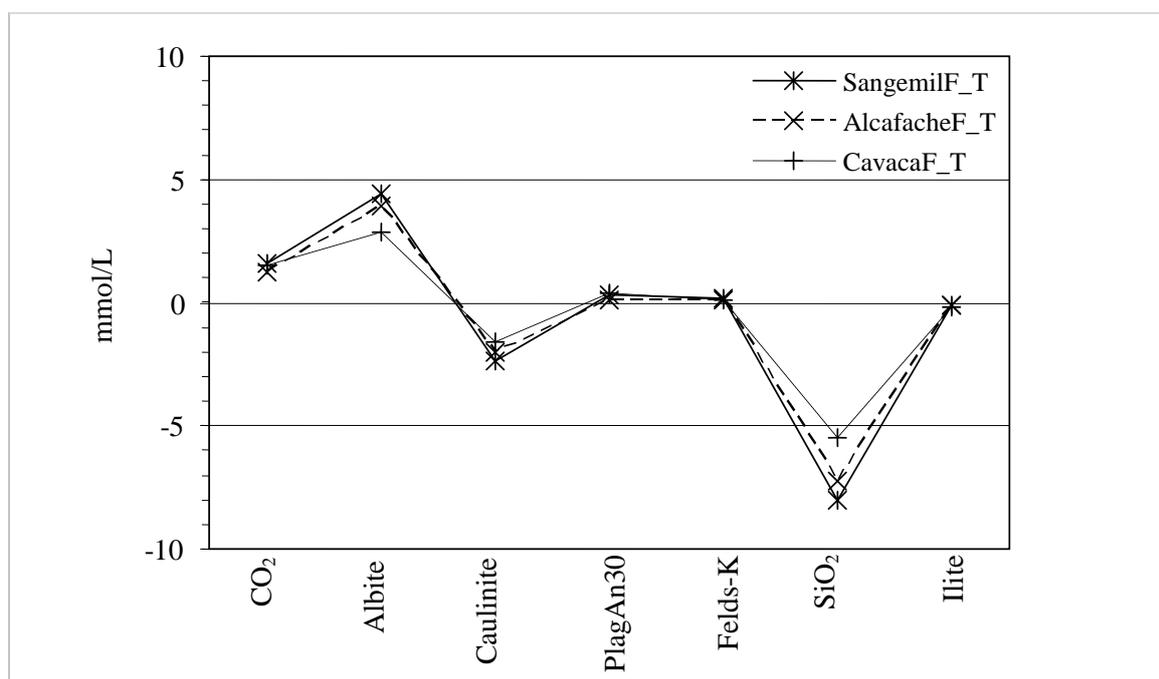


Figura 10.1 – Modelo da evolução geoquímica entre as águas freáticas e termais analisadas pelo programa NETPAH.

Também as idades radiométricas corrigidas por vários modelos e calculadas pelo programa (*v.d* Anexo V) são da mesma ordem de grandeza das idades ajustadas que encontramos pelas determinações efectuadas em capítulo anterior.

CAPÍTULO 11

CONCLUSÕES, RECOMENDAÇÕES E PERSPECTIVAS DE FUTURA INVESTIGAÇÃO

A província das Beiras, no Centro de Portugal, é uma das mais ricas no panorama hidrológico mineral e termal português, com um significativo número de emergências de águas sulfúreas. Essas nascentes enquadram-se num contexto petrográfico comum, ou seja, emergem dum maciço de rochas graníticas de grão predominantemente médio a grosseiro, porfiróide, de implantação tardi-Hercínica, e de características mineralógicas relacionadas com uma composição essencialmente calco-alcalina.

Do ponto de vista tectónico refere-se a relação, desde há muito reconhecida, que existe entre a localização das nascentes e falhas de grande extensão superficial e profundas, que se pensa terem rejogado em tempos geológicos recentes. Mas são geralmente acidentes tectónicos secundários, transversais às grandes falhas, que formam o ramo ascendente dos circuitos hidrominerais, na parte superior da crosta.

As águas minerais e termais são um tipo especial de águas subterrâneas, que se distingue das águas subterrâneas comuns por propriedades físico-químicas específicas, como sejam, maior mineralização, concentração em certos constituintes, temperatura, etc. Adquirem as suas especificidades por um, incomparavelmente superior, tempo de interacção água – rocha e temperatura de reacção, relativamente às águas de aquíferos superficiais ou de profundidades intermédias.

As águas minerais que foram objecto de análise neste estudo apresentam temperaturas na emergência a variar entre os 17 °C e os 60 °C, mineralização compreendida entre os 200 e 500 mg/L, e pH no domínio da alcalinidade (superior a 8). São predominantemente de tipologia bicarbonatada-sódica, mas enquanto o sódio é largamente predominante no campo dos catiões representando sempre mais de 95% do total de catiões, o ião bicarbonato vê-se geralmente secundado em importância pelo fluoreto e/ou cloreto. São também ricas em sílica e com uma concentração diminuta em magnésio. Encerram em si mesmas um ambiente claramente redutor, com potenciais de oxidação - redução negativos, e a que, a quase ausência de oxigénio dissolvido permite a manutenção de espécies de enxofre e azoto reduzidas.

São um tipo de águas reconhecidamente associadas a rochas graníticas *s.l.*, e que também ocorrem em diversas outros países da Europa e do mundo. A Europa tem sido um território onde estas e outras tipologias de águas minerais são usadas com fins terapêuticos desde tempos imemoriais, pelo que se impuseram como argumento de investigação científica.

O estudo hidroquímico clássico (análise gráfica, índices hidrogeoquímicos) converge para a conclusão que os componentes maioritários têm uma estreita ligação com a mineralogia e a petrologia regionais provindo da dissolução dos minerais das rochas aquíferas, com a provável excepção do carbono presente nas espécies carbonatadas.

O estado de equilíbrio das águas minerais em relação a minerais, possíveis reagentes e produtos das reacções de interacção água-rocha, foi avaliado por aproximações matemáticas e gráficas, *v.d* cálculos dos índices de saturação e diagramas de actividade, a partir da composição química exibida pelas águas. São reveladoras da existência de equilíbrios multi-mineral no reservatório, envolvendo, com menos frequência, minerais primários e, mais usualmente, os minerais de alteração das rochas graníticas. Não há um único conjunto comum a todas as águas, o que poderá evidenciar diferentes graus de evolução água-rocha. Minerais específicos com os quais as águas mais evoluídas possam ter equilibrado em profundidade envolvem a seguinte associação: anortite, microclina, montemorilonite sódica, moscovite, calcite, fluorite e quartzo (ou calcedónia).

Segundo o critério de Giggenbach (1988) todas as águas minerais analisadas, têm um índice de maturidade superior a 2 o que as indica, no mínimo, como parcialmente equilibradas e logo adequadas à utilização dos geotermómetros químicos catiónicos, ou dos baseados nas reacções de troca entre catiões. Outros critérios indicam também a aplicabilidade de geotermómetros fundamentados nas relações da solubilidade de minerais com a temperatura, como por exemplo o geotermómetro da sílica. A partir dos elementos fornecidos pela composição química das águas foi possível estimar temperaturas em profundidade seguindo um método da convergência dos valores de dois ou mais geotermómetros. Nesta estimativa, os geotermómetros que se revelaram mais adequados foram os diversos calibrados dos geotermómetros da sílica, do geotermómetro Na-K-Ca(Mg) e do geotermómetro K-Mg. Indicam temperaturas no reservatório das águas termais, a variarem entre os 75 e 125 °C. Valores relativamente modestos de temperaturas em profundidade estão em linha com a ausência de qualquer enriquecimento em oxigénio-18 dos fluidos termais por reacções de troca isotópica com os minerais silicatados durante a circulação das águas pelos circuitos minerais.

A composição em isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio da molécula de água revela semelhanças entre as águas minerais e as águas freáticas que estiveram envolvidas em recente circulação atmosférica, o que prova uma origem também meteórica para as primeiras. As águas minerais que aparentemente se mostram ligeiramente enriquecidas nos isótopos mais leves comparativamente às correspondentes águas freáticas locais, poderá indicar um de dois cenários: a recarga ter ocorrido a maior altitude ou numa época com uma precipitação isotopicamente mais leve. Se a primeira justificação foi até hoje a que melhor acomoda a dinâmica da circulação nos circuitos hidrominerais, a segunda é levantada pelas idades radiométricas de algumas águas termais apontarem para uma recarga na transição entre o último período glacial e o clima actual do Holocénico. É possível que uma amostragem mais fina dos diversos tipos de água possibilite uma interpretação mais esclarecedora sobre a problemática da recarga.

Existe uma estreita relação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das espécies carbonatadas, que crescem com o aumento do conteúdo em carbono inorgânico dissolvido das águas minerais. Isto significará que o carbono poderá ter origem na mistura entre o CO_2 do solo, adquirido na área de recarga, e um CO_2 existente na crosta que se incorpora à água aquando da sua circulação profunda no circuito hidráulico. A identificação da origem deste CO_2 adicionado secundariamente, mantélico/magmático por desgasificação de um magma e/ou metamórfico por

decomposição térmica de rochas carbonatadas e/ou carbonosas, continua, em nossa opinião, em debate. A redução bacteriológica do sulfato pode ter contribuído para um aumento do carbono dissolvido, que concorreria com uma composição isotópica idêntica ao do CO₂ do solo, reforçando a componente orgânica do carbono nestas águas.

O uso conjunto dos isótopos de enxofre no sulfato e no sulfidrato dissolvidos e também do oxigénio no sulfato, revelaram ser bons traçadores da origem daqueles aniões nas águas. O único mecanismo capaz de explicar os fraccionamentos observados entre as espécies com enxofre reduzido (HS⁻) e oxidado (SO₄²⁻) é o do fraccionamento cinético durante a redução dos sulfatos com mediação biológica, o que é coadjuvado pelos valores de δ¹⁸O dos sulfatos. Aplicámos o modelo de fraccionamento isotópico Rayleigh, que descreve o incremento logarítmico do valor de δ³⁴S do progressivamente diminuído reservatório de sulfato, durante a redução bacteriológica.

A modelação inversa é usada para explicar a evolução química e isotópica de uma água. Com recurso ao programa de computador Netpath (Plummer *et al.*, 1994) procurou-se modelar as reacções geoquímicas que poderiam justificar a composição química de uma água mineral tendo como água inicial uma água que se pudesse considerar representativa da recarga. As reacções predominantes determinadas pelos modelos de balanço de massa indicam a precipitação do quartzo, ilite ou caulinite e o consumo de CO₂ na dissolução de albite, plagioclase An₃₀ e de feldspato potássico, formando um modelo de evolução plausível nos sistemas hidrogeológicos estudados.

Consideramos que os objectivos desta tese foram alcançados, permitindo uma reinterpretação dos dados de natureza química a que acrescentada informação isotópica diversificada, sustenta conclusões fundamentadamente distintas das indicadas por outros autores portugueses, no que concerne à evolução geoquímica e à origem de certos elementos nestas águas. Este trabalho expandiu e melhorou o conhecimento que se dispõe sobre estes recursos, providenciando informação de carácter (bio)geoquímico que não estava disponível.

A informação obtida é passível de ser extensiva a outros sistemas hidrominerais de idênticas características que ocorrem no Norte do país. Constitui uma base para o desenvolvimento de modelos conceptuais individuais dos sistemas estudados, o que ajudará a uma exploração do recurso ecologicamente sustentável.

A experiência adquirida como resultado das várias vertentes examinadas deverá ser mantida, pelo que acreditamos dever ter continuação este tipo de estudos, numa estreita colaboração com as empresas concessionárias dos recursos, cujos objectivos primordiais da sua exploração, deve incluir a preservação da constância das propriedades físico-química e biológicas das águas minerais. Em conformidade, um desenvolvimento sustentável da exploração destes recursos deve ser acompanhada por uma monitorização físico-química e isotópica que permita atemporar potenciais variações de qualidade do recurso que surjam em resposta à dinâmica da exploração. Entendemos que a carga inicial e posteriores recargas dos aquíferos minerais possam ter ocorrido sob condições climatéricas favoráveis a uma infiltração eficaz, que podem não ser as que se verificam actualmente.

Investigações futuras deverão integrar aproximações multidisciplinares, combinando a caracterização geoquímica e isotópica com aquisição de dados de natureza estrutural, petro-

gráfica e mineralógica detalhados, e que uma vez usados em ferramentas interpretativas se convertem em conhecimento e compreensão dos processos.

BIBLIOGRAFIA

- Acciaiuoli, L. (1944). *Águas de Portugal, Minerais e de Mesa. História e Bibliografia*. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa,. 6 vols.
- Acciaiuoli, L. (1952). *Le Portugal Hidromineral*. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológico, 2º vol., Lisboa, 859pp.
- Albu, M., Banks, D. e Nash H. (1997). *Mineral and thermal groundwater resources*. Chapman e Hall, London, 447 pp.
- Almeida, A. e Almeida, J.D. (1970). *Inventário Hidrológico de Portugal – Vol.2 –Trás os Montes e Alto Douro*. Instituto de Hidrologia de Lisboa, Lisboa, 639pp.
- Almeida, A. e Almeida, J.D. (1975). *Inventário Hidrológico de Portugal – Vol.3 – Beira Alta*. Instituto de Hidrologia de Lisboa, Lisboa, 525pp.
- Almeida, A. e Almeida, J.D. (1988). *Inventário Hidrológico de Portugal –Vol. 4- Minho*. Instituto de Hidrologia de Lisboa, Lisboa, 505 pp.
- Almeida, C. (1985). *Hidrogeologia do Algarve Central*. Dissertação para Obtenção do grau de Doutor em Geologia, Departamento de Geologia da FCUL, Lisboa, 333 pp.
- Almeida, C. e Calado, C. (1993). Chemical components of deep origin in sulphide waters of the Portuguese sector of the Hesperian Massif. *Mem. of the XXIVth Congress Int. Ass. of Hydrogeologists*, Oslo, 1, p. 377-387.
- Almeida, F.M. (1982). Novos Dados Geotermométricos sobre Águas de Chaves e de S. Pedro do Sul. *Comunic. Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa, **68**(2), p. 179-190.
- Al-Ruwaih, F. (1984). Groundwater chemistry of Dibdiba Formation, North Kuwait. *Ground Water*, **22**(4), p. 412-417.
- Andrews, J.N., Davis, S.N., Fabryka-Martin, J., Fontes, J-Ch., Lehmann, BE., Loosli, H. H., Michelot, J.-L., Moser, H., Smith, B. e Wolf, M. (1989). The in situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(8), p.1803–1815.
- Angélico, M.C.V. (2006). *Desenvolvimento de um sensor para a especiação do enxofre em amostras ambientais*. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de doutor. Departamento de química da Universidade de Aveiro, 124p.
- APHA (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edition. American Public Health Association, Washington, D.C., 949 pp.
- Appelo, C.A.J., e Postma, D., (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*: Balkema, Roterdão, 536 pp.

- Arnason, B. (1977). Hydrothermal systems in Iceland traced by deuterium. *Geothermics*, **5**, p.125-151.
- Arnórsson, S. (1975). Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *Amer. J. of Science*, **275**, p. 763-784.
- Arnórsson, S. (1983). Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems. Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, **12**, p. 119-128.
- Arnórsson, S.E., Gunnlaugsson, E. e Svavarsson, H. (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, p. 547-566.
- Arnórsson, S., Sveinbjörnsdóttir, A.E. e Andrésdóttir, A. (1995). Processes influencing $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, B and Cl distribution in cold and thermal waters in the NW-Peninsula and in the Southern lowlands, Iceland. *Isotope and Geochemical Techniques Applied to Geothermal Investigations*, IAEA-TECDOC-788, p. 45-62.
- Baertschi, P. (1976). Absolute ^{18}O content of Standard Mean Ocean Water. *Earth and Planet. Sci.Lett.***31**, p. 341-344.
- Ball, J.W. e Nordstrom, D.K. (1991). User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. *U.S. Geological Survey Open-File Report 91-183*, 189 pp. (Revised and reprinted - April, 2001). Version 2.63 (May 26, 2004). Programa e manual disponível em:
http://www.wr.usgs.gov/projects/GWC_chemtherm/pubs/wq4fdoc.pdf
- Barnes, I., Irwin, W.P. e White, D.E. (1978). Global distribution of carbon-dioxide discharges and major zones of seismicity: *U. S. Geological Survey. Water – Resources Investigations 78-39*. Open-File Report.
- Bigeleisen, J., Perlman, M.L. e Prosser, H.C. (1952). Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. *Anal. Chem.*, **24**, pp. 1356-1357.
- Bishop, P.K. (1990). Precipitation of dissolved carbonate species from natural waters for $\delta^{13}\text{C}$ analysis-A critical appraisal. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* **80**, p. 251-259.
- Bottinga, Y. (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.*, **72**, p. 800-808.
- Boulegue, J. (1977). Equilibria in a sulfide rich water from Enghien-les-Bains, France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, p. 1751-1758.
- Brook, C.A., Mariner, R.H., Mabey, D.R., Swanson, J.R., Guffanti, M. e Muffler, L.J P. (1978). Hydrothermal convection systems with reservoir temperatures ≥ 90 °C. *Geological Survey Circular*, **790**, p. 18-43.

- Brum Ferreira, A. (1978). Planaltos e montanhas do Norte da Beira. Estudo de geomorfologia. *Memórias do Centro de Estudos Geográficos*. Lisboa, **4**, 374 pp.
- Brunner, B. e Bernasconi, S.M. (2005). A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(20), p. 4759-4771.
- Buill, B., Gómez P., Turrero, M.J., Garralón, A., Lago, M., Arranz, E. e Cruz, B. (2006). Factors that control the geochemical evolution of hydrothermal systems of alkaline water in granites in Central Pyrenees (Spain). *Journal of Iberian Geology*, **32**(2), p. 283-302.
- Cabral, J. e Ribeiro, A. (1989). Carta Neotectónica de Portugal, escala 1:1 000 000. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.
- Cabral, J. (1995). Neotectónica em Portugal Continental. *Memórias do Instituto Geológico e Mineiro*, **31**, 265 pp.
- Calado, C. e Almeida, C. (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 Nº 3 da Univ. do Porto, Noronha, F., Marques, M. e Nogueira, P., Porto (Eds.), p. 319-323.
- Calado, C. (2001). *A ocorrência de água sulfúrea alcalina no maciço hespérico: quadro hidrogeológico e quimiogénese*. Tese de Doutoramento em Geologia, Univ. Lisboa. 462 pp.
- Calmbach L. et al. (2003). *AquaChem v.4.0 User's Manual Water Quality Data Analysis, Plotting, and Modeling*, 276 pp. Disponível em:
http://www.cadfamily.com/download/GIS/AquaChem/AQC4_Users_Manual.pdf
- Canfield, D.E. (2001). Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(7), p. 1117-1124.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Wetsrich, J.T., Reaves, C.M. e Berner, R.A. (1986). The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* **54**, p. 149-55.
- Capdevila, R., Corretgé, L. e Floor, P. (1973). Les granitoides varisques de la Meseta Ibérique. *Bull. Soc. Géol. France*, **XV** (3-4), p. 209 - 228.
- Cartigny, P., Jendzejewski, N., Pineau, F., Petit, E. e Javoy, M. (2001). Volatiles (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of the mantle source heterogeneity and degassing: the case of the South West Indian Ridge. *Earth Planet Science Letters*, **194**, p. 241-257.
- Carreira, P.M., António, M. M., Soares, Marques Da Silva, M., Araguás-Araguás, L., Rosanski, K., e Stute, M. (1998). Caracterização paleoclimática do sistema multiaquífero cretácico de Aveiro através da aplicação de isótopos ambientais, *4º Congresso da Água, APRH*, Lisboa, 14 pp.

- Carreira P. M., Marques, J.M., Carvalho, M.R., Capasso, G. e Grassa, F. (2010). Mantle-derived carbon in Hercynian granites. Stable isotopes signatures and C/He associations in the thermomineral waters, N-Portugal. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **189**, p. 49–56.
- Carreira, P. M., Marques, J. M., Andrade, M., Matias, H., Luzio, R., Monteiro Santos, F. e Nunes, D. (2004). Isotopic, geochemical and geophysical studies to improve Caldas de Monção thermomineral waters conceptual model (NW Portugal). *Cadernos Lab. Xeológico de Laxe, Coruna*, **29**, p. 147 - 170.
- Carvalho, A. H. (1956). Informação sobre radioactividade das águas minerais portuguesas. *Revista de química pura e aplicada*, Porto. **36**, p.205-212.
- Carvalho, J. M., Chaminé, H. I., Afonso M. J., *et al.* (2005). Prospeccção hidrogeológica da área do sistema hidromineral das Caldas da Cavaca /Aguiar da Beira, Portugal Central: implicações na gestão de recursos hídricos subterrâneos. *I Foro Ibérico Sobre Aguas Envasadas e Balneários*, Madrid, pp. 109-121.
- Carvalho, M. R., Cruz, J. V., Almeida, C. e Silva, M. O. (1990). Hidrogeoquímica das Águas dos Granitos Hercínicos das Beiras. *Geolis*, **4** (1,2), p. 229-248.
- Chae, G.T., Yun, S.T., Kwon, M.J., Kim, Y.S. e Mayer, B. (2006). Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochemical Journal*, **40**, p. 95-102.
- Champ, D.R., Gulens, J. e Jackson, R.E. (1979). Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems. *Canadian Journal of earth sciences*, **16**, p. 12-23.
- Choffat, P. (1917).La Ligne de Dépression Régua-Verin et ses Sources Carbonatés. Remarques et Considérations. *Comunic. da Comissão do Serviço Geológico de Portugal*, Lisboa, Tomo **XII** p.35-69.
- Clark, I. e Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrology*. Lewis, Boca Raton, 328 pp.
- CNA, (1974a). Atlas do ambiente: Temperatura média do ar. Escala 1/1000000. *Comissão Nacional do Ambiente*, Lisboa.
- CNA, (1974b). Atlas do ambiente: Precipitação total. Escala 1/1000000. *Comissão Nacional do Ambiente*, Lisboa.
- CNA, (1974c). Atlas do ambiente: Evapotranspiração real. Escala 1/1000000. *Comissão Nacional do Ambiente*, Lisboa.
- Coleman, M.L. e Moore, M.P. (1978). Direct reduction of sulfates to sulphur dioxide for isotopic analysis. *Anal. Chem.*, **50**, p. 1594-5.
- Craig, H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, p. 133-149.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**, p. 1702-1703.

- Criaud, A. e Vuataz F.D. (1984). Étude géochimique et géothermique des eaux sulfurées sodiques de Luchon, Pyrénées. *Rapport do BRGM*, (84 SGN 384 IRG), 65 pp.
- Custodio, E. e Llamas, R. (1983). *Hidrología Subterránea*. Ed. Omega. Vol. 1, 1157 pp.
- D'Amore, F., Fancelli, R. e Caboi, R. (1987). Observations on the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, **16**(3), p. 271-282.
- Dalton, M.G. e Upchurch, S.B. (1978). Interpretation of hydrochemical facies by factor analysis. *Groundwater*, **16**(4), p. 228-233.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*; **XVI** (4), p. 436-468.
- Daveau, S. (1980). Espaço e tempo. Evolução do ambiente geográfico de Portugal ao longo dos tempos pré-históricos. *Clio*, Lisboa, **2**, p. 13-37.
- Davis, J.C. (1973). *Statistics and data analysis in geology*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 550pp.
- Dawdy, D.R. e Feth, J.H. (1967). Application of factor analysis in the study of groundwater quality, Mojave River Valley, California. *Water Resources Res.*, **3** (2), p. 505-510.
- Deines P., Langmuir, D. e Harmon R.S. (1974). Stable Carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, p. 1147-1164.
- DGGM (1992). Termas e Aguas Engarrafadas em Portugal, Ed. *Dir. Geral de Geologia e Minas*, Lisboa.
- Dias, J.M. (2004). A história da evolução do litoral português nos últimos vinte milénios. *Evolução Geohistórica do Litoral Português e Fenómenos Correlativos: Geologia, História, Arqueologia e Climatologia*. Tavares, A., Tavares, M. e Cardoso, J.L. (Eds.), Lisboa, p.157-170. Disponível em: http://w3.ualg.pt/~jdiás/JAD/papers/04_EvolGeohist_AD.pdf
- Dongarrà, G. e Hauser, S. (1982). Isotopic composition of dissolved sulphate and hydrogen sulphide from some thermal springs of Sicily. *Geothermics*, **11**(3), p. 193-200.
- Dowgiallo, J. (1988). Thermal waters in granitic terrains case histories from Poland and North Yemen. *Proceedings of the IAH 21st Congress*, China, **1** (2), p. 1253-1260.
- Drever, J. (1997). The Carbonate System and pH Control. Cap. 3 in: *The Geochemistry of Natural Waters*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 436 p.
- Droycon Bioconcepts Inc. (2004). Biological Activity Reaction Test (BART™) User Manual. Disponível em: <http://www.dbi.ca/BARTs/PDF/Manual.pdf>
- Dugan, J.P.Jr., Borthwick, J., Harmon, R.S., Gagnier, M.A., Glahn, J.E., Kinsel, E.P., McLeod, S., Viglino, J.A. e Hess, J.W. (1985). Guanidine hydrochloride method for

- determination of water oxygen isotope ratios and the oxygen-18 fractionation between carbon dioxide and water at 25°C. *Anal. Chem.*, **57**, p. 1734-1736.
- Duplessy, J.-C., Moyes, J. e Pajol, C. (1980). Deep water formation in the North Atlantic Ocean during the last ice age. *Nature*, **286**, p. 479-482.
- Edmunds, W.M. (2001). The palaeohydrology of coastal aquifers of Europe, *Proceedings Study of Environmental Change using Isotope Techniques*, C&S Papers Series, IAEA, 81-84.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J. (1977). Hydrothermal Solutions. In: *Chemistry and Geothermal Systems*, Academic Press, New York, p. 117-161.
- Esteban, L. (1993). *La espectrometría de masas en imágenes*. ACK Com. Madrid, 261 pp
- Everdingen, R.O. e Krouse, H.R. (1985). Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation, *Nature*, **315**, p. 395-396.
- Everdingen, R.O., Shakur, M.A. e Krouse, H.R. (1982). Isotope geochemistry of dissolved, precipitated, airborne, and fallout sulfur species associated with springs near Paige Mountain, Norman Range, N.W.T. *Canadian Journal of Earth Science*, **19**, p. 1395-1407.
- Fernandes G., Carreira P. e Silva M.O. (2005). Nova abordagem na caracterização do aquífero costeiro de Sines (S Portugal) recorrendo a técnicas isotópicas ambientais. *Cadernos Lab. Xeológico de Laxe Coruna*, **30**, p. 125-144.
- Ferreira, N., Iglesias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A. e Ribeiro, M.L. (1987). Granitoides 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, ed. Rueda, Madrid. p. 37-51.
- Fonseca Henriques, F. (1726). *Aquilégio Medicinal*. Edição fac-similada. Publicada por IGM em 1998. Lisboa.
- Fontes J. Ch., Fritz, P., Louvat, D. e Michelot, J. U. (1989). Aqueous sulphates from the Stripa groundwater system. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **53**, p. 1783-1789.
- Fontes, J.Ch. e Garnier, J.M. (1979). Determination of the initial activity of the total dissolved carbon, a review of the existing models and a new approach. *Water Resour. Res.*, **12**, p. 399-413.
- Fouillac, C. e Michard, G. (1981). Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, **10**, p. 55-70.
- Fournier, R.O. 1981. Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. In: *Geothermal Systems: Principles and Cases Histories*, Rybach, L. e Muffler, L.J.P. (eds.), John Wiley & Sons.

- Fournier, R.O. (1991). Water geothermometers applied to geothermal energy. *In: Applications of geochemistry in geothermal reservoir development*. D'Amore, (ed.), United Nations Institute for Training and Research, USA, p. 37-69.
- Fournier, R.O., Potter, R.W.II (1979). Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, p.1543-1550.
- Fournier, R.O. e Truesdell, A.H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, p. 1255-1275.
- Fournier, R.O. e Truesdell, A.H. (1974). Geochemical indicators of subsurface temperature - Part 1, basic assumptions. *J. Res. U.S. Geol. Survey*, **2**, p. 259-262.
- Fournier, R.O., White, D.E. e Truesdell, A.H. (1974). Geochemical indicators of subsurface temperature - Part 2, estimation of temperature and fraction of hot water mixed with cold water. *J. Res. U.S. Geol. Survey*, **2**, p. 263-270.
- Frape, S.K., Fritz, P. e McNutt, R.H. (1984). Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, p. 1617-1627.
- Freeze, R.A. e Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 604 pp.
- Freire de Andrade, C. (1927). Ante-projecto de captagem de águas mineromedicinais das Caldas de Aregos. *Boletim de Minas*, Janeiro - Março, p. 20-23.
- Freire de Andrade, C. (1937). Os Vales Submarinos Portugueses e o Diastrofismo das Berlenegas e da Estremadura. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, p. 5-35.
- Freire de Andrade, C. (1938). Algumas considerações sobre a geologia dos arredores de Espinho e das Caldas de S. Jorge. *Boletim do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa*. - Nº 7-8, p. 23-35.
- Fritz, P., Basharmal, G.M., Drimmie, R.J., Ibsen J. e Qureshi, R.M. (1989a). Oxygen isotope exchange between sulfate and water during bacterial reduction of sulfate. *Chem. Geol.*, **79**, p. 99-105.
- Fritz, P. e Fontes, J. Ch. (1980). Introduction. *In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. I, Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.), Elsevier, pp. 1-17.
- Fritz, P., Fontes, J.Ch., Frape, S.K., Louvat, D., Michelot, J.L. e Balderer, W. (1989b). The isotope geochemistry of carbon in ground water at Stripa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53** (8), p. 1765-1775.
- Gat, JR. (1980). The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. *In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.), Elsevier, vol. 1, p. 22-48.

- Geostudos (1990). *Contribuição para o conhecimento do aquífero termomineral de Caldas de Felgueira*. Relatório não publicado para a Companhia das Águas Medicinais da Felgueira. 54 pp.
- George J., Purushothaman C.S. e Shouche S. (2007). Isolation and characterization of sulphate-reducing bacteria *Desulfovibrio vulgaris* from Vajreshwari thermal springs in Maharashtra, India. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **24**(5), p. 681-685.
- Giggenbach, W.F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, p. 2749-2765.
- Giggenbach, W.F. (1991). Chemical techniques in geothermal exploration. In: *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, D'Amore, F. (ed:), UNITAR, p. 119-144.
- Giggenbach, W.F. (1995). Variations in the Chemical and Isotopic Composition of Fluids Discharged from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *J. Volcanol Geoth Res.*, **68**, p. 89-116.
- Giggenbach, W.F. e Corrales, S.R. (1992). The isotopic and chemical composition of water and steam discharges from volcanic-magmatic-hydrothermal systems of the Guacacaste Geothermal Province, Costa Rica. *Appl. Geochem.*, **7**, p. 309-332.
- Giggenbach, W.F., Gonfiantini, R., Jangi, B.L. e Truesdell, A.H. (1983). Isotope and chemical composition of Parbati valley geothermal discharges, North West Himalaya, India. *Geothermics*, **12**, p. 199 – 222.
- Gleason, J.D., Friedman, I. e Hanshaw, B.B. (1969). Extraction of dissolved carbonate species from natural water for carbon-isotope analysis. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 650-D, p. D248-D250.
- Godfrey, J.D. (1962). The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, p. 1215-1245.
- Godinho, M.M. (1983). Flúor nas micas dos granitos do plutonito do Caramulo, Viseu, Portugal. *Primeiro Congresso Nacional de Geologia*, Aveiro. Comissão organizadora: António Ribeiro *et al.*, Universidade de Aveiro e Sociedade Geológica de Portugal.
- Godwin, H. (1962). Half-life of radiocarbon. *Nature*, **195**, p. 984.
- Gomes L.F., Marques J.D. e Cavaleiro, V.M. (2001) . Recurso hidromineral de Longroiva como uma nova água mineral termal natural. *Actas do II Seminário – Recursos Geológicos, Ambiente e Ordenamento do Território*, Vila Real, p. 85- 97.
- Gomes, L.F., Pereira, J.G., Ferreira, S.R. e Bezerra, A. (2002). Contribuição para o conhecimento do modelo geohidráulico da água mineral das termas de Carvalhal - Castro Daire. *Actas do 6º Congresso da Água. APRH.*, Porto, 12 pp.

- Gonfiantini, R. (1986). Environmental isotopes in lake studies. *In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. II., Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.), Elsevier, pp. 113-168.
- Gourcy, L.L., Groening M. e Aggarwal P.K. (2005). Stable oxygen and hydrogen isotopes. *In: Isotopes and the water cycle: past, present and future of a developing science*, Aggarwal, P.K., Gat, J.R. e Froelich, K.F.O. (eds.). Springer, p. 39-52.
- Grenthe, I., Stumm, W., Laaksoharju, M., Nilsson, A.-C., e Wikberg, P. (1992). Redox potentials and redox reactions in deep ground water systems. *Chemical Geology*, **98**, p. 131-150.
- Guo, Q., Wang, Y., Ma, T. e Ma, R. (2007). Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration*, **93**, p. 1-12.
- Hagemann, R., Nief, G. e Roth, E. (1970). Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus*, **22**, p. 712-715.
- Handa, B.K. (1975). Geochemistry and genesis of fluoride-containing groundwaters in India. *Groundwater*, **13**, 3, p. 275-281.
- Haveman, S., Pedersen, K. e Ruotsalainen P. (1999). Distribution and Metabolic Diversity of Microorganisms in Deep Igneous Rock Aquifers of Finland. *Geomicrobiology Journal*, **16**, 4, p. 277 – 294.
- Haven T.H., Konings, R., Schoonen, M.A., Jansen, J.B., Vriend, S.P., Van Der Weijden, C.H. e Buitenkamp, J. (1985). Geochemical studies in the drainage basin of the Rio Vouga. *Chemical Geology*, **51**; p. 225-238.
- Hédoin, H., Couté, A., Kaiser, P. e Laugier, R. (1996). Nature and occurrence of sulfoxidizing bacteria in Barépine developing in sulfurated thermal waters at Barèges (France). *Hydrobiologia*, **323**, 1, p. 75-81.
- Helgeson, H.C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J.Sci.*, **267**, p. 724-804.
- Hem, J.D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *U.S. Geological Survey Water-Supply Paper*, **2254**, 263 pp.
- Hoefs (2004). *Stable isotope geochemistry* – 5th revised and updated edition. Springer, 244 pp.
- Humphreys, E., Hessler, E., Dueker, K., Farmer, G.L., Erslev, E. e Atwater, T. (2003). How Laramide-age hydration of North American lithosphere by the Farallon Slab controlled subsequent activity in the western United States. *International Geology Review*, **45**, p. 575–595.
- IAEA (1995). *Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements*. TECDOC Series No. 825. Acessível em:

- http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_825_prn.pdf
- IAEA (2005). *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*. Pradeep, K., Aggarwal, Joël R., Gat, K., Froehlich, F. (eds.). Springer 381pp.
- IAEA/WMO (2005). *Global Network of Isotopes in Precipitation*. The GNIP Database. Acessível em: <http://www.iaea.org/water>.
- IIA (1998). *Estudos Para Novas Sondagens nas Caldas de Sangemil*. Instituto de Investigação da Água, U.C., Relatório Interno, Coimbra, Portugal, 20 pp.
- IM (2011). *Atlas Climático Ibérico: Temperatura do ar e precipitação*. Instituto de Meteorologia e Agencia Estatal de Meteorologia, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (eds.). Disponível em: http://www.meteo.pt/resources.www/docs_pontuais/ocorrencias/2011/atlas_clima_iberico.pdf
- Ingerson, E. e Pearson, F.J. (1964). Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C method. *In: Recent Researches in the Fields of Atmosphere, Hydrosphere, and Nuclear Geochemistry*, Maruzen, Tokyo, pp. 263-283.
- JEN – Junta de Energia Nuclear (1968). *A província uranífera do centro de Portugal: suas características estruturais, tectónicas e metalogenéticas*. JEN, Lisboa, 131 pp.
- Jensen M.L. e Nakai, N. (1962). Sulfur isotope meteorite standards results and recommendations. *In: Biogeochemistry of Sulfur Isotopes*, Jensen, M.L. (eds.), NSF Symposium, Yale University, pp. 30-35.
- Kaplan, I.R. e Rittenberg, S.c. (1964). Microbial fractionation of sulphur isotopes. *Gen. Microbiol.*, **34**, p. 195-212.
- Kharaka, Y.K. e Mariner, R.H. (1989). Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. *In: Thermal history of sedimentary basins*, Naeser, N. D. e McColon, T. H. (eds.), Springer-Verlag, N. York, pp. 99-117.
- Kharaka, Y.K. e Mariner, R.H., (2005). Geothermal systems. *In: Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*. Pradeep, K., Aggarwal, Joël R., Gat, K., Froehlich, F. (eds.), Springer, **16**, p. 243-270.
- Kharaka, Y.K., Specht, B.J. e Carothers, W.W. (1985). Low to intermediate subsurface temperatures calculated by chemical geothermometers. *In: The American Association of Petroleum Geologists. Annual Convention, Book of Abstracts*, New Orleans, p.24-27.
- Kofod, M. (1999). Variance of the redox potential value in two anoxic groundwater systems. *In: Redox: Fundamentals, Processes and Applications*, Schüring, J., Schulz H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. e Duijnsveld W.H. (eds.), Springer, 273 pp. Disponível em: <http://epic.awi.de/19778/1/Sch1999e.pdf>
- Kroopnick, P. e Craig, H. (1972). Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science*, **175**, p. 54-55.

- Krouse, H.R. (1980). Sulphur isotopes in our environment. *In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. I., Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.) Elsevier, pp. 435-471.
- Kyser, T.K. (1986). Stable isotope variations in the mantle. *In: Stable Isotopes in High-Temperature Geological Processes*, Valley, J. W., Taylor, H. P. e O'Neil, J. R. (eds.), *Review in Mineralogy*, **16**, p. 141-164.
- Kundu, N., Panigrahi, M.K., Tripathy, S., Munshi, S., Powell, M.A. e Hart, B.R. (2001). Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh district of Orissa, India. *Environ. Geol.*, **41**, p. 451-460.
- Landau, S. e Everitt, B.S. (2004). *A handbook of statistical analyses using SPSS*. Boca Raton, Chapman and Hall/CRC, 354 pp.
- Lawrence, F. W. e Upchurch, S. B. (1982). Identification of recharge areas using geochemical factor analysis. *Ground Water*, **20**(6), p. 680-687.
- Lemos, L.S., Moreira, A.D., Nolasco Silva, M.C., Pires, M.R. e Sousa, P.O. (1992). Contribuição para a investigação do campo geotérmico de S. Pedro do Sul. *Estudos, Notas e Trabalhos, D.G.G.M.*, **34**, pp. 107-138.
- Lima, A.S. e Silva, M.O. (2004). Contributo dos Isótopos Estáveis de Oxigénio e Hidrogénio para a Definição de Áreas de Recarga. *In: Extended Abstracts of the XXXIII Congress IAH*, Zacatecas, México, p.11-15.
- Lloyd, R.M. (1968). Oxygen Isotope Behavior in the Sulfate-Water System. *J. Geophys. Res.*, **73**(18), p. 6099-6110.
- Longinelli, A. (1989). Oxygen-18 and sulphur-34 in dissolved oceanic sulphate and phosphate. *In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. III., Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.), p. 219-256.
- Lottermosera, B.G. e Cleverleyb, J.S. (2007). Controls on the genesis of a high-fluoride thermal spring: Innot Hot Springs, north Queensland. *Australian Journal of Earth Sciences*, **54**, p. 597-607.
- Lucas, L.L., e Unterweger, M.P. (2000). Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105, p. 541-549. Disponível em: <http://nvl.nist.gov/pub/nistpubs/jres/105/4/j54luc2.pdf>
- Luptakova, A. (2007). Importance of sulphate-reducing bacteria in environment. *Nova Biotechnologica*, **1**, pp. 17-22.
- Machado, M. J. C. (1988). O quimismo das águas sulfúreas portuguesas. *Estudos Notas e Trabalhos, D.G.G.M.*, **30**, p. 37-49.
- Machel, H.G., Krouse, H.R. e Sassen, R. (1995). Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl Geochem.*, **10**, p. 373-389.

- Majoube, M. (1971). Fractionnement en oxygene-18 et en deuterium entre l'eau et sa Vapeur. *J. Chim. Phys.*, **197**, pp. 1423-1436.
- Marques, J.M., Espinha Marques, J., Carreira, P.M., Aires-Barros, L., Carvalho, J.M. e Borges, F. S. (2004). New approach on the hydrogeochemical signatures of Caldas do Moledo thermomineral system (N Portugal): implications for the hydrogeologic conceptual model elaboration. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe*, Coruna, **29**, p. 119 - 146.
- Mateu, F.T. (2006). La sulfuraria de Baños de Montemayor (Cáceres): características morfológicas y funcionales de la comunidad microbiana constituyente. *Anales de Hidrología Médica*, **1**, 61-78. Disponível em:
<http://revistas.ucm.es/med/18870813/articulos/ANHM0606110061A.PDF>
- Masaaki, T., Tsutomu S., Tatsuo M., *et al.* (2000). The Br/Cl weight ratio of hot spring waters at Iwo-sawa, Jigoku-dani and Gaki-dan areas. Thermal fluids from granitic provinces. *Rep Geol Surv Jpn*, **284**, p. 127-132.
- McCrea, J.M. (1950). On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, **18**, p. 849-857.
- Michard, G. (1990). Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chemical Geology*, **89**, p. 117-134.
- Michard, G., e Beaucaire, C., (1993). Les eaux thermales des granites de Galice (Espagne) : des eaux carbogazeuses aux eaux alcalines (Thermal waters from granites of Galicia (Spain) : from CO₂-rich to high – pH waters). *Chemical Geology*, **110**, p. 345-360.
- Michard, G. e Fouillac, C. (1976). Remarques sur le thermomètre Na-K-Ca. *Journ. Volcan. Geothermal Research*, **1**, pp. 297-307.
- Michard, G., Grimaud, D., D'Amore, F. e Fancelli, R. (1989). Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters in granitic areas. Example of hot springs from Piemonte (Italy). *Geothermics*, **18**, p. 729-741.
- Michard, G., Roekens, F. (1983). Modelling of the chemical composition of alkaline hot-waters. *Geothermics*, **12**, p. 161-169.
- Michard, G., Sanjuan, B., Criaud, A., Fouillac, C., Pentcheva, E.N., Petrov, P.S. e Alexieva, R. (1986). Equilibria and geothermometry in hot waters from granites of SW Bulgaria. *Geochem. J.*, **20**, p. 159-171.
- Mizutani, Y. (1972). Isotopic composition and underground temperature of the Otake geothermal water, Kyushu, Japan. *Geochem. J.*, **6**, p. 67-73.
- Mizutani, Y. e Rafter, T.A. (1969). Isotopic composition of sulphate in rainwater, Gracefield, New Zealand. *N.z. J. Sci.*, **12**, p. 69-80.

- Moitinho de Almeida, F., (1982). Novos dados geotermométricos sobre águas de Chaves e de S. Pedro do Sul. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 68(2), p. 179-190.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C. e Staverman, W.H. (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Sci. Letters*, **22**, p. 169-176.
- Morais, M.F. (1990). *As Termas de Sangemil: Um Estudo Hidrogeológico*. Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra, no âmbito das "Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica", para progressão na carreira docente universitária. Coimbra; 214 pp.
- Morais, M.F. (1993). As Termas de Sangemil: Parâmetros Ambientais. *Recursos Hídricos*, **14** (2/3), p. 55 - 59.
- Morais, M.F. (1996). Análise de isótopos estáveis de carbono e enxofre em águas : técnicas laboratoriais. In *Actas 3º Congresso da Água : a água em Portugal, por uma política de excelência*, Lisboa, III vol., p. 115-121.
- Morais, M.F. (1999). Composição Isotópica das Espécies com Enxofre (Oxidado e Reduzido) em Águas Minerais Sulfúreas da Região das Beiras (Resultados Preliminares). In: *Actas II Congresso Ibérico de Geoquímica/ XI Semana de Geoquímica*, Lisboa, p. 229-231.
- Morais, M.F. (2008). Trend analysis using nonparametric statistical techniques for detection and evaluation of spatial and temporal chemical changes at a hydrothermal exploitation (Felgueira Spa - Central Portugal). In: *Bruthans, J., Kovar, K., Hrkal, Z. (eds), Proceedings of the International Interdisciplinary Conference on Predictions for Hydrology, Ecology, and Water Resources Management*, Bruthans-Kovar-Hrkal (eds.), Praga, p. 179-182.
- Morais, M.F. (2010). Hydrochemical and isotopic interpretation of thermal waters from the Felgueira area (central Portugal). In: *Proceedings of the 13th International Symposium on Water-Rock Interaction WRI-13*, México, Birkle, P. e Torres-Alvarado (eds.). CRC Press, Taylor & Francis Group, London, p. 169-172.
- Morais, M.F e Silar, J. (1998). Interpretação Preliminar de Dados Isotópicos de Carbono em Águas Minerais da Região das Beiras. *Comunicações do 4º Congresso da Água*. Lisboa. Resumos das Comunicações do 4º Congresso da Água, p. 221. Resumo alargado editado em CD-ROM, 5 p.
- Moroco, J. (2003). *Análise estatística com utilização do SPSS*, Sílabo, Lisboa, 824 pp.
- Mosso, M.A., Sanchez, M.C. e Rosa, M.C. (2002). Microbiología del agua mineromedicinal de los Balnearios de Alhama de Granada. *Anal. Real Acad. Nac. Farm.* p. 67-76. Disponível em: <http://www.analesranf.com/index.php/aguas/article/view/328/347>
- Motamedi, M., Pedersen K. (1998). *Desulfovibrio aespoensis sp. nov.*, a mesophilic sulfate-reducing bacterium from deep groundwater at Aspo hard rock laboratory, Sweden. *International Journal of Systematic Bacteriology*, **48**, p. 311-315.

- Neiva, J.C. (1982). Geologia e águas mineromedicinais de Portugal. *Publ. Inst. Clim. Hidr. da Univ. Coimbra*, **25**, p. 65-76.
- Neves, L.J., Pereira, A. J., Godinho, M. M, e Matos Dias, J. M. (1996). A radioactividade das rochas como factor de risco ambiental no território continental português: uma síntese. *Actas 5ª Confer. Nacional da Qualidade do Ambiente*, pp. 641-649
- Nicholson, K. (1993). *Geothermal Fluids. Chemistry and exploration techniques*. Springer-Verlag, Berlin, London, New York, 263 pp.
- Nordstrom, D.K. (2002). Aqueous Redox Chemistry and the Behavior of Iron in Acid Mine Waters. *Proceedings of the Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration*, Dallas. U.S. Environmental Protection Agency, p.43-47.
- Nordstrom, D.K., Jenne, E.A. e Ball, J.W. (1979). Redox equilibria of iron in acid mine waters. In: Chemical modeling in aqueous systems, Jenne, E.A., (ed.), *American Chemical Society Symposium Series*, 93, p. 51-79.
- Nordstrom, D.K., Lindblom, S., Donahoe, R.J. e Barton, C.C. (1989). Fluid inclusion in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry. *Geochemica e Cosmochemica Acta*, **53**(2), p. 1741-1755.
- Ohmoto, H. e Rye, R.O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Barnes, H.L. (ed.), J. Wiley and Sons, p. 509-556.
- Paces, T. (1975). A systematic deviation from the Na-K-Ca geothermometer below 75 °C and above 10⁻⁴ atm. P_{CO2}. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, p. 541-544.
- Pagel, M. (1981). *Facteurs de distribution et de concentration de uranium et du thorium dans quelques granites de la Chaîne Hercynienne d'Europe*. Thèse Docteur en Sciences, Institut National Polytechnique de Lorraine, 554 pp.
- Panichi, C. e Gonfiantini, R. (1978). Environmental Isotope in Geothermal Studies. *Geothermics*, **6**, p. 143-161.
- Parkhurst, D.L. e Charlton, S.R. (2008). *NetpathXL - An Excel® interface to the program NETPATH*: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A26, 11 pp. Disponível em: http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/netpath/
- Pearson, F.J. Jr. e Hanshaw, B.B. (1970). Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. In: *Proceedings of Isotope Hydrology Conference*, International Atomic Energy Agency, Vienna. IAEA-SM-129/18, pp. 271-286.
- Pearson, F.J.Jr. e Rightmire, C.T. (1980). Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. I., Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.), Elsevier, p. 227-258.
- Pedersen, K. (1999). Evidence for a Hydrogen-driven, Intra-terrestrial Biosphere in Deep Granitic Rock Aquifers. Microbial Biosystems: New Frontiers. In: *Proceedings of the*

- 8th International Symposium on Microbial Ecology*. Bell, C.R., Brylinsky, M. e Johnson-Green, P. (eds.). Atlantic Canada Society for Microbial Ecology, Halifax, Canada. Disponível em : <http://plato.acadiau.ca/isme/Symposium11/pedersen.PDF>
- Pedersen, K. (2008). *Microbiology of Olkiluoto Groundwater*. Relatório Posiva, 162 pp. Disponível em: http://www.posiva.fi/files/448/Posiva_2008-02web.pdf
- Pedersen, K. (1997). Microbial life in deep granitic rock. *Episodes*, **20**(1), pp.7-9. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00325.x/full>.
- Pedersen, K. e Ekendahl, S. (1992). Incorporation of CO₂ and introduced organic compounds by bacterial populations in groundwater from the deep crystalline bedrock of the Stripa mine. *J. Gen. Microbiol.*, **138**, p. 369-376.
- Pereira, E. e Ferreira, N. (1985). Geologia regional e controlo estrutural das nascentes termais de S. Pedro do Sul. *Comum. Serv. Geol. Portugal*, **71**, 1, p. 17-25.
- Pierre, C. (1989). Sedimentation and diagenesis in restricted marine basins. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. III, Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.) Elsevier, pp. 257-315.
- Plummer, L.N. (1993). Stable isotope enrichment in paleowaters of the Southeast Atlantic coastal plain, United States. *Science*, **262**, p. 2016-2020.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C. e Parkhurst, D.L. (1994). *An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path – version 2*. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 94/4165, 132 p. Manual e programa disponível em : <http://www.mines.edu/research/igwmc/software/igwmcsoft/>
- Portugal Ferreira, M. (1996). Thermal and mineral waters: the case of Central Portugal. *Wetlands: A Multiapproach Perspective*, J. Cruz-Sanjulián and J. Bernavente (eds). Water Research Institute, University of Granada, Spain. pp. 211-225.
- Portugal Ferreira, M., Carvalho, J.M. e Mendonça, J.L. (1984). Águas minerais na Zona Centro-Ibérica (Sector de Portugal): Metodologia, Tipologias. In: *Congreso Español de Geología*, tomo IV, p. 317-330.
- Rafter, T.A. (1967). Oxygen isotopic composition of sulphates: part 1. *N.z. J. Sci.*, **10**, p. 493-510.
- Rees, C.E. (1973). A steady state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, p. 1141-62.
- Rees, C.E. e Holt, B.D. (1991). The isotopic analysis of sulphur and oxygen. In: *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*, SCOPE 4, Krouse H.R. e Grinenko V.A. (eds), John Wiley and Sons, Chichester, pp. 43-64.
- Ribeiro, A. e Almeida M., (1981). Geotermia de baixa entalpia em Portugal continental. *Geonovas*, **1**(2), p. 60-71.

- Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Almeida, F.M., Carvalho, D. e Monteiro, J.M. (1979). *Introduction à la géologie générale du Portugal*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 114 pp.
- Ribeiro, O. (1949). Le Portugal Central (livret-guide de l'excursion C). *In: XVI Congr. Inter. Géogr. Lisbonne*, 180 pp.
- Robinson, B.W. e Kusakabe, M. (1975). Quantitative preparation of sulfur dioxide, for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, **47**, p. 1179-1181.
- Robinson, R. (1973). Sulfur isotopic equilibrium during sulfur hydrolysis at high temperature. *Earth and Planetary Sci. Letters*, **18**, p. 443-450.
- Rosa Jorge, M.C. e Romeo, M.A. (2000). Diversidad microbiana de las aguas minerales termales. *In: Panorama actual de las Aguas Minerales y Minero-medicinales en España*, IGME. Disponível em: <http://aguas.igme.es/igme/publica/pdf/art3/diversidad.pdf>
- Rozanski, K. (1985). Deuterium and oxygen-18 in european groundwaters – links to atmospheric circulation in the past. *Chemical Geology*, **52**, p. 349-363.
- Rye, R.O., Back, W., Hanshaw, B.B., Rightmire, C.T. e Pearson, F.J. (1981). The origin and isotopic composition of dissolved sulphide in ground water from carbonate aquifers in Florida and Texas. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, **45**, p. 1941-1950.
- Rye R.O. e Ohmoto H., (1974). Sulphur and carbon isotopes in ore genesis. *Econ. Geology*, **69**, p. 910-925.
- Sakai, H. (1968). Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.*, **2**, p. 29-49.
- Sakai, H. (1977). Sulfate–water isotope thermometry applied to geothermal systems. *Geothermics*, **5**, p. 67–74.
- Savoie, S., Aranyossy, J. F., Beaucaire C. *et al.* (1998). Fluid inclusions in granites and their relationships with present-day groundwater chemistry. *European Journal of Mineralogy*, **10**(6), p. 1215-1226.
- Saxena, V.K. e Ahmed, S. (2001). Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environ. Geol.*, **40**, p. 1084-1087.
- Schermerhorn, L.J. (1980). *Notícia explicativa da carta geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 14-C, Castro Daire*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- SGP (1992). *Carta Geológica de Portugal. Escala 1/500000*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- SGP (1992). *Carta Geológica de Portugal, Escala 1/200000, Notícia Explicativa da Folha 1*, coordenação de E. Pereira, 83pp.

- SGP (2006). *Carta Geológica de Portugal, escala 1/200000, Notícia Explicativa da Folha 2*, coordenação de E. Pereira, 119pp.
- Silva, A.F. e Ribeiro M.L. (1991). *Notícia explicativa da carta geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 15-A, Vila Nova da Foz Côa*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- Silva, M.M.V. (1995). *Mineralogia, petrologia e geoquímica de encaves de rochas graníticas de algumas regiões portuguesas*. Tese de doutoramento em Geologia (Mineralogia, Petrologia e Geoquímica) apresentada à Fac. de Ciênc. e Tecnologia de Coimbra.
- Smejkal, V., Cook, F.D. e Krouse, H. R. (1971). Studies of sulfur and carbon isotope fractionation with microorganisms isolated from springs of Western Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, p. 787– 800.
- Soulé, J.C. (1990). Circulations profondes en milieu granitique: eaux sulfurées des Pyrénées. *Hydrogeologie*, **4**, p. 297-299.
- Stober, I. e Bucher, K. (1999), Origin of salinity of deep groundwater in crystalline rocks. *Terra Nova*, **11**, p. 181–185.
- Strebel, O., Böttcher, J e Fritz, P. (1990). Use of isotope fractionation of sulphate-sulphur and sulphate-oxygen to assess bacterial desulphurication in a sandy aquifer. *J. Hydrol.*, **121**, p. 155-172.
- Stumm, W. e Morgan, J. (1981). *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons. New York. 799 pp.
- Tardy, Y. (1971). Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of water from some European and African crystalline massifs. *Chemical Geology*, **7**, p. 253-271.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C. e Nordstrom, D.K. (1984). Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, p. 2669 -2678.
- Taylor, H.P. Jr. (1977). Water/rock interactions and the origin of H₂O in granitic batholiths. *J Geol Soc. Lond.*, **133**, p. 509-558.
- Teixeira, C., Carvalho, L.M., Barros, R.F., Martins, J.A., Haas, W.E.L., Pilar, L., Rocha, A.T. (1961). *Notícia Explicativa da carta geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 17-C, Santa Comba Dão*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 31 pp.
- Teixeira, C. e Gonçalves, F. (1980). *Introdução à geologia de Portugal*. INIC, Lisboa. 440 pp.
- Teixeira, C., Martins, J.A., Medeiros, A.C., Pilar, L., Mesquita, L.P., Ferro, M.N., Feunandes, A.P. e Rocha, A. (1963). *Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 18-C, Guarda*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa. 25 pp.

- Teixeira C., Santos J.P., Carvalho H.F., Fernandes, A.P. e Vairinho, M. (1974). *Notícia explicativa da carta geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 20-B, Covilhã*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- Teixeira, C., Santos, J.P., Teixeira, J.L. e Pereira, V. (1972). *Notícia explicativa da carta geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 14-D, Aguiar da Beira*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- Thode, H.G. (1991). Sulphur isotopes in nature and the environment: An overview. *In Stable Isotopes in the Assessment of Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*, Krouse, H.R. e Grinenko, V.A. (eds.). John Wiley and Sons Ltd., pp. 1-26.
- Toran, L. e Harris, R.F. (1989). Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, p. 2341-2348.
- Trudinger, P.A. e Chambers, L.A. (1973). Reversibility of bacterial sulphate reduction and its relevance to isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, p. 1775-1778.
- Trudinger, P.A., Chambers, L.A. e Smith, J.W. (1985). Low-temperature sulfate reduction: biological versus abiological. *Can. J. Earth Sciences*, **22**, p.1910-1918.
- Truesdell, A.H. e Fournier, R.O. (1977). Procedure for estimating the temperature of a hot-water component in a mixed water by using a plot of dissolved silica versus enthalpy. *J. Res. U.S. Geol. Survey*, **5**, p. 49-52.
- Truesdell, A.H. e Hulston, J.R. (1980). Isotopic evidence on environments of geothermal systems. *In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. I., Fritz, P. e Fontes, J.Ch. (eds.), Elsevier, p.179-226.
- Tudge, A.P. e Thode, H.G. (1950). Thermodynamic properties of isotopic compounds in sulphur. *Canadian Journal. Res.*, **B28**, p.567-78.
- Velho, J.L. (1989). *Hidrogeologia do anticlinal de Verride*. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para obtenção do grau de mestre em Geologia Económica e Aplicada, Lisboa, 163 p.
- Vogel, J. (1970). Carbon-14 dating of groundwater. *In: Isotope Hydrology, 1970, Proceedings Symposium of International Atomic Energy Agency and UNESCO*, Vienna, International Atomic Energy Agency STI/PUB/255, Paper N^o SM-129/15, p. 225-239.
- Vogel, J.C. (1993). Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. *In: Stable isotopes and plant carbon - water relations*. Ehleringer, Hall e Farquhar (eds.), Academic Press, San Diego-Boston, pp. 29-46.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M., e Mook, W.G. (1970). Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Phys.*, **230**, p. 225-38.
- White, D.E. (1974). Diverse origins of hydrothermal ore fluids. *Econ. Geol.*, **69**, p. 954-973.
- Wigley, T.M. (1975). Carbon-14 dating of ground water from closed and open systems. *Water Resources Research*, **11**, p. 324-328.

ANEXO I – Resultados da especiação e cálculos de equilíbrio para as águas minerais estudadas, com recurso ao programa WATEQ4F

Starting WATEQ4F run, Version 2.63 (May 26, 2004)
Date = 10/28/2011 Time = 21:07

S. Pedro do Sul, Sep-96

```

TEMP      = 65.500000
PH        = 8.840000
EH(0)    = 9.900000
DOC       = 0.000000
DOX       = 0.100000
CORALK    = 2
FLG       = PPM
DENS      = 1.000000
PRNT     = 3
PUNCH    = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos po2
EHOPT(8) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX    = 0
ITDS     = 0.000000
COND     = 930.000000
SIGMDO   = 0.000000
SIGMEH   = 0.000000
SIGMPH   = 0.000000
    
```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	3.00000000
Mg	1	0.02000000
Na	2	90.60000000
K	3	3.30000000
Cl	4	27.00000000
SO4	5	9.30000000
HCO3	6	121.40000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	3.50000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	72.00000000
NH4	38	0.37000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	17.70000000
NO3	84	0.19000000
Li	80	0.61000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	6.216100E-05	2.680378E-06	2.588522E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	1.355253E-20	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-6.899028E-07	-3.238410E-08	-1.024537E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	1.355253E-20	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-5.661233E-08	-2.316987E-09	-2.051265E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	-1.355253E-20	0.000000E+00	0.000000E+00

S. Pedro do Sul, Sep-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 1.58E-07
 Anal Cond = 930.0 Calc Cond = 371.8 Percent difference in input/calculated conductance = 85.751
 Anal EPMCAT = 4.2865 Anal EPMAN = 3.9835 Percent difference in input cation/anion balance = 7.3285
 Calc EPMCAT = 4.1858 Calc EPMAN = 4.5307 Percent difference in calc cation/anion balance = -7.9145
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00426
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00470

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	Sigma	S/S= Sigma	Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma		
9.900	0.000	9.900	0.000	0.119	0.000	-0.427	0.000	-0.229	0.000	0.103	0.000	0.512

pe	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma				
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	1.77	0.00	-6.36	0.00	-3.41	0.00	1.53	0.00	7.63

As5/As3 Sigma	Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000

pe	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma	Sigma
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00

T 65.50 pH 8.840 Effective Ionic Str 349.0 po2 Atm 0.00E+00 ppm O2 Atm 0.00E+00 pCO2 Atm 3.07E-04 ppm CO2 Atm 1.35E+01 log pCO2 -3.513 CO2 Tot 1.99E-03 Ncrb Alk 4.22E-04 aH2O 0.9998

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	3.000	2.170	7.488E-05	5.417E-05	72.34	3.969E-05	0.7327	4.401
30	CaCO3 aq	0	1.796	1.796E-05	1.796E-05	23.98	1.797E-05	1.0011	4.745
100	CaF	1	0.044	7.379E-07	7.379E-07	0.99	6.813E-07	0.9233	6.167
29	CaHCO3	1	0.126	1.251E-06	1.251E-06	1.67	1.155E-06	0.9233	5.937
81	CaHSO4	1	0.000000	1.368E-14	1.368E-14	0.00	1.263E-14	0.9233	13.899
28	CaOH	1	0.000282	4.935E-09	4.935E-09	0.01	4.556E-09	0.9233	8.341
31	CaSO4 aq	0	0.104	7.606E-07	7.606E-07	1.02	7.614E-07	1.0011	6.118
4	Cl	27.000	26.999	7.618E-04	7.618E-04	100.00	7.029E-04	0.9226	3.153
17	CO3	-2	6.970	1.162E-04	1.162E-04	5.84	8.519E-05	0.7332	4.070
6	HCO3	-1	121.400	1.110.351	1.809E-03	90.90	1.674E-03	0.9254	2.776
85	H2CO3 aq	0	0.298	4.810E-06	4.810E-06	0.24	4.814E-06	1.0010	5.317
61	F	-1	17.700	9.294E-04	9.294E-04	99.72	8.581E-04	0.9233	3.066
125	HF aq	0	0.000081	4.066E-09	4.066E-09	0.00	4.071E-09	1.0011	8.390
126	HF2	-1	0.000001	1.662E-11	1.662E-11	0.00	1.534E-11	0.9233	10.814

296	H2F2	aq	0	0.000000		9.008E-18	0.00	9.017E-18	1.0011	17.045
63	H		1	0.000002		1.554E-09	0.00	1.445E-09	0.9303	8.840
3	K		1	3.297	8.442E-05	8.435E-05	99.91	7.782E-05	0.9226	4.109
45	KSO4		-1	0.010		7.604E-08	0.09	7.021E-08	0.9233	7.154
80	Li		1	0.610	8.794E-05	8.791E-05	99.97	8.117E-05	0.9233	4.091
82	LiSO4		-1	0.002723		2.645E-08	0.03	2.442E-08	0.9233	7.612
1	Mg		2	0.020	8.229E-07	6.337E-07	77.00	4.659E-07	0.7353	6.332
20	MgCO3	aq	0	0.005941		7.049E-08	8.57	7.056E-08	1.0011	7.151
19	MgF		1	0.002363		5.458E-08	6.63	5.039E-08	0.9233	7.298
21	MgHCO3		1	0.001163		1.363E-08	1.66	1.259E-08	0.9233	7.900
18	MgOH		1	0.001310		3.171E-08	3.85	2.928E-08	0.9233	7.533
22	MgSO4	aq	0	0.002267		1.884E-08	2.29	1.886E-08	1.0011	7.725
2	Na		1	90.600	89.579	3.898E-03	98.88	3.602E-03	0.9240	2.443
41	NaCO3		-1		3.101	3.738E-05	0.95	3.451E-05	0.9233	4.462
297	NaF	aq	0	0.075		1.777E-06	0.05	1.779E-06	1.0011	5.750
42	NaHCO3aq		0	0.284		3.387E-06	0.09	3.391E-06	1.0011	5.470
43	NaSO4		-1	0.201		1.689E-06	0.04	1.560E-06	0.9233	5.807
37	NH3	aq	0	0.285		1.675E-05	81.65	1.677E-05	1.0011	4.775
38	NH4		1	0.068	2.052E-05	3.762E-06	18.33	3.473E-06	0.9233	5.459
91	NH4SO4		-1	0.000381		3.340E-09	0.02	3.083E-09	0.9233	8.511
84	NO3		-1	0.190	3.065E-06	3.065E-06	100.00	2.830E-06	0.9233	5.548
26	OH		-1	1.573		9.252E-05	0.00	8.543E-05	0.9233	4.068
67	S		-2	0.001182		3.688E-08	0.04	2.680E-08	0.7267	7.572
66	HS		-1	0.999		3.021E-05	29.40	2.789E-05	0.9233	4.555
13	H2S	aq	0	3.500000	0.005370	1.576E-07	0.15	1.578E-07	1.0011	6.802
263	S2		-2	0.000050		7.736E-10	0.00	5.711E-10	0.7382	9.243
264	S3		-2	0.001062		1.104E-08	0.03	8.224E-09	0.7448	8.085
265	S4		-2	3.450		2.691E-05	104.77	2.026E-05	0.7531	4.693
266	S5		-2	6.748		4.211E-05	204.94	3.204E-05	0.7608	4.494
267	S6		-2	0.635		3.304E-06	19.30	2.538E-06	0.7681	5.596
34	SiO2	tot	0	72.000	1.199E-03					
23	H4SiO4aq		0	86.403		8.993E-04	75.02	9.003E-04	1.0011	3.046
24	H3SiO4		-1	28.452		2.993E-04	24.97	2.763E-04	0.9233	3.559
25	H2SiO4		-2	0.013		1.429E-07	0.01	1.038E-07	0.7267	6.984
124	SiF6		-2	0.000000		1.228E-28	0.00	8.925E-29	0.7267	28.049
5	SO4		-2	9.300	9.685E-05	9.427E-05	97.34	6.892E-05	0.7310	4.162
62	HSO4		-1	0.000003		2.866E-11	0.00	2.646E-11	0.9233	10.577

S. Pedro do Sul, Sep-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	1.1111E-01	Ca/Cl	=	9.8284E-02
Ca/SO4	=	3.2258E-01	Ca/SO4	=	7.7314E-01
Mg/Cl	=	7.4074E-04	Mg/Cl	=	1.0802E-03
Mg/SO4	=	2.1505E-03	Mg/SO4	=	8.4972E-03
Na/Cl	=	3.3556E+00	Na/Cl	=	5.1747E+00
Na/SO4	=	9.7419E+00	Na/SO4	=	4.0706E+01
K /Cl	=	1.2222E-01	K /Cl	=	1.1082E-01
K /SO4	=	3.5484E-01	K /SO4	=	8.7173E-01
Li/Cl	=	2.2593E-02	Li/Cl	=	1.1543E-01
Li/SO4	=	6.5591E-02	Li/SO4	=	9.0803E-01
F /Cl	=	6.5556E-01	F /Cl	=	1.2233E+00
F /SO4	=	1.9032E+00	F /SO4	=	9.6233E+00
Ca/HCO3	=	2.4712E-02	Ca/HCO3	=	3.7621E-02
Mg/HCO3	=	1.6474E-04	Mg/HCO3	=	4.1347E-04
Na/HCO3	=	7.4629E-01	Na/HCO3	=	1.9807E+00
K /HCO3	=	2.7183E-02	K /HCO3	=	4.2418E-02
F /HCO3	=	1.4580E-01	F /HCO3	=	4.6826E-01
Ca/Mg	=	1.5000E+02	Ca/Mg	=	9.0988E+01
Na/K	=	2.7455E+01	Na/K	=	4.6696E+01
Na/Ca	=	3.0200E+01	Na/Ca	=	5.2650E+01

S. Pedro do Sul, Sep-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-3.817	-8.563		-4.746	
21 Aragonite	0.228	-8.471		-8.699	0.020
150 Artinite	-6.134	0.947		7.081	
19 Brucite	-3.116	11.348		14.464	
12 Calcite	0.346	-8.471		-8.817	0.020
97 Chalcedony	0.092	-3.045		-3.137	
20 Chrysotile	0.194	27.954		27.759	
29 Clinoenstite	-1.282	8.303		9.585	
99 Cristobalite	0.059	-3.045		-3.105	
28 Diopside	1.477	18.536		17.058	
11 Dolomite (d)	-1.360	-18.872		-17.512	
401 Dolomite (c)	-0.955	-18.872		-17.917	
340 Epsomite	-8.601	-10.494		-1.893	
62 Fluorite	-0.261	-10.534		-10.273	0.020
27 Forsterite	-4.397	19.651		24.048	
18 Gypsum	-3.888	-8.563		-4.675	0.020
64 Halite	-7.259	-5.597		1.662	
117 Huntite	-7.449	-39.675		-32.226	
38 Hydrmagnesit	-16.916	-30.257		-13.342	
98 Magadite	-0.622	-14.922		-14.300	
10 Magnesite	-1.832	-10.401		-8.570	
66 Mirabilite	-9.600	-9.049		0.550	
58 Nahcolite	-4.998	-5.220		-0.222	
60 Natron	-9.026	-8.957		0.069	
149 Nesquehonite	-4.273	-10.401		-6.128	
539 Portlandite	-6.804	13.279		20.083	
101 Quartz	0.410	-3.045		-3.455	
153 Septolite(d)	-5.100	13.560		18.660	
36 Septolite(c)	-1.262	13.560		14.822	
100 Silica gel	-0.417	-3.045		-2.629	
395 SiO2 (a)	-0.627	-3.045		-2.419	
402 Sulfur	-5.951	-20.285		-14.334	
37 Talc	4.527	21.863		17.336	2.000
65 Thenardite	-8.520	-9.049		-0.229	
61 Thermonatrit	-8.856	-8.957		-0.121	
31 Tremolite	10.850	58.934		48.084	
59 Trona	-11.804	-14.176		-2.373	

Alcafache, Sep-96

TEMP	=	50.400002
PH	=	8.480000
EH(O)	=	9.900000
DOC	=	0.000000
DOX	=	0.200000
CORALK	=	2

```

FLG      =          PPM
DENS     =          1.000000
PRNT     =          3
PUNCH    =          0
EHOPT(1) =          0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) =          0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) =          0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) =          0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) =          0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) =          5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) =          0 Use measured Eh to calculate atmos po2
EHOPT(8) =          5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) =          0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX    =          0
ITDS     =          0.000000
COND     =          800.000000
SIGMDO   =          0.000000
SIGMEH   =          0.000000
SIGMPH   =          0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	4.40000000
Mg	1	0.13000000
Na	2	100.00000000
K	3	2.30000000
Cl	4	34.40000000
SO4	5	4.20000000
HCO3	6	169.10000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	0.10000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	56.20000000
NH4	38	0.06000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	17.80000000
NO3	84	0.35000000
Li	80	0.85000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	3.368526E-05	1.441197E-06	3.285489E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-7.064237E-08	-3.660136E-09	-2.887331E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-3.783594E-09	-1.536832E-10	-2.713217E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	-4.235165E-22	0.000000E+00	0.000000E+00

Alcafeche, Sep-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
DOX = 0.2000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 2.75E-08
Anal Cond = 800.0 Calc Cond = 418.9 Percent difference in input/calculated conductance = 62.533
Anal EPMCAT = 4.7665 Anal EPMAN = 4.7913 Percent difference in input cation/anion balance = -0.5176
Calc EPMCAT = 4.7149 Calc EPMAN = 4.9092 Percent difference in calc cation/anion balance = -4.0378
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00493
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00502

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	0.193	0.000	-0.360	0.000
0.000							
100.00	0.00	100.00	0.00	3.00	0.00	-5.61	0.00
0.00							
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000
0.000							
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00
0.00							

T	pH	TDS ppm	Effective Tonic Str	po2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
50.40	8.480	389.9	0.00502	0.00E+00	0.00E+00	8.00E-04	3.52E+01	-3.097	2.77E-03	1.07E-04	0.9998
I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act			
0 Ca	4.400	3.768	1.098E-04	9.405E-05	85.64	6.897E-05	0.7332	4.161			
30 CaCO3 aq	0	1.131		1.130E-05	10.29	1.132E-05	1.0012	4.946			
100 CaF	1	0.057		9.684E-07	0.88	8.943E-07	0.9235	6.049			
29 CaHCO3	1	0.300		2.964E-06	2.70	2.738E-06	0.9235	5.563			
81 CaHSO4	1	0.000000		1.640E-14	0.00	1.515E-14	0.9235	13.820			
28 CaOH	1	0.000214		3.742E-09	0.00	3.456E-09	0.9235	8.461			
31 CaSO4 aq	0	0.072		5.298E-07	0.48	5.304E-07	1.0012	6.275			
4 Cl	-1	34.400	9.707E-04	9.707E-04	100.00	8.957E-04	0.9227	3.048			
17 CO3	-2	4.076		6.794E-05	2.45	4.985E-05	0.7338	4.302			
6 HCO3	-1	169.100	2.772E-03	2.656E-03	95.78	2.458E-03	0.9255	2.609			
85 H2CO3 aq	0	0.973		1.569E-05	0.57	1.571E-05	1.0011	4.804			
61 F	-1	17.737	9.373E-04	9.340E-04	99.65	8.625E-04	0.9235	3.064			
125 HF aq	0	0.000138		6.912E-09	0.00	6.920E-09	1.0012	8.160			
126 HF2	-1	0.000001		2.805E-11	0.00	2.590E-11	0.9235	10.587			
296 H2F2 aq	0	0.000000		4.776E-17	0.00	4.781E-17	1.0012	16.320			
63 H	1	0.000004		3.558E-09	0.00	3.311E-09	0.9306	8.480			
3 K	1	2.299	5.884E-05	5.882E-05	99.97	5.428E-05	0.9227	4.265			
45 KSO4	-1	0.002601		1.925E-08	0.03	1.778E-08	0.9235	7.750			
80 Li	1	0.850	1.225E-04	1.225E-04	99.99	1.132E-04	0.9235	3.946			
82 LiSO4	-1	0.001706		1.657E-08	0.01	1.530E-08	0.9235	7.815			
1 Mg	2	0.130	5.349E-06	4.591E-06	85.82	3.378E-06	0.7359	5.471			
20 MgCO3 aq	0	0.110		2.372E-07	4.43	2.374E-07	1.0012	6.624			
19 MgF	1	0.020		3.186E-07	5.96	2.942E-07	0.9235	6.531			
21 MgHCO3	1	0.014		1.250E-08	3.34	1.154E-07	0.9235	6.938			
18 MgOH	1	0.011		3.250E-08	0.62	3.066E-08	0.9235	7.513			
3 MgSO4 aq	0	0.001371		4.478E-08	0.84	4.483E-08	1.0012	7.348			
22 MgSO4 aq	0	0.005388		4.330E-03	99.51	4.033E-03	0.9242	2.398			
2 Na	1	99.503	4.351E-03	1.310E-05	0.30	1.210E-05	0.9235	4.917			
41 NaCO3	0	1.087		1.310E-05	0.05	1.198E-06	1.0012	5.702			
297 NaF aq	0	0.083		1.984E-06	0.05	1.986E-06	1.0012	5.257			
42 NaHCO3aq	0	0.464		5.524E-06	0.13	5.531E-06	1.0012	5.257			
43 NaSO4	-1	0.093		7.804E-07	0.02	7.207E-07	0.9235	6.142			
37 NH3 aq	0	0.026		1.504E-06	45.20	1.506E-06	1.0012	5.822			

38	NH4	1	0.060	0.033	3.327E-06	1.823E-06	54.78	1.683E-06	0.9235	5.774
91	NH4SO4	-1		0.000083		7.274E-10	0.02	6.717E-10	0.9235	9.173
84	NO3	-1	0.350	0.350	5.647E-06	5.647E-06	100.00	5.215E-06	0.9235	5.283
26	OH	-1		0.302		1.778E-05	0.00	1.642E-05	0.9235	4.785
67	S	-2		0.000014		4.276E-10	0.01	3.110E-10	0.7273	9.507
66	HS	-1		0.061		1.858E-06	63.29	1.716E-06	0.9235	5.766
13	H2S aq	0	0.100000	0.000934	2.935E-06	2.743E-08	0.93	2.746E-08	1.0012	7.561
263	S2	-2		0.000001		9.415E-12	0.00	6.957E-12	0.7389	11.158
264	S3	-2		0.000014		1.440E-10	0.01	1.074E-10	0.7456	9.969
265	S4	-2		0.047		3.683E-07	50.19	2.777E-07	0.7540	6.556
266	S5	-2		0.095		5.925E-07	100.93	4.514E-07	0.7618	6.345
267	S6	-2		0.017		8.859E-08	18.11	6.815E-08	0.7692	7.167
34	SiO2 tot	0	56.200		9.357E-04					
23	H4SiO4aq	0		81.526		8.486E-04	90.69	8.496E-04	1.0012	3.071
24	H3SiO4	-1		8.283		8.713E-05	9.31	8.046E-05	0.9235	4.094
25	H2SiO4	-2		0.000888		9.438E-09	0.00	6.864E-09	0.7273	8.163
124	SiF6	-2		0.000000		1.016E-26	0.00	7.388E-27	0.7273	26.131
5	SO4	-2	4.200	4.066	4.374E-05	4.235E-05	96.82	3.098E-05	0.7315	4.509
62	HSO4	-1		0.000002		1.978E-11	0.00	1.827E-11	0.9235	10.738

Alcafache, Sep-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/C1	=	1.2791E-01	Ca/C1	=	1.1314E-01
Ca/SO4	=	1.0476E+00	Ca/SO4	=	2.5109E+00
Mg/C1	=	3.7791E-03	Mg/C1	=	5.5108E-03
Mg/SO4	=	3.0952E-02	Mg/SO4	=	1.2230E-01
Na/C1	=	2.9070E+00	Na/C1	=	4.4829E+00
Na/SO4	=	2.3810E+01	Na/SO4	=	9.9487E+01
K /C1	=	6.6860E-02	K /C1	=	6.0621E-02
K /SO4	=	5.4762E-01	K /SO4	=	1.3453E+00
Li/C1	=	2.4709E-02	Li/C1	=	1.2625E-01
Li/SO4	=	2.0238E-01	Li/SO4	=	2.8017E+00
F /C1	=	5.1744E-01	F /C1	=	9.6560E-01
F /SO4	=	4.2381E+00	F /SO4	=	2.1429E+01
Ca/HCO3	=	2.6020E-02	Ca/HCO3	=	3.9613E-02
Mg/HCO3	=	7.6878E-04	Mg/HCO3	=	1.9294E-03
Na/HCO3	=	5.9137E-01	Na/HCO3	=	1.5695E+00
K /HCO3	=	1.3601E-02	K /HCO3	=	2.1225E-02
F /HCO3	=	1.0526E-01	F /HCO3	=	3.3807E-01
Ca/Mg	=	3.3846E+01	Ca/Mg	=	2.0531E+01
Na/K	=	4.3478E+01	Na/K	=	7.3950E+01
Na/Ca	=	2.2727E+01	Na/Ca	=	3.9622E+01

Alcafache, Sep-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-4.113	-8.670		-4.558	
21 Aragonite	0.076	-8.464		-8.540	0.020
150 Artinite	-6.231	1.715		7.946	
19 Brucite	-3.792	11.489		15.281	
12 Calcite	0.203	-8.464		-8.666	0.020
97 Chalcedony	0.209	-3.071		-3.280	
20 Chrysotile	-0.966	28.324		29.290	
29 Clinoenstite	-1.770	8.418		10.188	
99 Cristobalite	0.200	-3.071		-3.271	
28 Diopside	0.113	18.146		18.033	
11 Dolomite (d)	-1.059	-18.237		-17.178	
401 Dolomite (c)	-0.604	-18.237		-17.633	
340 Epsomite	-8.003	-9.981		-1.978	
62 Fluorite	0.075	-10.290		-10.365	0.020
27 Forsterite	-5.604	19.907		25.511	
18 Gypsum	-4.048	-8.670		-4.623	0.020
64 Halite	-7.080	-5.446		1.635	
117 Huntite	-6.334	-37.784		-31.450	
38 Hydrmagnesit	-15.838	-27.606		-11.768	
98 Magadilite	-1.113	-15.413		-14.300	
10 Magnesite	-1.390	-9.774		-8.384	
66 Mirabilite	-9.284	-9.305		-0.021	
58 Nahcolite	-4.673	-5.007		-0.334	
60 Natron	-8.694	-9.099		-0.405	
149 Nesquehonite	-3.820	-9.774		-5.954	
539 Portlandite	-8.218	12.798		21.016	
101 Quartz	0.565	-3.071		-3.636	
153 Septolite(d)	-4.895	13.765		18.660	
36 Septolite(c)	-1.379	13.765		15.144	
100 Silica gel	-0.308	-3.071		-2.763	
395 SiO2 (a)	-0.551	-3.071		-2.519	
402 Sulfur	-6.153	-20.725		-14.571	
37 Talc	3.451	-22.183		18.732	2.000
65 Thenardite	-9.093	-9.304		-0.212	
61 Thermonatrit	-9.062	-9.098		-0.036	
31 Tremolite	7.474	58.475		51.001	
59 Trona	-12.274	-14.105		-1.831	

Sangemi 1, Sep-96

TEMP	=	49.099998
PH	=	8.110000
EH(0)	=	9.900000
DOC	=	0.000000
DOX	=	0.100000
CORALK	=	2
FLG	=	PPM
DENS	=	1.000000
PRNT	=	3
PUNCH	=	0
EHOPT(1)	=	0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2)	=	0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3)	=	0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4)	=	0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5)	=	0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6)	=	5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7)	=	0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8)	=	5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9)	=	0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX	=	0
ITDS	=	0.000000
COND	=	900.000000
SIGMDO	=	0.000000
SIGMEH	=	0.000000

SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	5.10000000
Mg	1	0.12000000
Na	2	113.00000000
K	3	4.30000000
Cl	4	54.70000000
SO4	5	4.50000000
HCO3	6	174.60000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	3.70000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	83.30000000
NH4	38	0.38000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	17.50000000
NO3	84	0.32000000
Li	80	1.51000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	2.251313E-05	1.769534E-06	3.615485E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-4.885573E-08	-5.067562E-09	-4.487622E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-1.134894E-09	-8.982643E-11	-1.396696E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	1.355253E-20	0.000000E+00	0.000000E+00

Sangemil, Sep-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 3.03E-06
 Anal Cond = 900.0 Calc Cond = 493.1 Percent difference in input/calculated conductance = 58.410
 Anal EPMCAT = 5.5308 Anal EPMAN = 5.4338 Percent difference in input cation/anion balance = 1.7689
 Calc EPMCAT = 5.4915 Calc EPMAN = 5.5858 Percent difference in calc cation/anion balance = -1.7040
 Effective Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00566
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00575

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	0.218	0.000	-0.344	0.000
0.000							

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
100.00	0.00	100.00	0.00	3.40	0.00	-5.38
0.00						

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
49.10	8.110	463.0	0.00575	0.00E+00	0.00E+00	1.91E-03	8.39E+01	-2.720	2.86E-03	1.50E-04	0.9998

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	5.100	4.648	1.273E-04	1.160E-04	91.14	8.353E-05	0.7199	4.078
30	CaCO3 aq	0	0.576	0	5.762E-06	4.53	5.769E-06	1.0013	5.239
100	CaF	0	0.066	0	1.123E-06	0.88	1.032E-06	0.9190	5.986
29	CaHCO3	0	0.376	0	3.722E-06	2.92	3.420E-06	0.9190	5.466
81	CaHSO4	0	0.000000	0	4.739E-14	0.00	4.356E-14	0.9190	13.361
28	CaOH	0	0.000111	0	1.943E-09	0.00	1.785E-09	0.9190	8.748
31	CaSO4 aq	0	0.090	0	6.647E-07	0.52	6.656E-07	1.0013	6.177
4	Cl	54.700	54.697	1.544E-03	1.544E-03	100.00	1.417E-03	0.9182	2.849
17	CO3	0	1.818	0	3.032E-03	1.06	2.184E-03	0.7204	4.661
6	HCO3	174.600	169.048	2.863E-03	2.772E-03	96.83	2.554E-03	0.9213	2.593
85	H2CO3 aq	0	2.372	0	3.826E-05	1.34	3.831E-05	1.0013	4.417
61	F	17.500	17.430	9.216E-04	9.179E-04	99.61	8.436E-04	0.9190	3.074
125	HF aq	0	0.000309	0	1.545E-08	0.00	1.547E-08	1.0013	7.871
126	HF2	0	0.000002	0	6.143E-11	0.00	5.645E-11	0.9190	10.248
296	H2F2 aq	0	0.000000	0	2.510E-16	0.00	2.514E-16	1.0013	15.600
63	H	0	0.000008	0	8.375E-09	0.00	7.762E-09	0.9269	6.074
3	K	4.300	4.298	1.100E-04	1.100E-04	99.97	1.030E-04	0.9182	3.916
45	KSO4	0	0.004991	0	3.695E-08	0.03	3.396E-08	0.9190	7.469
80	Li	1.510	1.510	2.177E-04	2.177E-04	99.99	2.001E-04	0.9190	3.699
82	LiSO4	0	0.003172	0	3.081E-08	0.01	2.832E-08	0.9190	7.548
1	Mg	0.120	0.106	4.938E-06	4.379E-06	88.69	3.166E-06	0.7229	5.500
20	MgCO3 aq	0	0.008042	0	9.543E-08	1.93	9.555E-08	1.0013	7.020
19	MgF	0	0.012	0	2.876E-07	1.82	2.643E-07	0.9190	6.578
21	MgHCO3	0	0.010	0	1.299E-07	2.45	1.111E-07	0.9190	6.954
18	MgOH	0	0.000498	0	1.206E-08	0.24	1.109E-08	0.9190	7.955
22	MgSO4 aq	0	0.005135	0	4.268E-08	0.86	4.274E-08	1.0013	7.369
2	Na	113.000	112.633	4.918E-03	4.902E-03	99.68	4.509E-03	0.9198	2.346
41	NaCO3	0	0.510	0	6.143E-06	0.12	5.646E-06	0.9190	5.248
297	NaF aq	0	0.092	0	2.186E-06	0.04	2.189E-06	1.0013	5.660
42	NaHCO3aq	0	0.543	0	6.466E-06	0.13	6.475E-06	1.0013	5.189
43	NaSO4	0	0.109	0	9.184E-07	0.02	8.440E-07	0.9190	6.074
37	NH3 aq	0	0.088	0	5.156E-06	24.46	5.163E-06	1.0013	5.287
38	NH4	0.380	0.287	2.108E-05	1.591E-05	75.50	1.462E-05	0.9190	4.835
91	NH4SO4	0	0.000758	0	6.648E-09	0.03	6.109E-09	0.9190	8.214
84	NO3	0.320	0.320	5.163E-06	5.163E-06	100.00	4.745E-06	0.9190	5.324
26	OH	0	0.120	0	7.058E-06	0.00	6.487E-06	0.9190	5.188
67	S	0	0.000254	0	7.922E-09	0.01	5.651E-09	0.7133	8.248
66	HS	0	2.837	0	8.581E-05	79.00	7.886E-05	0.9190	4.103
13	H2S aq	3.700	0.103	1.086E-04	3.023E-06	2.78	3.027E-06	1.0013	5.519
263	S2	0	0.000011	0	1.749E-10	0.00	1.270E-10	0.7261	9.896
264	S3	0	0.000259	0	2.689E-09	0.01	1.972E-09	0.7334	8.705
265	S4	0	0.884	0	6.899E-09	25.41	5.124E-06	0.7427	5.290
266	S5	0	1.781	0	1.111E-05	51.16	8.350E-06	0.7513	5.078
267	S6	0	0.338	0	1.760E-06	9.72	1.336E-06	0.7593	5.874
34	SiO2 tot	83.300		1.387E-03					
23	H4SiO4aq	0	127.802	0	1.330E-03	95.91	1.332E-03	1.0013	2.875
24	H3SiO4	0	5.386	0	5.666E-05	4.08	5.207E-05	0.9190	4.283
25	H2SiO4	0	0.000235	0	2.499E-09	0.00	1.780E-09	0.7133	8.750
124	SiF6	0	0.000000	0	4.753E-25	0.00	3.392E-25	0.7133	24.470
5	SO4	4.500	4.337	4.687E-05	4.517E-05	96.37	3.243E-05	0.7180	4.489

62 HSO4 -1 0.000005 4.719E-11 0.00 4.337E-11 0.9190 10.363

Sangemil, Sep-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/C1 = 9.3236E-02	Ca/C1 = 8.2472E-02
Ca/SO4 = 1.1333E+00	Ca/SO4 = 2.7163E+00
Mg/C1 = 2.1938E-03	Mg/C1 = 3.1991E-03
Mg/SO4 = 2.6667E-02	Mg/SO4 = 1.0537E-01
Na/C1 = 2.0658E+00	Na/C1 = 3.1857E+00
Na/SO4 = 2.5111E+01	Na/SO4 = 1.0493E+02
K /C1 = 7.8611E-02	K /C1 = 7.1275E-02
K /SO4 = 9.5556E-01	K /SO4 = 2.3475E+00
Li/C1 = 2.7605E-02	Li/C1 = 1.4104E-01
Li/SO4 = 3.3556E-01	Li/SO4 = 4.6453E+00
F /C1 = 3.1993E-01	F /C1 = 5.9702E-01
F /SO4 = 3.8889E+00	F /SO4 = 1.9663E+01
Ca/HCO3= 2.9210E-02	Ca/HCO3= 4.4468E-02
Mg/HCO3= 6.8729E-04	Mg/HCO3= 1.7249E-03
Na/HCO3= 6.4719E-01	Na/HCO3= 1.7177E+00
K /HCO3= 2.4628E-02	K /HCO3= 3.8431E-02
F /HCO3= 1.0023E-01	F /HCO3= 3.2191E-01
Ca/Mg = 4.2500E+01	Ca/Mg = 2.5780E+01
Na/K = 2.6279E+01	Na/K = 4.4697E+01
Na/Ca = 2.2157E+01	Na/Ca = 3.8628E+01

Sangemil, Sep-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-4.024	-8.567		-4.544	
21 Aragonite	-0.212	-8.739		-8.527	0.020
150 Artinite	-7.465	0.560		8.024	
19 Brucite	-4.634	10.720		15.354	
12 Calcite	-0.084	-8.739		-8.655	0.020
97 Chalcedony	0.417	-2.875		-3.292	
20 Chrysotile	-3.018	26.410		29.428	
29 Clinoenstone	-2.398	7.845		10.243	
99 Cristobalite	0.410	-2.875		-3.286	
28 Diopside	-1.009	17.112		18.121	
11 Dolomite (d)	-1.751	-18.899		-17.148	
401 Dolomite (C)	-1.292	-18.899		-17.607	
340 Epsomite	-8.004	-9.989		-1.985	
62 Fluorite	0.149	-10.226		-10.375	0.020
27 Forsterite	-7.078	18.566		25.643	
18 Gypsum	-3.948	-8.567		-4.619	0.020
64 Halite	-6.827	-5.195		1.632	
117 Huntite	-7.840	-39.220		-31.380	
38 Hydrmagnesit	-18.295	-29.921		-11.626	
98 Magadilite	-0.063	-14.363		-14.300	
10 Magnesite	-1.793	-10.160		-8.367	
66 Mirabilite	-9.109	-9.182		-0.073	
58 Nahcolite	-4.595	-4.939		-0.344	
60 Natron	-8.906	-9.354		-0.448	
149 Nesquehonite	-4.222	-10.161		-5.938	
539 Portlandite	-8.959	12.142		21.101	
101 Quartz	0.777	-2.875		-3.652	
153 Septiolite(d)	-5.845	12.815		18.660	
36 Septiolite(c)	-2.359	12.815		15.173	
100 Silica gel	-0.101	-2.875		-2.775	
395 SiO2 (a)	-0.347	-2.875		-2.528	
402 Sulfur	-4.408	-19.001		-14.593	
37 Talc	1.802	20.660		18.858	2.000
65 Thenardite	-8.971	-9.181		-0.210	
61 Thermonatrit	-9.324	-9.353		-0.029	
31 Tremolite	3.618	54.883		51.265	
59 Trona	-12.510	-14.292		-1.782	

Manteigas, Aug-96

TEMP = 46.200001
 PH = 9.340000
 EH(0) = 9.900000
 DOC = 0.000000
 DOX = 0.100000
 CORALK = 2
 FLG = PPM
 DENS = 1.000000
 PRNT = 3
 PUNCH = 0
 EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
 EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
 EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
 EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
 EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
 EHOPT(6) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
 EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
 EHOPT(8) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
 EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
 EMPOX = 0
 ITDS = 0.000000
 COND = 315.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	2.00000000
Mg	1	0.02000000
Na	2	52.50000000
K	3	0.90000000
C1	4	8.40000000
SO4	5	17.50000000
HCO3	6	54.90000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	1.60000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	50.80000000
NH4	38	0.09000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000

Al : 50 : 0.0000000
 F : 61 : 10.8000000
 NO3 : 84 : 0.1200000
 Li : 80 : 0.1700000

ITER S1-AnalC03 S2-AnalS04 S3-AnalF S4-AnalP04 S5-AnalCL S6-AnalH2S S7-AnalFULV S8-AnalHUM
 1 2.239788E-05 3.042613E-06 9.350669E-07 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
 2 -4.047723E-07 -5.704758E-08 -7.260271E-09 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
 3 -2.369040E-08 -2.808430E-09 -6.311939E-10 0.000000E+00 0.000000E+00 -6.776264E-21 0.000000E+00 0.000000E+00

Manteigas, Aug-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from S04 and pe = 2.44E-08
 Anal Cond = 315.0 Calc Cond = 218.2 Percent difference in input/calculated conductance = 36.324
 Anal EPMCAT = 2.4381 Anal EPMAN = 2.1696 Percent difference in input cation/anion balance = 11.6525
 Calc EPMCAT = 2.3983 Calc EPMAN = 2.6995 Percent difference in calc cation/anion balance = -11.8142
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00249
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00293

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	Sigma	NO3/NO2 Sigma	Sigma	NO3/NH4 Sigma	Sigma	S04/S= Sigma	Sigma	S/S= Sigma	Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	Sigma	H2O/O2 Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.134	0.000	-0.413	0.000	-0.211	0.000	0.065	0.000	0.534
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	2.12	0.00	-6.52	0.00	-3.32	0.00	1.03	0.00	8.43

As5/As3 Sigma	Sigma	As3/As Sigma	Sigma	Se6/Se4 Sigma	Sigma	Se4/Se Sigma	Sigma	Se/Se= Sigma	Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	po2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	ah2O
46.20	9.340	199.8	0.00293	0.00E+00	0.00E+00	2.96E-05	1.30E+00	-4.529	9.00E-04	4.44E-04	0.9999

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act	
0	Ca	2.000	1.576	4.991E-05	3.933E-05	78.80	3.089E-05	0.7855	4.510	
30	CaCO3 aq	0	0.893		8.921E-06	17.87	8.927E-06	1.0007	5.049	
100	CaF	1	0.014		2.423E-07	0.49	2.279E-07	0.9402	6.642	
29	CaHCO3	1	0.037		3.660E-07	0.73	3.441E-07	0.9402	6.463	
81	CaHSO4	1	0.000000		4.066E-15	0.00	3.823E-15	0.9402	14.418	
28	CaOH	1	0.000681		1.193E-08	0.02	1.122E-08	0.9402	7.950	
31	CaSO4 aq	0	0.142		1.042E-06	2.09	1.043E-06	1.0007	5.982	
4	Cl	-1	8.400	2.370E-04	2.370E-04	100.00	2.227E-04	0.9398	3.652	
17	CO3	-2	7.617		1.270E-04	14.11	9.978E-05	0.7859	4.001	
6	HCO3	-1	54.900	45.794	8.999E-04	7.507E-04	83.42	7.068E-04	0.9415	3.151
85	H2CO3 aq	0	0.039		6.268E-07	0.07	6.272E-07	1.0007	6.203	
61	F	-1	10.800	10.782	5.686E-04	5.677E-04	99.84	5.337E-04	0.9402	3.273
125	HF aq	0	0.000011		5.441E-10	0.00	5.445E-10	1.0007	9.264	
126	HF2	-1	0.000000		1.327E-12	0.00	1.248E-12	0.9402	11.904	
296	H2F2 aq	0	0.000000		3.486E-19	0.00	3.489E-19	1.0007	18.457	
63	H	1	0.000000		4.838E-10	0.00	4.571E-10	0.9447	9.347	
3	K	1	0.900	0.899	2.302E-05	2.299E-05	99.86	2.161E-05	0.9398	4.665
45	KSO4	-1	0.004335		3.208E-08	0.14	3.016E-08	0.9402	7.521	
80	Li	1	0.170	2.450E-05	2.449E-05	99.94	2.303E-05	0.9402	4.638	
82	LiSO4	-1	0.001548		1.503E-08	0.06	1.414E-08	0.9402	7.850	
1	Mg	2	0.020	0.016	8.228E-07	6.652E-07	80.85	5.237E-07	0.7873	6.281
20	MgCO3 aq	0	0.005819		6.902E-08	8.39	6.907E-08	1.0007	7.161	
19	MgF	1	0.001217		2.811E-08	3.42	2.643E-08	0.9402	7.578	
21	MgHCO3	1	0.000450		5.280E-09	0.64	4.964E-09	0.9402	8.304	
18	MgOH	1	0.001092		2.642E-08	3.21	2.485E-08	0.9402	7.605	
22	MgSO4 aq	0	0.003457		2.873E-08	3.49	2.875E-08	1.0007	7.541	
41	Na	1	52.500	52.159	2.284E-03	2.269E-03	99.35	2.135E-03	0.9402	2.671
297	NaF aq	0	0.950	0.950	1.145E-05	0.50	1.076E-05	0.9402	4.968	
42	NaHCO3aq	0	0.028	0.028	6.532E-07	0.03	6.536E-07	1.0007	6.183	
43	NaSO4	-1	0.071	0.071	8.479E-07	0.04	8.485E-07	1.0007	6.071	
37	NH3 aq	0	0.070	0.070	1.814E-06	0.08	1.706E-06	0.9402	5.768	
38	NH4	1	0.090	0.070	4.117E-07	82.51	4.120E-07	1.0007	5.385	
91	NH4SO4	-1	0.000180	4.990E-06	8.714E-07	17.46	8.193E-07	0.9402	6.087	
84	NO3	-1	0.120	0.00180	1.579E-09	0.03	1.484E-09	0.9402	8.828	
6	OH	-1	1.674	1.936E-06	1.936E-06	100.00	1.820E-06	0.9402	5.740	
67	S	-2	0.000431		9.844E-05	0.00	9.256E-05	0.9402	4.034	
66	HS	-2	0.360	0.000431	1.343E-08	0.03	1.050E-08	0.7816	7.979	
19	H2S aq	0	1.600000	0.360	1.089E-05	23.20	1.024E-05	0.9402	4.990	
263	S2	-2	0.000831	4.696E-05	2.440E-08	0.05	2.442E-08	1.0007	7.612	
264	S3	-2	0.000019		2.440E-08	0.05	2.442E-08	1.0007	7.612	
265	S4	-2	0.000455		3.019E-10	0.00	2.383E-10	0.7893	9.623	
266	S5	-2	1.580		4.729E-09	0.03	3.753E-09	0.7937	8.426	
267	S6	-2	3.215		1.232E-05	104.96	9.849E-06	0.7993	5.007	
34	S102 tot	0	0.700	3.215	2.006E-05	213.60	1.614E-05	0.8046	4.792	
23	H4SiO4aq	0	50.800	0.700	3.640E-06	46.51	2.947E-06	0.8096	5.531	
24	H3SiO4	-1	49.088	8.456E-04	5.108E-04	60.41	5.112E-04	1.0007	3.291	
25	H2SiO4	-2	31.816		3.346E-04	39.57	3.146E-04	0.9402	3.502	
124	SiF6	-2	0.019		2.025E-07	0.02	1.583E-07	0.7816	6.801	
5	SO4	-2	0.000000		1.616E-31	0.00	1.263E-31	0.7816	30.898	
62	HSO4	-1	17.500	17.218	1.793E-04	98.39	1.406E-04	0.7844	3.852	
			0.000001		1.095E-11	0.00	1.029E-11	0.9402	10.987	

Manteigas, Aug-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl = 2.3810E-01	Ca/Cl = 2.1061E-01
Ca/SO4 = 1.1429E-01	Ca/SO4 = 2.7390E-01
Mg/Cl = 2.3810E-03	Mg/Cl = 3.4720E-03
Mg/SO4 = 1.1429E-03	Mg/SO4 = 4.5157E-03
Na/Cl = 6.0000E+00	Na/Cl = 9.6382E+00
Na/SO4 = 3.0000E+00	Na/SO4 = 1.2535E+01
K /Cl = 1.0714E-01	K /Cl = 9.7144E-02
K /SO4 = 5.1429E-02	K /SO4 = 1.2634E-01
Li/Cl = 2.0238E-02	Li/Cl = 1.0340E-01
Li/SO4 = 9.7143E-03	Li/SO4 = 1.3448E-01
F /Cl = 1.2857E+00	F /Cl = 2.3993E+00
F /SO4 = 6.1714E-01	F /SO4 = 3.1205E+00

Ca/HCO3=	3.6430E-02	Ca/HCO3=	5.5460E-02
Mg/HCO3=	3.6430E-04	Mg/HCO3=	9.1430E-04
Na/HCO3=	9.5628E-01	Na/HCO3=	2.5381E+00
K /HCO3=	1.6393E-02	K /HCO3=	2.5581E-02
F /HCO3=	1.9672E-01	F /HCO3=	6.3181E-01
Ca/Mg =	1.0000E+02	Ca/Mg =	6.0659E+01
Na/K =	5.8333E+01	Na/K =	9.9216E+01
Na/Ca =	2.6250E+01	Na/Ca =	4.5764E+01

Manteigas, Aug-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-3.848	-8.362		-4.514	
21 Aragonite	-0.011	-8.511		-8.500	0.020
150 Artinite	-6.084	2.117		8.201	
19 Brucite	-3.122	12.399		15.521	
12 Calcite	0.119	-8.511		-8.630	0.020
97 Chalcedony	0.030	-3.291		-3.321	
20 Chrysotile	0.874	30.614		29.740	
29 Clinoenstite	-1.259	9.108		10.366	
99 Cristobalite	0.028	-3.291		-3.319	
28 Diopside	1.666	19.986		18.320	
11 Dolomite (d)	-1.713	-18.793		-17.080	
401 Dolomite (C)	-1.244	-18.793		-17.549	
340 Epsomite	-8.130	-10.133		-2.003	
62 Fluorite	-0.659	-11.055		-10.396	0.020
27 Forsterite	-4.436	21.507		25.942	
18 Gypsum	-3.751	-8.362		-4.611	0.020
64 Halite	-7.950	-6.323		1.627	
117 Huntite	-8.135	-39.357		-31.221	
38 Hydrmagnesit	-17.424	-28.729		-11.304	
98 Magadite	-2.070	-16.370		-14.300	
10 Magnesite	-1.953	-10.282		-8.329	
66 Mirabilite	-9.003	-9.194		-0.190	
58 Nahcolite	-5.454	-5.821		-0.367	
60 Natron	-8.798	-9.343		-0.545	
149 Nesquehonite	-4.379	-10.282		-5.903	
539 Portlandite	-7.122	14.170		21.292	
101 Quartz	0.397	-3.291		-3.689	
153 Septolite(d)	-3.736	14.924		18.660	
36 Septolite(C)	-0.315	14.924		15.239	
100 Silica gel	-0.489	-3.291		-2.802	
395 SiO2 (a)	-0.742	-3.291		-2.549	
402 Sulfur	-6.382	-21.024		-14.642	
37 Talc	4.888	24.032		19.144	2.000
65 Thenardite	-8.986	-9.193		-0.207	
61 Thermonatrit	-9.331	-9.342		-0.011	
31 Tremolite	12.143	64.004		51.861	
59 Trona	-13.493	-15.164		-1.671	

Carvalho, Oct-96

```

TEMP = 42.400002
PH = 9.070000
EH(0) = 9.900000
DOC = 0.000000
DOX = 0.500000
CORALK = 2
FLG = PPM
DENS = 1.000000
PRNT = 3
PUNCH = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX = 0
ITDS = 0.000000
COND = 630.000000
SIGMDO = 0.000000
SIGMEH = 0.000000
SIGMPH = 0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	1.80000000
Mg	1	0.01000000
Na	2	91.70000000
K	3	2.40000000
Cl	4	27.00000000
SO4	5	5.40000000
HCO3	6	104.30000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	3.60000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	77.00000000
NH4	38	0.20000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	20.80000000
NO3	84	0.48000000
Li	80	0.36000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	2.925160E-05	1.249241E-06	2.575769E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-4.282237E-07	-1.934065E-08	-1.866512E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-1.745132E-08	-6.219603E-10	-8.885223E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

Carvalho, Oct-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.5000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 630.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 1.83E-07
 Anal Cond = 630.0 Calc Cond = 342.7 Percent difference in input/calculated conductance = 59.075
 Anal EPMCAT = 4.2051 Anal EPMAN = 3.7279 Percent difference in input cation/anion balance = 12.0313
 Calc EPMCAT = 4.1578 Calc EPMAN = 4.3331 Percent difference in calc cation/anion balance = -4.1284

Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00405
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00454

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	S04/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma						
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.165	0.000	-0.394	0.000	-0.216	0.000	0.092	0.000	0.573
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	2.64	0.00	-6.29	0.00	-3.45	0.00	1.48	0.00	9.15

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
42.40	9.070	335.1	0.00454	0.00E+00	0.00E+00	1.05E-04	4.61E+00	-3.979	1.71E-03	3.96E-04	0.9998

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Mola	Calc Mola	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act	
0	Ca	1.800	1.456	4.493E-05	3.634E-05	80.88	2.714E-05	0.7468	4.566	
30	CaCO3 aq	0	0.731		7.302E-06	16.25	7.310E-06	1.0010	5.136	
100	CaF	1	0.022		3.789E-07	0.84	3.516E-07	0.9279	6.454	
29	CaHCO3	1	0.065		6.432E-07	1.43	5.968E-07	0.9279	6.224	
81	CaHSO4	1	0.000000		1.788E-15	0.00	1.659E-15	0.9279	14.780	
28	CaOH	1	0.000325		5.701E-09	0.01	5.290E-09	0.9279	8.277	
31	CaSO4 aq	0	0.035		2.586E-07	0.58	2.589E-07	1.0010	6.587	
4	Cl	-1	27.000	7.618E-04	7.618E-04	100.00	7.064E-04	0.9272	3.151	
17	CO3	-2	8.351	1.710E-03	1.392E-04	8.14	1.040E-04	0.7473	3.983	
6	HCO3	-1	104.300	93.915	1.540E-03	90.05	1.432E-03	0.9298	2.844	
85	H2CO3 aq	0	0.148	1.095E-03	2.390E-06	0.14	2.392E-06	1.0010	5.621	
61	F	-1	20.800	20.750	1.093E-03	99.77	1.014E-03	0.9279	2.994	
125	HF aq	0	0.000036		1.788E-09	0.00	1.790E-09	1.0010	8.747	
126	HF2	-1	0.000000		8.286E-12	0.00	7.689E-12	0.9279	11.114	
296	H2F2 aq	0	0.000000		4.360E-18	0.00	4.365E-18	1.0010	17.360	
63	H	1	0.000001		9.110E-10	0.00	8.511E-10	0.9343	9.070	
3	K	1	2.400	2.399	6.140E-05	6.137E-05	5.691E-05	0.9272	4.245	
45	KSO4	-1	0.003181		2.355E-08	0.04	2.185E-08	0.9279	7.661	
80	Li	1	0.360	0.360	5.190E-05	5.189E-05	4.815E-05	0.9279	4.317	
82	LiSO4	-1	0.000956		9.289E-09	0.02	8.619E-09	0.9279	8.065	
1	Mg	2	0.010000	0.008256	4.115E-07	3.397E-07	82.57	2.545E-07	0.7493	6.594
20	MgCO3 aq	0	0.002780		3.298E-08	8.02	3.301E-08	1.0010	7.481	
19	MgF	1	0.001072		2.475E-08	6.02	2.297E-08	0.9279	7.639	
21	MgHCO3	1	0.000436		5.110E-09	1.24	4.742E-09	0.9279	8.324	
18	MgOH	1	0.000213		5.163E-09	1.25	4.791E-09	0.9279	8.320	
22	MgSO4 aq	0	0.000449		3.733E-09	0.91	3.737E-09	1.0010	8.427	
2	Na	1	91.700	91.152	3.990E-03	3.966E-03	99.41	3.683E-03	0.9285	2.434
41	NaCO3	-1	1.462	1.462	1.762E-05	0.44	1.635E-05	0.9279	4.787	
297	NaF aq	0	0.090	0.090	2.147E-06	0.05	2.149E-06	1.0010	5.668	
42	NaHCO3aq	0	0.249	0.249	2.962E-06	0.07	2.965E-06	1.0010	5.528	
43	NaSO4	-1	0.108	0.108	9.054E-07	0.02	8.401E-07	0.9279	6.076	
37	NH3 aq	0	0.125	0.125	7.366E-06	66.41	7.373E-06	1.0010	5.132	
38	NH4	1	0.200	0.067	1.109E-05	3.723E-06	33.57	3.455E-06	0.9279	5.462
91	NH4SO4	-1	0.000224		1.967E-09	0.02	1.825E-09	0.9279	8.739	
84	NO3	-1	0.480	0.480	7.744E-06	7.744E-06	100.00	7.186E-06	0.9279	5.144
26	OH	-1	0.719	0.719	4.230E-05	0.00	3.925E-05	0.9279	4.406	
67	S	-2	0.000724		2.260E-08	0.02	1.675E-08	0.7414	7.776	
66	HS	-1	1.364	1.364	4.126E-05	39.04	3.828E-05	0.9279	4.417	
13	H2S aq	0	3.600000	0.006240	1.057E-04	1.832E-07	0.17	1.834E-07	1.0010	6.737
263	S2	-2	0.000033		5.124E-10	0.00	3.853E-10	0.7519	9.414	
264	S3	-2	0.000785		8.159E-09	0.02	6.185E-09	0.7581	8.209	
265	S4	-2	2.753	2.753	2.148E-05	81.30	1.645E-05	0.7658	4.784	
266	S5	-2	5.630	5.630	3.513E-05	166.24	2.716E-05	0.7730	4.566	
267	S6	-2	1.459	1.459	7.586E-06	43.08	5.916E-06	0.7798	5.228	
34	SiO2 tot	0	77.000		1.282E-03					
24	H4SiO4aq	0		93.193		9.700E-04	75.66	9.710E-04	1.0010	3.013
23	H3SiO4	-1		29.652		3.119E-04	24.33	2.894E-04	0.9279	3.538
25	H2SiO4	-2		0.008159		8.674E-08	0.01	6.431E-08	0.7414	7.192
124	SiF6	-2		0.000000		2.490E-28	0.00	1.846E-28	0.7414	27.734
5	SO4	-2	5.400	5.284	5.623E-05	5.503E-05	97.86	4.101E-05	0.7452	4.387
62	HSO4	-1		0.000001		5.481E-12	0.00	5.086E-12	0.9279	11.294

Carvalho, Oct-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl = 6.6667E-02	Ca/Cl = 5.8970E-02
Ca/SO4 = 3.3333E-01	Ca/SO4 = 7.9892E-01
Mg/Cl = 3.7037E-04	Mg/Cl = 5.4009E-04
Mg/SO4 = 1.8519E-03	Mg/SO4 = 7.3170E-03
Na/Cl = 3.3963E+00	Na/Cl = 5.2375E+00
Na/SO4 = 1.6981E+01	Na/SO4 = 7.0956E+01
K /Cl = 8.8889E-02	K /Cl = 8.0594E-02
K /SO4 = 4.4444E-01	K /SO4 = 1.0919E+00
Li/Cl = 1.3333E-02	Li/Cl = 6.8123E-02
Li/SO4 = 6.6667E-02	Li/SO4 = 9.2291E-01
F /Cl = 7.7037E-01	F /Cl = 1.4376E+00
F /SO4 = 3.8519E+00	F /SO4 = 1.9476E+01
Ca/HCO3= 1.7258E-02	Ca/HCO3= 2.6273E-02
Mg/HCO3= 9.5877E-05	Mg/HCO3= 2.4063E-04
Na/HCO3= 8.7919E-01	Na/HCO3= 2.3335E+00
K /HCO3= 2.3011E-02	K /HCO3= 3.5907E-02
F /HCO3= 1.9942E-01	F /HCO3= 6.4049E-01
Ca/Mg = 1.8000E+02	Ca/Mg = 1.0919E+02
Na/K = 3.8208E+01	Na/K = 6.4986E+01
Na/Ca = 5.0944E+01	Na/Ca = 8.8816E+01

Carvalho, Oct-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-4.476	-8.954		-4.478	
21 Aragonite	-0.083	-8.549		-8.467	0.020
150 Artinite	-7.470	0.968		8.438	

19	Brucite	-4.199	11.546	15.745	
12	Calcite	0.049	-8.549	-8.598	0.020
97	Chalcedony	0.348	-3.013	-3.360	
20	Chrysotile	-1.546	28.612	30.158	
29	Clinoenstite	-1.999	8.533	10.532	
99	Cristobalite	0.352	-3.013	-3.365	
28	Diopside	0.507	19.094	18.587	
11	Dolomite (d)	-2.138	-19.126	-16.988	
401	Dolomite (c)	-1.655	-19.126	-17.471	
340	Epsomite	-8.956	-10.982	-2.026	
62	Fluorite	-0.127	-10.554	-10.427	0.020
27	Forsterite	-6.264	20.079	26.343	
18	Gypsum	-4.351	-8.954	-4.603	0.020
64	Halite	-7.204	-5.585	1.619	
117	Huntite	-9.271	-40.281	-31.009	
38	Hydromagnesit	-19.889	-30.763	-10.874	
98	Magadiite	-0.153	-14.453	-14.300	
10	Magnesite	-2.299	-10.577	-8.278	
66	Mirabilite	-8.909	-9.255	-0.347	
58	Nahcolite	-4.880	-5.278	-0.398	
60	Natron	-8.176	-8.851	-0.675	
149	Nesquehonite	-4.722	-10.577	-5.855	
539	Portlandite	-7.974	13.573	21.547	
101	Quartz	0.726	-3.013	-3.738	
153	Sepiolite(d)	-4.607	14.053	18.660	
36	Sepiolite(c)	-1.274	14.053	15.328	
100	Silica gel	-0.174	-3.013	-2.839	
395	SiO2 (a)	-0.436	-3.013	-2.577	
402	Sulfur	-5.657	-20.364	-14.707	
37	Talc	3.061	22.586	19.526	2.000
65	Thenardite	-9.053	-9.255	-0.202	
61	Thermonatrit	-8.862	-8.851	0.012	
31	Tremolite	8.115	60.774	52.660	
59	Trona	-12.606	-14.129	-1.523	

Unhais, Jun-96

```

TEMP      = 37.500000
PH         = 8.680000
EH(0)     = 9.900000
DOC       = 0.000000
DOX       = 0.100000
CORALK    = 2
FLG       = PPM
DENS      = 1.000000
PRNT      = 3
PUNCH     = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX     = 0
ITDS      = 0.000000
COND      = 349.000000
SIGMDO    = 0.000000
SIGMEH    = 0.000000
SIGMPH    = 0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	4.00000000
Mg	1	0.15000000
Na	2	70.30000000
K	3	1.80000000
Cl	4	27.30000000
SO4	5	6.40000000
HCO3	6	99.00000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	2.10000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	56.00000000
NH4	38	0.07000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	15.80000000
NO3	84	0.12000000
Li	80	0.83000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.488618E-05	1.762788E-06	2.236775E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-8.719273E-08	-1.159508E-08	-6.526512E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-2.436843E-09	-2.600776E-10	-2.370408E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

```

Unhais, Jun-96
DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 4.96E-07
Anal Cond = 349.0 Calc Cond = 297.5 Percent difference in input/calculated conductance = 15.924
Anal EPMCAT = 3.4403 Anal EPMAN = 3.3722 Percent difference in input cation/anion balance = 2.0009
Calc EPMCAT = 3.4129 Calc EPMAN = 3.5803 Percent difference in calc cation/anion balance = -4.7874
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00357
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00373

```

Input	Sigma	Fe3/Fe2	Sigma	NO3/NO2	Sigma	NO3/NH4	Sigma	SO4/S=	Sigma	S/S=	Sigma	Sato	H2O2/O2	Sigma	H2O/O2
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.205	0.000	-0.355	0.000	-0.199	0.000	0.104	0.000	0.600	
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	3.33	0.00	-5.76	0.00	-3.23	0.00	1.69	0.00	9.73	
As5/As3	Sigma	As3/As	Sigma	Se6/Se4	Sigma	Se4/Se	Sigma	Se/Se=	Sigma	U6/U4	Sigma			Sigma	

----- Eh -----
----- pe -----

		9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000
		100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00
		Effective											
T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2	pCO2 Atm	ppm CO2	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O		
37.50	8.680	283.9	0.00373	0.00E+00	0.00E+00	2.41E-04	1.06E+01	-3.618	1.62E-03	1.48E-04	0.9999		
I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act				
0	Ca	2	3.626	9.983E-05	9.049E-05	90.64	6.944E-05	0.7674	4.158				
30	CaCO3 aq	0	0.631	6.310E-06	6.320E-06	6.32	6.316E-06	1.0009	5.200				
100	CaF	1	0.039	6.637E-07	6.637E-07	0.66	6.203E-07	0.9345	6.207				
29	CaHCO3	1	0.161	1.592E-06	1.592E-06	1.59	1.488E-06	0.9345	5.827				
81	CaHSO4	1	0.000000	1.202E-14	1.202E-14	0.00	1.123E-14	0.9345	13.950				
28	CaOH	1	0.000337	5.901E-09	5.901E-09	0.01	5.515E-09	0.9345	8.258				
31	CaSO4 aq	0	0.105	7.702E-07	7.702E-07	0.77	7.709E-07	1.0009	6.113				
4	Cl	-1	27.300	27.299	7.703E-04	7.703E-04	100.00	7.194E-04	0.9340				
17	CO3	-2	3.148	3.148	5.248E-05	5.248E-05	3.23	4.029E-05	0.7678				
6	HCO3	-1	99.000	94.527	1.623E-03	1.550E-03	95.49	1.451E-03	0.9361				
85	H2CO3 aq	0	0.377	0.377	6.085E-06	6.085E-06	0.37	6.091E-06	1.0009				
61	F	-1	15.800	15.757	8.319E-04	8.297E-04	99.73	7.753E-04	0.9345				
125	HF aq	0	0.000061	0.000061	3.058E-09	3.058E-09	0.00	3.060E-09	1.0009				
126	HF2	-1	0.000000	0.000000	1.053E-11	1.053E-11	0.00	9.844E-12	0.9345				
296	H2F2 aq	0	0.000000	0.000000	1.537E-17	1.537E-17	0.00	1.538E-17	1.0009				
63	H	1	0.000002	0.000002	2.223E-09	2.223E-09	0.00	2.089E-09	0.9399				
3	K	1	1.800	1.799	4.605E-05	4.605E-05	99.96	4.299E-05	0.9340				
45	KS04	-1	0.002679	0.002679	1.982E-08	1.982E-08	0.04	1.853E-08	0.9345				
80	Li	1	0.830	0.830	1.196E-04	1.196E-04	99.98	1.118E-04	0.9345				
82	LiSO4	-1	0.002674	0.002674	2.597E-08	2.597E-08	0.02	2.427E-08	0.9345				
1	Mg	2	0.150	0.134	6.172E-06	5.512E-06	89.31	4.241E-06	0.7694				
20	MgCO3 aq	0	0.017	0.017	1.974E-07	1.974E-07	3.20	1.976E-07	1.0009				
19	MgF	1	0.013	0.013	2.889E-07	2.889E-07	4.68	2.700E-07	0.9345				
21	MgHCO3	1	0.007053	0.007053	8.268E-08	8.268E-08	1.34	7.727E-08	0.9345				
18	MgOH	1	0.000962	0.000962	2.330E-08	2.330E-08	0.38	2.177E-08	0.9345				
22	MgSO4 aq	0	0.008099	0.008099	6.730E-08	6.730E-08	1.09	6.736E-08	1.0009				
2	Na	1	70.300	70.100	3.059E-03	3.050E-03	99.72	2.852E-03	0.9351				
41	NaCO3	-1	0.348	0.348	4.194E-06	4.194E-06	0.14	3.919E-06	0.9345				
297	NaF aq	0	0.053	0.053	1.271E-06	1.271E-06	0.04	1.272E-06	1.0009				
42	NaHCO3aq	0	0.195	0.195	2.325E-06	2.325E-06	0.08	2.327E-06	1.0009				
43	NaSO4	-1	0.098	0.098	8.210E-07	8.210E-07	0.03	7.672E-07	0.9345				
37	NH3 aq	0	0.025	0.025	1.446E-06	1.446E-06	37.24	1.447E-06	1.0009				
38	NH4	1	0.070	0.044	3.882E-06	2.434E-06	62.72	2.275E-06	0.9345				
91	NH4SO4	-1	0.000178	0.000178	1.560E-09	1.560E-09	0.04	1.458E-09	0.9345				
84	NO3	-1	0.120	0.120	1.936E-06	1.936E-06	100.00	1.809E-06	0.9345				
26	OH	-2	0.212	0.212	1.245E-05	1.245E-05	0.00	1.164E-05	0.9345				
67	S	-2	0.000209	0.000209	6.530E-09	6.530E-09	0.01	4.981E-09	0.7627				
66	HS	-1	1.340	1.340	4.054E-05	4.054E-05	65.77	3.788E-05	0.9345				
13	H2S aq	0	2.100	0.017	6.164E-05	4.959E-07	0.80	4.963E-07	1.0009				
263	S2	-2	0.000010	0.000010	1.511E-10	1.511E-10	0.00	1.166E-10	0.7718				
264	S3	-2	0.000238	0.000238	2.470E-09	2.470E-09	0.01	1.919E-09	0.7770				
265	S4	-2	0.850	0.850	6.629E-06	6.629E-06	43.02	5.194E-06	0.7836				
266	S5	-2	1.758	1.758	1.097E-05	1.097E-05	88.99	8.664E-06	0.7898				
267	S6	-2	0.576	0.576	2.997E-06	2.997E-06	29.17	2.385E-06	0.7957				
34	SiO2 tot	0	56.000	56.000	9.323E-04	9.323E-04	89.85	8.384E-04	1.0009				
23	H4SiO4aq	0	80.485	80.485	8.376E-04	8.376E-04	10.15	8.843E-05	0.9345				
24	H3SiO4	-1	8.997	8.997	9.463E-05	9.463E-05	0.00	6.134E-09	0.7627				
25	H2SiO4	-2	0.000756	0.000756	8.042E-09	8.042E-09	0.00	1.742E-27	0.7627				
124	SiF6	-2	0.000000	0.000000	2.284E-27	2.284E-27	0.00	4.974E-05	0.7660				
5	SO4	-2	6.400	6.236	6.664E-05	6.494E-05	97.44	1.345E-11	0.9345				
62	HSO4	-1	0.000001	0.000001	1.439E-11	1.439E-11	0.00						

Unhais, Jun-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl = 1.4652E-01	Ca/Cl = 1.2961E-01
Ca/SO4 = 6.2300E-01	Ca/SO4 = 1.4980E+00
Mg/Cl = 5.4945E-03	Mg/Cl = 8.0124E-03
Mg/SO4 = 2.3438E-02	Mg/SO4 = 9.2606E-02
Na/Cl = 2.5751E+00	Na/Cl = 3.9711E+00
Na/SO4 = 1.0984E+01	Na/SO4 = 4.5898E+01
K /Cl = 6.5934E-02	K /Cl = 5.9781E-02
K /SO4 = 2.8125E-01	K /SO4 = 6.9094E-01
Li/Cl = 3.0403E-02	Li/Cl = 1.5534E-01
Li/SO4 = 1.2969E-01	Li/SO4 = 1.7954E+00
F /Cl = 5.7875E-01	F /Cl = 1.0800E+00
F /SO4 = 2.4688E+00	F /SO4 = 1.2483E+01
Ca/HCO3= 4.0404E-02	Ca/HCO3= 6.1511E-02
Mg/HCO3= 1.5152E-03	Mg/HCO3= 3.8027E-03
Na/HCO3= 7.1010E-01	Na/HCO3= 1.8847E+00
K /HCO3= 1.8182E-02	K /HCO3= 2.8372E-02
F /HCO3= 1.5960E-01	F /HCO3= 5.1258E-01
Ca/Mg = 2.6667E+01	Ca/Mg = 1.6176E+01
Na/K = 3.9056E+01	Na/K = 6.6427E+01
Na/Ca = 1.7575E+01	Na/Ca = 3.0640E+01

Unhais, Jun-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-4.025	-8.462		-4.436	
21 Aragonite	-0.127	-8.553		-8.426	0.020
150 Artinite	-6.532	2.220		8.752	
19 Brucite	-4.053	11.987		16.041	
12 Calcite	0.008	-8.553		-8.561	0.020
97 Chalcidony	0.336	-3.076		-3.412	
20 Chrysotile	-0.901	29.809		30.711	
29 Clinoenstite	-1.840	8.911		10.751	
99 Cristobalite	0.348	-3.076		-3.425	
18 Diopside	0.096	19.036		18.940	
11 Dolomite (d)	-1.453	-18.320		-16.867	
401 Dolomite (c)	-0.952	-18.320		-17.368	
340 Epsomite	-7.619	-9.676		-2.057	
62 Fluorite	0.091	-10.379		-10.470	0.020
27 Forsterite	-5.975	20.898		26.873	
18 Gypsum	-3.869	-8.462		-4.593	0.020
64 Halite	-7.297	-5.688		-1.609	
117 Huntite	-7.127	-37.855		-30.728	
38 Hydromagnesit	-16.779	-27.082		-10.303	
98 Magadiite	-1.100	-15.400		-14.300	

10	Magnesite	-1.556	-9.767	-8.211
66	Mirabilite	-8.840	-9.394	-0.554
58	Nahcolite	-4.945	-5.383	-0.438
60	Natron	-8.638	-9.485	-0.847
149	Nesquehonite	-3.976	-9.767	-5.792
539	Portlandite	-8.684	13.201	21.886
101	Quartz	0.727	-3.076	-3.804
153	Sepiolite(d)	-3.915	14.745	18.660
36	Sepiolite(c)	-0.699	14.745	15.444
100	Silica gel	-0.189	-3.076	-2.887
395	SiO2 (a)	-0.463	-3.076	-2.613
402	Sulfur	-5.031	-19.824	-14.793
37	Talc	3.624	23.656	20.032
65	Thenardite	-9.197	-9.393	-0.196
61	Thermonatrit	-9.527	-9.485	0.042
31	Tremolite	8.011	61.729	53.718
59	Trona	-13.542	-14.868	-1.326

Longroiva, Aug-96

```

TEMP = 36.000000
PH = 8.600000
EH(0) = 9.900000
DOC = 0.000000
DOX = 0.100000
CORALK = 2
FLG = PPM
DENS = 1.000000
PRNT = 3
PUNCH = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos po2
EHOPT(8) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX = 0
ITDS = 0.000000
COND = 680.000000
SIGMDO = 0.000000
SIGMEH = 0.000000
SIGMPH = 0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	3.60000000
Mg	1	0.26000000
Na	2	128.00000000
K	3	4.20000000
Cl	4	51.80000000
SO4	5	13.00000000
HCO3	6	160.00000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	8.90000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	69.00000000
NH4	38	0.66000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	22.50000000
NO3	84	0.24000000
Li	80	0.79000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	2.531880E-05	4.490562E-06	4.585102E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	-5.421011E-20	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-1.998983E-07	-4.190192E-08	-2.013927E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	-5.421011E-20	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-5.061407E-09	-8.050824E-10	-6.067788E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	-5.421011E-20	0.000000E+00	0.000000E+00

```

Longroiva, Aug-96
DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 2.74E-06
Anal Cond = 680.0 Calc Cond = 515.7 Percent difference in input/calculated conductance = 27.476
Anal EPMCAT = 6.0294 Anal EPMAN = 5.5536 Percent difference in input cation/anion balance = 8.2151
Calc EPMCAT = 5.9762 Calc EPMAN = 6.0199 Percent difference in calc cation/anion balance = -0.7287
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00602
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00637
Date = 10/28/2011 Time = 21:07

```

Input	Sigma	Fe3/Fe2	Sigma	NO3/NO2	Sigma	NO3/NH4	Sigma	SO4/S=	Sigma	S/S=	Sigma	Sato	H2O2/O2	Sigma	H2O/O2
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.210	0.000	-0.349	0.000	-0.215	0.000	0.109	0.000	0.609	
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	3.42	0.00	-5.69	0.00	-3.50	0.00	1.77	0.00	9.93	
As5/As3	Sigma	As3/As	Sigma	Se6/Se4	Sigma	Se4/Se	Sigma	Se/Se=	Sigma	U6/U4	Sigma		Sigma		
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900					
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00					
T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	po2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O				
36.00	8.600	462.9	0.00637	0.00E+00	0.00E+00	4.51E-04	1.99E+01	-3.346	2.62E-03	2.89E-04	0.9998				
I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Mola	Calc Mola	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act							
0 Ca	3.600	3.182	8.986E-05	7.942E-05	88.38	5.682E-05	0.7154	4.246							
30 CaCO3 aq		0.643		6.432E-06	7.16	6.442E-06	1.0015	5.191							
100 CaF	0	0.044		7.481E-07	0.83	6.863E-07	0.9175	6.163							
29 CaHCO3	1	0.211		2.087E-06	2.32	1.914E-06	0.9175	5.718							
81 CaHSO4	1	0.000000		2.184E-14	0.00	2.004E-14	0.9175	13.698							

28	CaOH	1		0.000233		4.091E-09	0.00	3.753E-09	0.9175	8.426
31	CaSO4	aq	0	0.159		1.169E-06	1.30	1.170E-06	1.0015	5.932
4	Cl	-1	51.800	51.797	1.462E-03	1.462E-03	100.00	1.340E-03	0.9165	2.873
17	CO3	-2		4.380		7.302E-05	2.78	5.228E-05	0.7159	4.282
6	HCO3	-1	160.000	153.299	2.623E-03	2.514E-03	95.82	2.312E-03	0.9198	2.636
85	H2CO3	aq	0	0.729		1.176E-05	0.45	1.178E-05	1.0015	4.929
61	F	-1	22.500	22.412	1.185E-03	1.180E-03	99.62	1.083E-03	0.9175	2.965
125	HF	aq	0	0.000100		4.988E-09	0.00	4.996E-09	1.0015	8.301
126	HF2	-1		0.000001		2.428E-11	0.00	2.228E-11	0.9175	10.652
296	H2F2	aq	0	0.000000		4.331E-17	0.00	4.337E-17	1.0015	16.363
63	H	1		0.000003		2.713E-09	0.00	2.512E-09	0.9258	8.600
3	K	1	4.200	4.196	1.075E-04	1.074E-04	99.92	9.841E-05	0.9165	4.007
45	KSO4	-1		0.011		8.481E-08	0.08	7.781E-08	0.9175	7.109
80	Li	1	0.790	0.790	1.139E-04	1.139E-04	99.96	1.045E-04	0.9175	3.981
82	LiSO4	-1		0.004784		4.647E-08	0.04	4.263E-08	0.9175	7.370
1	Mg	2	0.260	0.225	1.070E-05	9.252E-06	86.47	6.648E-06	0.7185	5.177
20	MgCO3	aq	0	0.033		3.922E-07	3.67	3.927E-07	1.0015	6.406
19	MgF	1		0.027		6.283E-07	5.87	5.764E-07	0.9175	6.239
21	MgHCO3	1		0.018		2.083E-07	1.95	1.911E-07	0.9175	6.719
18	MgOH	1		0.001127		2.729E-08	0.26	2.504E-08	0.9175	7.601
22	MgSO4	aq	0	0.023		1.912E-07	1.79	1.915E-07	1.0015	6.718
2	Na	1	128.000	127.493	5.570E-03	5.548E-03	99.61	5.095E-03	0.9183	2.293
41	NaCO3	-1		0.766		9.231E-06	0.17	8.469E-06	0.9175	5.072
297	NaF	aq	0	0.133		3.170E-06	0.06	3.175E-06	1.0015	5.498
42	NaHCO3	aq	0	0.555		6.615E-06	0.12	6.625E-06	1.0015	5.179
43	NaSO4	-1		0.331		2.783E-06	0.05	2.554E-06	0.9175	5.593
37	NH3	aq	0	0.190		1.117E-05	30.51	1.118E-05	1.0015	4.951
38	NH4	1	0.660	0.458	3.661E-05	2.541E-05	69.41	2.331E-05	0.9175	4.632
91	NH4SO4	-1		0.003490		3.060E-08	0.08	2.808E-08	0.9175	7.552
84	NO3	-1	0.240	0.240	3.872E-06	3.872E-06	100.00	3.553E-06	0.9175	5.449
26	OH	-1		0.162		9.540E-06	0.00	8.753E-06	0.9175	5.058
67	S	-2		0.000756		2.358E-08	0.01	1.671E-08	0.7086	7.777
66	HS	-1		6.054		1.831E-04	70.10	1.680E-04	0.9175	3.775
13	H2S	aq	8.900	0.093	2.613E-04	2.738E-06	1.05	2.742E-06	1.0015	5.562
263	S2	-2		0.000035		5.448E-10	0.00	3.933E-10	0.7218	9.405
264	S3	-2		0.000860		8.945E-09	0.01	6.526E-09	0.7296	8.185
265	S4	-2		3.079		2.402E-05	36.78	1.776E-05	0.7392	4.751
266	S5	-2		6.363		3.971E-05	76.00	2.971E-05	0.7482	4.527
267	S6	-2		2.236		1.163E-05	26.70	8.798E-06	0.7566	5.056
34	SiO2	tot	69.000		1.149E-03	1.053E-03	91.61	1.054E-03	1.0015	2.977
23	H4SiO4	aq	0	101.113		9.637E-05	8.39	8.842E-05	0.9175	4.053
24	H3SiO4	-1		9.161		6.614E-09	0.00	4.687E-09	0.7086	8.329
25	H2SiO4	-2		0.000622		5.450E-26	0.00	3.862E-26	0.7086	25.413
124	SiF6	-2		0.000000		1.311E-04	96.82	9.350E-05	0.7133	4.029
5	SO4	-2	13.000	12.586	1.354E-04	3.197E-11	0.00	2.933E-11	0.9175	10.533
62	HSO4	-1		0.000003						

Longroiva, Aug-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	6.9498E-02	Ca/Cl	=	6.1475E-02
Ca/SO4	=	2.7692E-01	Ca/SO4	=	6.6371E-01
Mg/Cl	=	5.0193E-03	Mg/Cl	=	7.3194E-03
Mg/SO4	=	2.0000E-02	Mg/SO4	=	7.9024E-02
Na/Cl	=	2.4710E+00	Na/Cl	=	3.8106E+00
Na/SO4	=	9.8462E+00	Na/SO4	=	4.1142E+01
K /Cl	=	8.1081E-02	K /Cl	=	7.3515E-02
K /SO4	=	3.2308E-01	K /SO4	=	7.9370E-01
Li/Cl	=	1.5251E-02	Li/Cl	=	7.7921E-02
Li/SO4	=	6.0769E-02	Li/SO4	=	8.4127E-01
F /Cl	=	4.3436E-01	F /Cl	=	8.1057E-01
F /SO4	=	1.7308E+00	F /SO4	=	8.7513E+00
Ca/HCO3	=	2.2500E-02	Ca/HCO3	=	3.4254E-02
Mg/HCO3	=	1.6250E-03	Mg/HCO3	=	4.0784E-03
Na/HCO3	=	8.0000E-01	Na/HCO3	=	2.1233E+00
K /HCO3	=	2.6250E-02	K /HCO3	=	4.0962E-02
F /HCO3	=	1.4063E-01	F /HCO3	=	4.5165E-01
Ca/Mg	=	1.3846E+01	Ca/Mg	=	8.3989E+00
Na/K	=	3.0476E+01	Na/K	=	5.1835E+01
Na/Ca	=	3.5556E+01	Na/Ca	=	6.1987E+01

Longroiva, Aug-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-3.850	-8.275		-4.425	
21 Aragonite	-0.113	-8.527		-8.414	0.020
150 Artinite	-6.287	-2.563		8.850	
19 Brucite	-4.111	12.023		16.133	
12 Calcite	0.023	-8.527		-8.550	0.020
97 Chalcidony	0.451	-2.977		-3.428	
70 Chrysotile	-0.769	30.114		30.883	
29 Clinoenstite	-1.773	9.046		10.819	
99 Cristobalite	0.467	-9.977		-3.444	
28 Diopside	-0.027	19.023		19.050	
11 Dolomite (d)	-1.157	-17.986		-16.829	
401 Dolomite (c)	-0.650	-17.986		-17.336	
340 Epsomite	-7.141	-9.207		-2.066	
62 Fluorite	0.308	-10.176		-10.484	0.020
27 Forsterite	-5.971	21.068		27.039	
18 Gypsum	-3.684	-8.275		-4.591	0.020
64 Halite	-6.772	-5.166		1.606	
117 Huntite	-6.264	-36.904		-30.640	
38 Hydromagnesit	-15.689	-25.814		-10.125	
98 Magadilite	-0.232	-14.532		-14.300	
10 Magnesite	-1.269	-9.459		-8.190	
66 Mirabilite	-7.997	-8.616		-0.619	
58 Nahcolite	-4.478	-4.929		-0.451	
60 Natron	-7.968	-8.868		-0.900	
149 Nesquehonite	-3.687	-9.459		-5.772	
539 Portlandite	-9.037	12.954		21.992	
101 Quartz	0.847	-2.977		-3.824	
133 Septolite(d)	-3.546	15.114		18.660	
36 Septolite(c)	-0.367	15.114		15.481	
100 Silica gel	-0.075	-2.977		-2.902	
395 SiO2 (a)	-0.352	-2.977		-2.624	
402 Sulfur	-4.339	-19.159		-14.820	
37 Talc	3.970	24.160		20.190	2.000
65 Thenardite	-8.421	-8.615		-0.194	
61 Thermonatrit	-8.919	-8.867		0.052	
31 Tremolite	8.158	62.206		54.048	
59 Trona	-12.532	-13.796		-1.264	

Felgueira , Sep-96

TEMP = 35.500000
 PH = 8.100000
 EH(0) = 9.900000
 DOC = 0.000000
 DOX = 0.100000
 CORALK = 2
 FLG = PPM
 DENS = 1.000000
 PRNT = 3
 PUNCH = 0
 EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
 EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
 EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
 EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
 EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
 EHOPT(6) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
 EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos po2
 EHOPT(8) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
 EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
 EMPOX = 0
 ITDS = 0.000000
 COND = 680.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	5.30000000
Mg	1	0.11000000
Na	2	109.00000000
K	3	1.60000000
Cl	4	51.80000000
SO4	5	26.00000000
HCO3	6	146.50000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	0.60000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	50.50000000
NH4	38	0.12000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	15.10000000
NO3	84	0.24000000
Li	80	1.06000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.364985E-05	9.188534E-06	2.801921E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	1.160464E-08	8.632423E-09	1.848158E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-8.877963E-11	-9.517494E-11	-1.156132E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

Felgueira , Sep-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 7.22E-07
 Anal Cond = 680.0 Calc Cond = 486.5 Percent difference in input/calculated conductance = 33.176
 Anal EPMCAT = 5.2172 Anal EPMAN = 5.2069 Percent difference in input cation/anion balance = 0.1985
 Calc EPMCAT = 5.1843 Calc EPMAN = 5.2083 Percent difference in calc cation/anion balance = -0.4619
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00562
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00561

Input	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma						
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.254	0.000	-0.303	0.000	-0.166	0.000	0.139	0.000	0.641
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.15	0.00	-4.95	0.00	-2.71	0.00	2.27	0.00	10.46

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00

Effective Ionic Str 0.00561 po2 Atm 0.00E+00 ppm O2 Atm 0.00E+00 pCO2 Atm 1.32E-03 ppm CO2 Atm 5.81E+01 log pCO2 -2.880 CO2 Tot 2.40E-03 Ncrb Alk 4.11E-05 aH2O 0.9998

I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
0 Ca	5.300	4.883	1.323E-04	1.219E-04	92.14	8.883E-05	0.7287	4.051
30 CaCO3 aq		0.291		2.905E-06	2.20	2.908E-06	1.0013	5.536
100 CaF		0.046		7.766E-07	0.59	7.160E-07	0.9220	6.145
29 CaHCO3		0.304		3.012E-06	2.28	2.777E-06	0.9220	5.556
81 CaHSO4		0.000000		2.162E-13	0.00	1.993E-13	0.9220	12.701
28 CaOH		0.000115		2.013E-09	0.00	1.856E-09	0.9220	8.732
31 CaSO4 aq		0.504		3.704E-06	2.80	3.709E-06	1.0013	5.431
4 Cl	51.800	51.798	1.462E-03	1.462E-03	100.00	1.346E-03	0.9211	2.871
17 CO3		1.258		2.098E-05	0.87	1.530E-05	0.7292	4.815
6 HCO3	146.500	142.265	2.402E-03	2.333E-03	97.11	2.156E-03	0.9241	2.666
85 H2CO3 aq		2.158		3.480E-05	1.45	3.485E-05	1.0013	4.458
61 F	15.100	15.046	7.951E-04	7.923E-04	99.65	7.305E-04	0.9220	3.136
125 HF aq		0.000211		1.054E-08	0.00	1.056E-08	1.0013	7.976
126 HF2		0.000001		3.435E-11	0.00	3.167E-11	0.9220	10.499
296 H2F2 aq		0.000000		1.971E-16	0.00	1.974E-16	1.0013	15.705
63 H		0.000009		8.547E-09	0.00	7.943E-09	0.9294	8.100
3 K	1.600	1.597	4.094E-05	4.087E-05	99.84	3.765E-05	0.9211	4.424
45 KSO4		0.008807		6.519E-08	0.16	6.010E-08	0.9220	7.221
80 Li	1.060	1.059	1.528E-04	1.527E-04	99.92	1.408E-04	0.9220	3.851
82 LiSO4		0.013		1.269E-07	0.08	1.170E-07	0.9220	6.932
1 Mg	0.110	0.098	4.526E-06	4.031E-06	89.05	2.949E-06	0.7316	5.530
20 MgCO3 aq		0.004258		5.052E-08	1.12	5.059E-08	1.0013	7.296
19 MgF		0.008030		1.855E-07	4.10	1.710E-07	0.9220	6.767

21	MgHCO3	1			0.007288		8.545E-08	1.89	7.878E-08	0.9220	7.104
18	MgOH	1			0.000151		3.653E-09	0.08	3.368E-09	0.9220	8.473
22	MgSO4 aq	0			0.021		1.706E-07	3.77	1.708E-07	1.0013	6.767
2	Na	1	109.000		108.671	4.743E-03	4.729E-03	99.70	4.363E-03	0.9227	2.360
41	NaCO3	-1			0.187		2.248E-06	0.05	2.073E-06	0.9220	5.683
297	NaF aq	0			0.077		1.832E-06	0.04	1.834E-06	1.0013	5.737
42	NaHCO3aq	0			0.444		5.282E-06	0.11	5.289E-06	1.0013	5.277
43	NaSO4	-1			0.573		4.814E-06	0.10	4.439E-06	0.9220	5.353
37	NH3 aq	0			0.013		7.908E-07	11.88	7.918E-07	1.0013	6.101
38	NH4	1	0.120		0.105	6.655E-06	5.850E-06	87.90	5.393E-06	0.9220	5.268
91	NH4SO4	-1			0.001636		1.434E-08	0.22	1.322E-08	0.9220	7.879
84	NO3	-1	0.240		0.240	3.872E-06	3.872E-06	100.00	3.570E-06	0.9220	5.447
26	OH	-1			0.049		2.902E-06	0.00	2.676E-06	0.9220	5.573
67	S	-2			0.000019		5.829E-10	0.00	4.212E-10	0.9220	9.376
66	HS	-1			0.496		1.500E-05	85.15	1.383E-05	0.9220	4.859
13	H2S aq	0	0.600		0.025	1.761E-05	7.213E-07	4.10	7.223E-07	1.0013	6.141
263	S2	-2			0.000001		1.352E-11	0.00	9.931E-12	0.7346	11.003
264	S3	-2			0.000021		2.228E-10	0.00	1.652E-10	0.7417	9.782
265	S4	-2			0.077		6.001E-07	13.63	4.504E-07	0.7505	6.346
266	S5	-2			0.159		9.943E-07	28.23	7.545E-07	0.7588	6.122
267	S6	-2			0.057		2.987E-07	10.18	2.289E-07	0.7665	6.640
34	SiO2 tot	0	50.500			8.408E-04					
23	H4SiO4aq	0			78.552		8.176E-04	97.24	8.187E-04	1.0013	3.087
24	H3SiO4	-1			2.206		2.320E-05	2.76	2.139E-05	0.9220	4.670
25	H2SiO4	-2			0.000045		4.822E-10	0.00	3.484E-10	0.7226	9.458
124	SiF6	-2			0.000000		4.082E-25	0.00	2.949E-25	0.7226	24.530
5	SO4	-2	26.000		25.145	2.708E-04	2.619E-04	96.71	1.903E-04	0.7268	3.720
62	HSO4	-1			0.000020		2.024E-10	0.00	1.866E-10	0.9220	9.729

Felgueira ,Sep-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	1.0232E-01	Ca/Cl	=	9.0505E-02
Ca/SO4	=	2.0385E-01	Ca/SO4	=	4.8857E-01
Mg/Cl	=	2.1236E-03	Mg/Cl	=	3.0967E-03
Mg/SO4	=	4.2308E-03	Mg/SO4	=	1.6717E-02
Na/Cl	=	2.1042E+00	Na/Cl	=	3.2450E+00
Na/SO4	=	4.1923E+00	Na/SO4	=	1.7517E+01
K /Cl	=	3.0888E-02	K /Cl	=	2.8006E-02
K /SO4	=	6.1538E-02	K /SO4	=	1.5118E-01
Li/Cl	=	2.0463E-02	Li/Cl	=	1.0455E-01
Li/SO4	=	4.0769E-02	Li/SO4	=	5.6440E-01
F /Cl	=	2.9151E-01	F /Cl	=	5.4398E-01
F /SO4	=	5.8077E-01	F /SO4	=	2.9365E+00
Ca/HCO3	=	3.6177E-02	Ca/HCO3	=	5.5076E-02
Mg/HCO3	=	7.5085E-04	Mg/HCO3	=	1.8845E-03
Na/HCO3	=	7.4403E-01	Na/HCO3	=	1.9747E+00
K /HCO3	=	1.0922E-02	K /HCO3	=	1.7043E-02
F /HCO3	=	1.0307E-01	F /HCO3	=	3.3104E-01
Ca/Mg	=	4.8182E+01	Ca/Mg	=	2.9226E+01
Na/K	=	6.8125E+01	Na/K	=	1.1587E+02
Na/Ca	=	2.0566E+01	Na/Ca	=	3.5854E+01

Felgueira ,Sep-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-3.351	-7.772		-4.421	
21 Aragonite	-0.457	-8.867		-8.410	0.020
150 Artinite	-8.560	0.324		8.883	
19 Brucite	-5.495	10.669		16.164	
17 Calcite	-0.320	-8.867		-8.547	0.020
97 Chalcidony	0.347	-3.087		-3.433	
20 Chrysotile	-5.106	25.835		30.941	
29 Clinoenstite	-3.259	7.583		10.842	
99 Cristobalite	0.363	-3.087		-3.450	
28 Diopside	-2.443	16.645		19.087	
11 Dolomite (d)	-2.396	-19.213		-16.817	
401 Dolomite (c)	-1.887	-19.213		-17.325	
340 Epsomite	-7.182	-9.251		-2.070	
62 Fluorite	0.165	-10.324		-10.489	0.020
27 Forsterite	-8.842	18.252		27.095	
18 Gypsum	-3.182	-7.772		-4.590	0.020
64 Halite	-6.836	-5.231		1.605	
117 Huntite	-9.294	-39.904		-30.610	
38 Hydrmagnesit	-20.649	-30.714		-10.065	
98 Magadilite	-1.568	-15.868		-14.300	
10 Magnesite	-2.163	-10.346		-8.183	
66 Mirabilite	-7.801	-8.442		-0.641	
58 Nahcolite	-4.571	-5.027		-0.455	
60 Natron	-8.618	-9.537		-0.918	
149 Nesquehonite	-4.581	-10.346		-5.765	
539 Portlandite	-9.879	12.148		22.027	
101 Quartz	0.744	-3.087		-3.831	
153 Septolite(d)	-6.581	12.079		18.660	
36 Septolite(c)	-3.415	12.079		15.493	
100 Silica gel	-0.179	-3.087		-2.907	
395 SiO2 (a)	-0.458	-3.087		-2.628	
402 Sulfur	-4.438	-19.267		-14.829	
37 Talc	-0.582	19.662		20.243	2.000
65 Thenardite	-8.248	-8.441		-0.193	
61 Thermonatrit	-9.591	-9.536		0.055	
31 Tremolite	-1.208	52.951		54.159	
59 Trona	-13.319	-14.563		-1.244	

Cavaca ,Oct-96

TEMP	=	30.000000
PH	=	8.060000
EH(0)	=	9.900000
DOC	=	0.000000
DOX	=	0.100000
CORALK	=	2
FLG	=	PPM
DENS	=	1.000000
PRNT	=	3
PUNCH	=	0
EHOPT(1)	=	0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2)	=	0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3)	=	0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4)	=	0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5)	=	0 Use measured Eh to calculate Se species distrib

EHOPT(6) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
 EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
 EHOPT(8) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
 EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
 EMPOX = 0
 ITDS = 0.000000
 COND = 400.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	5.40000000
Mg	1	0.08000000
Na	2	77.50000000
K	3	2.60000000
Cl	4	19.20000000
SO4	5	0.60000000
HCO3	6	149.60000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	0.80000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	56.80000000
NH4	38	0.06000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	13.70000000
NO3	84	0.15000000
Li	80	0.46000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.077483E-05	1.881976E-07	2.033963E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-1.726984E-09	-5.512686E-11	-1.951906E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-4.980415E-11	-1.089089E-12	-6.520680E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

Cavaca, Oct-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 1.26E-06
 Anal Cond = 400.0 Calc Cond = 324.3 Percent difference in input/calculated conductance = 20.893
 Anal EPMCAT = 3.7845 Anal EPMAN = 3.7322 Percent difference in input cation/anion balance = 1.3895
 Calc EPMCAT = 3.7687 Calc EPMAN = 3.7402 Percent difference in calc cation/anion balance = 0.7588
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00390
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00391

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.272	0.000
0.000						-0.302	0.000
						-0.164	0.000
						0.139	0.000
						0.658	
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.51	0.00
0.00						-5.02	0.00
						-2.73	0.00
						2.31	0.00
						10.93	
As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma	
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00

T 30.00 pH 8.060 Effective TDS ppm 326.9 Tonic Str 0.00391 pO2 Atm 0.00E+00 pO2 Atm 0.00E+00 pCO2 Atm 1.37E-03 ppm CO2 Atm 6.05E+01 log pCO2 -2.862 CO2 Tot 2.45E-03 Ncrb Alk 4.21E-05 aH2O 0.9999

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Mola	Calc Mola	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	5.400	5.143	1.348E-04	1.284E-04	95.24	9.830E-05	0.7658	4.007
30	CaCO3 aq	0	0.242	2.421E-06	2.421E-06	1.80	2.423E-06	1.0009	5.616
100	CaF	1	0.041	6.907E-07	6.907E-07	0.51	6.451E-07	0.9340	6.190
29	CaHCO3	1	0.324	3.205E-06	3.205E-06	2.38	2.994E-06	0.9340	5.524
81	CaHSO4	1	0.000000	5.533E-15	0.00	0.00	5.187E-15	0.9340	14.285
28	CaOH	1	0.000114	2.005E-09	2.005E-09	0.00	1.873E-09	0.9340	8.728
4	Cl	0	0.013	9.512E-04	9.512E-04	0.07	9.521E-04	1.0009	7.021
17	CO3	-2	19.200	19.199	5.417E-04	100.00	5.057E-04	0.9334	3.296
6	HCO3	-1	149.600	145.371	2.453E-03	97.18	1.320E-03	0.7662	4.880
85	H2CO3 aq	0	2.561	2.561	2.383E-03	97.18	2.330E-03	0.9356	2.652
61	F	-1	13.700	2.561	4.130E-05	1.68	4.134E-05	1.0009	4.384
125	HF aq	0	0.000192	7.213E-04	7.130E-04	99.72	6.719E-04	0.9340	3.173
126	HF2	-1	0.000001	0.000001	9.604E-09	0.00	9.613E-09	1.0009	8.017
296	H2F2 aq	0	0.000000	0.000000	2.749E-11	0.00	2.688E-11	0.9340	10.590
3	H	1	0.000009	0.000000	2.005E-16	0.00	2.007E-16	1.0009	15.697
45	HSO4	-1	2.600	2.600	9.271E-09	0.00	8.710E-09	0.9395	8.060
80	Li	1	0.460	6.651E-05	6.651E-05	100.00	6.209E-05	0.9334	4.207
82	LiSO4	-1	0.000138	0.000319	2.360E-09	0.00	2.204E-09	0.9340	8.657
1	Mg	2	0.080	0.460	6.631E-05	100.00	6.194E-05	0.9340	4.208
20	MgCO3 aq	0	0.002696	0.000138	1.342E-09	0.00	1.254E-09	0.9340	8.902
19	MgF	1	0.005295	0.074	3.065E-06	93.13	2.354E-06	0.7679	5.628
21	MgHCO3	1	0.005750	0.002696	3.199E-08	0.97	3.202E-08	1.0009	7.495
18	MgOH	1	0.000068	0.005750	1.223E-07	3.72	1.42E-07	0.9340	6.942
22	MgSO4 aq	0	0.000349	0.000068	6.741E-08	2.05	6.296E-08	0.9340	7.201
41	Na	1	77.500	77.353	1.638E-09	0.05	1.530E-09	0.9340	8.815
297	NaCO3	-1	0.088	0.000349	2.901E-09	0.09	2.904E-09	1.0009	8.537
43	NaF aq	0	0.051	0.088	3.366E-03	99.81	3.146E-03	0.9346	2.502
43	NaHCO3 aq	0	0.031	0.088	1.061E-06	0.03	9.906E-07	0.9340	6.404
37	NaSO4	-1	0.009608	0.051	1.215E-06	0.04	1.216E-06	1.0009	5.915
38	NH3 aq	0	0.004507	0.031	9.941E-06	0.12	9.944E-06	1.0009	5.404
91	NH4SO4	-1	0.060	0.009608	8.073E-08	0.00	7.541E-08	0.9340	7.123
26	NO3	-1	0.150	0.004507	2.648E-07	7.96	2.650E-07	1.0009	6.777
86	OH	-1	0.030	0.055	3.327E-06	92.04	2.860E-06	0.9340	5.544
67	S	-2	0.000016	0.000021	3.022E-06	0.01	1.708E-10	0.9340	9.767
66	HS	-1	0.800	0.150	1.820E-06	100.00	2.260E-06	0.9340	5.666
13	H2S aq	-2	0.800	0.150	2.420E-06	100.00	1.662E-06	0.9340	5.779
263	S2	-2	0.000001	0.030	4.863E-10	0.00	1.662E-10	0.7611	9.732
264	S3	-2	0.000019	0.030	0.000016	0.00	3.906E-05	0.9340	4.720

265	S4	-2		0.070		5.432E-07	9.25	4.250E-07	0.7824	6.372
266	S5	-2		0.146		9.133E-07	19.45	7.204E-07	0.7887	6.142
267	S6	-2		0.070		3.622E-07	9.25	2.878E-07	0.7947	6.541
34	SiO2 tot	0	56.800		9.456E-04					
23	H4SiO4aq	0		88.948		9.258E-04	97.90	9.266E-04	1.0009	3.033
24	H3SiO4	-1		1.890		1.988E-05	2.10	1.857E-05	0.9340	4.731
25	H2SiO4	-2		0.000025		2.615E-10	0.00	1.991E-10	0.7611	9.701
124	SiF6	-2		0.000000		6.206E-25	0.00	4.723E-25	0.7611	24.326
5	SO4	-2	0.600	0.582	6.248E-06	6.065E-06	97.08	4.636E-06	0.7644	5.334
62	HSO4	-1		0.000000		4.699E-12	0.00	4.389E-12	0.9340	11.358

Cavaca,Oct-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/c1	=	2.8125E-01	Ca/C1	=	2.4878E-01
Ca/SO4	=	9.0000E+00	Ca/SO4	=	2.1571E+01
Mg/c1	=	4.1667E-03	Mg/C1	=	6.0760E-03
Mg/SO4	=	1.3333E-01	Mg/SO4	=	5.2683E-01
Na/c1	=	4.0365E+00	Na/C1	=	6.2247E+00
Na/SO4	=	1.2917E+02	Na/SO4	=	5.3972E+02
K /c1	=	1.3542E-01	K /C1	=	1.2278E-01
K /SO4	=	4.3333E+00	K /SO4	=	1.0646E+01
Li/c1	=	2.3958E-02	Li/C1	=	1.2241E-01
Li/SO4	=	7.6667E-01	Li/SO4	=	1.0614E+01
F /c1	=	7.1354E-01	F /C1	=	1.3315E+00
F /SO4	=	2.2833E+01	F /SO4	=	1.1545E+02
Ca/HCO3	=	3.6096E-02	Ca/HCO3	=	5.4952E-02
Mg/HCO3	=	5.3476E-04	Mg/HCO3	=	1.3421E-03
Na/HCO3	=	5.1805E-01	Na/HCO3	=	1.3750E+00
K /HCO3	=	1.7380E-02	K /HCO3	=	2.7120E-02
F /HCO3	=	9.1578E-02	F /HCO3	=	2.9412E-01
Ca/Mg	=	6.7500E+01	Ca/Mg	=	4.0945E+01
Na/K	=	2.9808E+01	Na/K	=	5.0698E+01
Na/Ca	=	1.4352E+01	Na/Ca	=	2.5021E+01

Cavaca,Oct-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-4.956	-9.341		-4.386	
21 Aragonite	-0.517	-8.887		-8.370	0.020
150 Artinite	-9.269	-0.016		9.253	
19 Brucite	-6.021	10.492		16.512	
12 Calcite	-0.377	-8.887		-8.510	0.020
97 Chalcedony	0.461	-3.033		-3.494	
20 Chrysotile	-6.181	25.409		31.590	
29 Clinoenstite	-3.641	7.459		11.100	
99 Cristobalite	0.488	-3.033		-3.521	
28 Diopside	-2.965	16.538		19.503	
11 Dolomite (d)	-2.721	-19.395		-16.674	
401 Dolomite (c)	-2.191	-19.395		-17.204	
340 Epsomite	-8.857	-10.962		-2.106	
62 Fluorite	0.191	-10.353		-10.544	0.020
27 Forsterite	-9.768	17.951		27.719	
18 Gypsum	-4.758	-9.341		-4.584	0.020
64 Halite	-7.392	-5.798		1.593	
117 Huntite	-10.131	-40.410		-30.279	
38 Hydrmagnesit	-22.146	-31.539		-9.394	
98 Magadilite	-1.374	-15.674		-14.300	
10 Magnesite	-2.404	-10.508		-8.104	
66 Mirabilite	-9.455	-10.339		-0.884	
58 Nahcolite	-4.651	-5.154		-0.503	
60 Natron	-8.764	-9.885		-1.121	
149 Nesquehonite	-4.817	-10.508		-5.691	
539 Portlandite	-10.313	12.112		22.425	
101 Quartz	0.875	-3.033		-3.908	
153 Septolite(d)	-6.776	11.884		18.660	
36 Septolite(c)	-3.746	11.884		15.631	
100 Silica gel	-0.069	-3.033		-2.964	
395 SiO2 (a)	-0.362	-3.033		-2.671	
402 Sulfur	-4.546	-19.477		-14.930	
37 Talc	-1.495	19.343		20.839	2.000
65 Thenardite	-10.153	-10.338		-0.186	
61 Thermonatrit	-9.975	-9.884		0.091	
31 Tremolite	-2.983	52.420		55.403	
59 Trona	-14.026	-15.038		-1.013	

Granjal, Sep-96

TEMP	=	18.299999
PH	=	8.690000
EH(0)	=	9.900000
DOC	=	0.000000
DOX	=	0.100000
CORALK	=	2
FLG	=	PPM
DENS	=	1.000000
PRNT	=	3
PUNCH	=	0
EHOPT(1)	=	0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2)	=	0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3)	=	0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4)	=	0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5)	=	0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6)	=	5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7)	=	0 Use measured Eh to calculate atmos po2
EHOPT(8)	=	5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9)	=	0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX	=	0
ITDS	=	0.000000
COND	=	630.000000
SIGMDO	=	0.000000
SIGMEH	=	0.000000
SIGMPH	=	0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 2.00000000
Mg	: 1	: 0.15000000
Na	: 2	: 165.00000000
K	: 3	: 2.80000000
Cl	: 4	: 71.80000000

S04 : 5 : 29.50000000
 HCO3 : 6 : 170.30000000
 Fe total : 16 : 0.00000000
 H2S aq : 13 : 6.80000000
 CO3 : 17 : 0.00000000
 SiO2 tot : 34 : 58.50000000
 NH4 : 38 : 0.00000000
 B tot : 86 : 0.00000000
 PO4 : 44 : 0.00000000
 Al : 50 : 0.00000000
 F : 61 : 26.00000000
 NO3 : 84 : 0.00000000

ITER S1-AnalCO3 S2-AnalS04 S3-AnalF S4-AnalPO4 S5-AnalCL S6-AnalH2S S7-AnalFULV S8-AnalHUM
 1 1.737334E-05 8.972621E-06 5.339486E-06 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
 2 -6.544655E-08 -4.593842E-08 -1.340656E-08 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
 3 -8.930423E-10 -4.371183E-10 -1.530315E-10 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00

Granjal,Sep-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.1000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from S04 and pe = 3.18E-06
 Anal Cond = 630.0 Calc Cond = 651.0 Percent difference in input/calculated conductance = -3.281
 Anal EPMCAT = 7.3648 Anal EPMAN = 6.8055 Percent difference in input cation/anion balance = 7.8936
 Calc EPMCAT = 7.3297 Calc EPMAN = 7.1274 Percent difference in calc cation/anion balance = 2.7985
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00745
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00769

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	S04/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.097	0.652
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	1.68	11.27

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma	Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
18.30	8.690	532.8	0.00769	0.00E+00	0.00E+00	3.02E-04	1.33E+01	-3.519	2.79E-03	2.18E-04	0.9997

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	2	1.806	4.993E-05	4.509E-05	90.31	3.169E-05	0.7027	4.499
30	CaCO3 aq	0	0.231		2.304E-06	4.62	2.308E-06	1.0018	5.637
100	CaF	1	0.019		3.208E-07	0.64	2.930E-07	0.9132	6.533
29	CaHCO3	1	0.098		9.700E-07	1.94	8.858E-07	0.9132	6.053
81	CaHSO4	1	0.000000		1.502E-14	0.00	1.372E-14	0.9132	13.863
28	CaOH	1	0.000161		2.820E-09	0.01	2.575E-09	0.9132	8.589
31	CaSO4 aq	0	0.168		1.238E-06	2.48	1.240E-06	1.0018	5.907
4	Cl	-1	71.797	2.026E-03	2.026E-03	100.00	1.848E-03	0.9120	2.733
17	CO3	-2	4.171		6.955E-05	2.49	4.890E-05	0.7031	4.311
6	HCO3	-1	170.300	2.792E-03	2.693E-03	96.45	2.466E-03	0.9157	2.608
85	H2CO3 aq	0	0.771		1.244E-05	0.45	1.246E-05	1.0019	4.904
61	F	-1	25.898	1.369E-03	1.364E-03	99.61	1.246E-03	0.9132	2.905
125	HF aq	0	0.000068		3.381E-09	0.00	3.387E-09	1.0018	8.470
126	HF2	-1	0.000001		1.673E-11	0.00	1.528E-11	0.9132	10.816
296	H2F2 aq	0	0.000000		3.784E-17	0.00	3.791E-17	1.0018	16.421
63	H	1	0.000002		2.214E-09	0.00	2.042E-09	0.9224	8.690
45	KSO4	-1	2.796	7.165E-05	7.155E-05	99.87	6.525E-05	0.9120	4.185
1	Mg	2	0.132	6.173E-06	5.428E-06	87.92	3.833E-06	0.7063	5.416
10	MgCO3 aq	0	0.014		1.611E-07	2.61	1.614E-07	1.0018	6.792
19	MgF	1	0.013		3.051E-07	4.94	2.786E-07	0.9132	6.555
21	MgHCO3	1	0.010		1.181E-07	1.91	1.079E-07	0.9132	6.967
12	MgOH	0	0.000166		4.019E-09	0.07	3.670E-09	0.9132	8.435
22	MgSO4 aq	0	0.019		1.572E-07	2.55	1.575E-07	1.0018	6.803
41	Na	1	165.000	164.407	7.181E-03	99.64	6.540E-03	0.9140	2.184
297	NaCO3	-1	0.382		4.676E-06	0.06	4.215E-06	0.9132	5.375
42	NaF aq	0	0.196		4.679E-06	0.07	4.688E-06	1.0018	5.329
43	NaHCO3aq	0	0.760		9.055E-06	0.13	9.071E-06	1.0018	5.042
26	NaSO4	-1	0.853		7.185E-06	0.10	6.561E-06	0.9132	5.183
67	OH	-1	0.054		3.177E-06	0.00	2.902E-06	0.9132	5.537
66	S	-2	0.000245		7.645E-09	0.00	5.317E-09	0.6954	8.274
13	H2S aq	0	5.202	1.996E-04	1.574E-04	78.83	1.437E-04	0.9132	3.842
263	S2	-2	0.108		3.171E-06	1.59	3.177E-06	1.0018	5.498
264	S3	-2	0.000012		1.889E-10	0.00	1.341E-10	0.7098	9.873
265	S4	-2	0.000329		3.419E-09	0.01	2.456E-09	0.7183	8.610
266	S5	-2	1.259		9.825E-06	19.69	7.163E-06	0.7290	5.145
267	S6	-2	2.704		1.687E-05	42.26	1.247E-05	0.7389	4.904
34	SiO2 tot	0	2.379	9.741E-04	1.237E-05	37.19	9.258E-06	0.7481	5.033
23	H4SiO4aq	0	88.103		9.172E-04	94.15	9.188E-04	1.0018	3.037
24	H3SiO4	-1	5.416		5.698E-05	5.85	5.203E-05	0.9132	4.284
25	H2SiO4	-2	0.000149		1.584E-09	0.00	1.102E-09	0.6954	8.958
124	SiF6	-2	0.000000		2.441E-25	0.00	1.697E-25	0.6954	24.770
5	S04	-2	29.500	28.666	3.073E-04	2.986E-04	2.091E-04	0.7002	3.680
62	HSO4	-1	0.000004		3.943E-11	0.00	3.601E-11	0.9132	10.444

Granjal,Sep-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl = 2.7855E-02	Ca/Cl = 2.4639E-02
Ca/S04 = 6.7797E-02	Ca/S04 = 1.6249E-01
Mg/Cl = 2.0891E-03	Mg/Cl = 3.0465E-03
Mg/S04 = 5.0847E-03	Mg/S04 = 2.0091E-02
Na/Cl = 5.2981E+00	Na/Cl = 3.5439E+00
Na/S04 = 5.5932E+00	Na/S04 = 2.3371E+01
K /Cl = 5.8997E-02	K /Cl = 3.5358E-02
K /S04 = 9.4915E-02	K /S04 = 2.3318E-01
F /Cl = 3.6212E-01	F /Cl = 6.7575E-01
F /S04 = 8.8136E-01	F /S04 = 4.4564E+00

Ca/HCO3=	1.1744E-02	Ca/HCO3=	1.7879E-02
Mg/HCO3=	8.8080E-04	Mg/HCO3=	2.2106E-03
Na/HCO3=	9.6888E-01	Na/HCO3=	2.5715E+00
K /HCO3=	1.6442E-02	K /HCO3=	2.5656E-02
F /HCO3=	1.5267E-01	F /HCO3=	4.9034E-01
Ca/Mg =	1.3333E+01	Ca/Mg =	8.0878E+00
Na/K =	5.8929E+01	Na/K =	1.0023E+02
Na/Ca =	8.2500E+01	Na/Ca =	1.4383E+02

Granjal, Sep-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-3.839	-8.179		-4.340	
21 Aragonite	-0.513	-8.810		-8.296	0.020
150 Artinite	-7.848	2.236		10.084	
19 Brucite	-5.333	11.963		17.297	
12 Calcite	-0.365	-8.810		-8.445	0.020
97 Chalcedony	0.594	-3.037		-3.631	
20 Chrysotile	-3.232	29.817		33.049	
29 Clinoenstite	-2.753	8.927		11.680	
99 Cristobalite	0.643	-3.037		-3.680	
28 Diopside	-1.668	18.771		20.439	
11 Dolomite (d)	-2.184	-18.537		-16.353	
401 Dolomite (c)	-1.606	-18.537		-16.931	
340 Epsomite	-6.909	-9.097		-2.188	
62 Fluorite	0.373	-10.308		-10.682	0.020
27 Forsterite	-8.234	20.890		29.125	
18 Gypsum	-3.597	-8.179		-4.582	0.020
64 Halite	-6.484	-4.918		1.567	
117 Huntite	-8.457	-37.991		-29.534	
38 Hydromagnesit	-19.064	-26.946		-7.882	
98 Magadite	-0.451	-14.751		-14.300	
10 Magnesite	-1.802	-9.727		-7.925	
66 Mirabilite	-6.616	-8.050		-1.434	
58 Nahcolite	-4.182	-4.792		-0.611	
60 Natron	-7.104	-8.681		-1.576	
149 Nesquehonite	-4.204	-9.727		-5.523	
539 Portlandite	-10.442	12.881		23.322	
101 Quartz	1.045	-3.037		-4.081	
153 Septolite(d)	-3.843	14.817		18.660	
36 Septolite(c)	-1.123	14.817		15.940	
100 Silica gel	0.056	-3.037		-3.093	
395 SiO2 (a)	-0.269	-3.037		-2.768	
402 Sulfur	-3.949	-19.108		-15.159	
37 Talc	1.564	23.744		22.180	2.000
65 Thenardite	-7.879	-8.049		-0.169	
61 Thermonatrit	-8.852	-8.680		0.172	
31 Tremolite	3.080	61.286		58.206	
59 Trona	-12.980	-13.472		-0.492	

Sezures, Oct-96

```

TEMP = 18.000000
PH = 7.560000
EH(0) = 9.900000
DOC = 0.000000
DOX = 1.500000
CORALK = 2
FLG = PPM
DENS = 1.000000
PRNT = 3
PUNCH = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos po2
EHOPT(8) = 5 Use S-/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX = 0
ITDS = 0.000000
COND = 500.000000
SIGMDO = 0.000000
SIGMEH = 0.000000
SIGMPH = 0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	3.90000000
Mg	1	0.55000000
Na	2	130.00000000
K	3	2.60000000
Cl	4	40.30000000
SO4	5	0.00000000
HCO3	6	256.40000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	0.00000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	37.60000000
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	20.00000000
NO3	84	0.00000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.531574E-05	0.000000E+00	4.349266E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	3.339084E-08	0.000000E+00	9.269898E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	8.870449E-11	0.000000E+00	2.437495E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

```

Sezures, Oct-96
DOX = 1.5000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 0.00E+00
Anal Cond = 500.0 Calc Cond = 540.3 Percent difference in input/calculated conductance = -7.743
Anal EPMCAT = 5.9640 Anal EPMAN = 6.3949 Percent difference in input cation/anion balance = -6.9729
Calc EPMCAT = 5.9438 Calc EPMAN = 6.1374 Percent difference in calc cation/anion balance = -3.2054
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00630
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00616
Date = 10/28/2011 Time = 21:07

```

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.179	0.000
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	3.11	0.00

T	pH	TDS ppm	Effective Tonic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
18.00	7.560	491.4	0.00616	0.00E+00	0.00E+00	5.98E-03	2.63E+02	-2.223	4.20E-03	3.04E-06	0.9998

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Mola	Calc Mola	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	3.900	3.737	9.735E-05	9.329E-05	95.83	6.772E-05	0.7260	4.169
30	CaCO3 aq		0.053		5.316E-07	0.55	5.323E-07	1.0014	6.274
100	CaF		0.031		5.234E-07	0.54	4.821E-07	0.9210	6.317
29	CaHCO3		0.304		3.008E-06	3.09	2.771E-06	0.9210	5.557
28	CaOH		0.000025		4.430E-10	0.00	4.080E-10	0.9210	9.389
4	Cl	40.300	40.299	1.137E-03	1.137E-03	100.00	1.046E-03	0.9201	2.980
17	CO3		0.438		7.295E-06	0.17	5.299E-06	0.7264	5.276
6	HCO3	256.400	239.871	4.204E-03	3.933E-03	93.56	3.631E-03	0.9232	2.440
85	H2CO3 aq		15.396		2.483E-04	5.91	2.487E-04	1.0016	3.604
61	F	20.000	19.916	1.053E-03	1.049E-03	99.58	9.661E-04	0.9210	3.015
125	HF aq		0.000704		3.520E-08	0.00	3.525E-08	1.0014	7.453
126	HF2		0.000005		1.335E-10	0.00	1.230E-10	0.9210	9.910
296	H2F2 aq		0.000000		4.144E-15	0.00	4.150E-15	1.0014	14.382
63	H	2.600	0.000030		2.966E-08	0.00	2.754E-08	0.9287	7.560
3	K	0.550	2.600	6.653E-05	6.653E-05	100.00	6.121E-05	0.9201	4.213
1	Mg		0.509	2.263E-05	2.095E-05	92.55	1.527E-05	0.7290	4.816
20	MgCO3 aq		0.005837		6.926E-08	0.31	6.935E-08	1.0014	7.159
19	MgF		0.040		9.293E-07	4.11	8.560E-07	0.9210	6.068
21	MgHCO3		0.059		6.864E-07	3.03	6.322E-07	0.9210	6.199
18	MgOH		0.000047		1.144E-09	0.01	1.053E-09	0.9210	8.977
2	Na	130.000	129.678	5.657E-03	5.644E-03	99.75	5.202E-03	0.9218	2.284
41	NaCO3		0.032		3.882E-07	0.01	3.576E-07	0.9210	6.447
297	NaF aq		0.121		2.888E-06	0.05	2.892E-06	1.0014	5.539
42	NaHCO3aq		0.891		1.061E-05	0.19	1.062E-05	1.0014	4.974
26	OH		0.003874		2.279E-07	0.00	2.099E-07	0.9210	6.678
34	SiO2 tot	37.600		6.261E-04					
23	H4SiO4aq		59.876		6.233E-04	99.55	6.242E-04	1.0014	3.205
24	H3SiO4		0.267		2.813E-06	0.45	2.591E-06	0.9210	5.587
25	H2SiO4		0.000001		5.531E-12	0.00	3.981E-12	0.7197	11.400
124	SiF6		0.000000		1.189E-21	0.00	8.555E-22	0.7197	21.068

Sezures,oct-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl = 9.6774E-02	Ca/Cl = 8.5602E-02
Mg/Cl = 1.3648E-02	Mg/Cl = 1.9902E-02
Na/Cl = 3.2258E+00	Na/Cl = 4.9746E+00
K /Cl = 6.4516E-02	K /Cl = 5.8495E-02
F /Cl = 4.9628E-01	F /Cl = 9.2611E-01
Ca/HCO3= 1.5211E-02	Ca/HCO3= 2.3156E-02
Mg/HCO3= 2.1451E-03	Mg/HCO3= 5.3837E-03
Na/HCO3= 5.0702E-01	Na/HCO3= 1.3457E+00
K /HCO3= 1.0140E-02	K /HCO3= 1.5824E-02
F /HCO3= 7.8003E-02	F /HCO3= 2.5052E-01
Ca/Mg = 7.0909E+00	Ca/Mg = 4.3013E+00
Na/K = 5.0000E+01	Na/K = 8.5042E+01
Na/Ca = 3.3333E+01	Na/Ca = 5.8113E+01

Sezures,oct-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
21 Aragonite	-1.150	-9.445		-8.295	0.020
150 Artinite	-9.895	0.211		10.106	
19 Brucite	-7.014	10.304		17.318	
12 Calcite	-1.001	-9.445		-8.444	0.020
97 Chalcedony	0.430	-3.205		-3.634	
20 Chrysotile	-8.585	24.502		33.088	
29 Clinoenstite	-4.596	-7.099		11.695	
99 Cristobalite	0.479	-3.205		-3.684	
28 Diopside	-5.619	14.845		20.464	
11 Dolomite (d)	-3.192	-19.537		-16.345	
401 Dolomite (c)	-2.613	-19.537		-16.924	
62 Fluorite	0.486	-10.199		-10.685	0.020
27 Forsterite	-11.759	17.403		29.162	
64 Halite	-6.830	-5.264		-1.566	
117 Huntite	-10.207	-39.721		-29.514	
38 Hydrmagnesit	-22.223	-30.065		-7.841	
98 Magadilite	-2.856	-17.156		-14.300	
10 Magnesite	-2.172	-10.092		-7.920	
58 Nahcolite	-4.110	-4.724		-0.614	
60 Natron	-8.256	-9.844		-1.588	
149 Nesquehonite	-4.573	-10.092		-5.519	
539 Portlandite	-12.396	10.951		23.346	
101 Quartz	0.881	-3.205		-4.086	
153 Septolite(d)	-7.666	10.994		18.660	
36 Septolite(c)	-4.955	10.994		15.949	
100 Silica gel	-0.108	-3.205		-3.096	
395 SiO2 (a)	-0.434	-3.205		-2.771	
37 Talc	-4.123	18.093		22.216	2.000
61 Thermonatrit	-10.018	-9.844		0.174	
31 Tremolite	-10.497	47.784		58.281	
59 Trona	-14.090	-14.567		-0.478	

Areola, Sep-96

```

TEMP = 17.700001
PH = 8.150000
EH(0) = 9.900000
DOC = 0.000000
DOX = 0.900000
CORALK = 2
FLG = PPM
DENS = 1.000000
PRNT = 3
PUNCH = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos po2
EHOPT(8) = 5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX = 0
ITDS = 0.000000
COND = 310.000000
SIGMDO = 0.000000
SIGMEH = 0.000000
SIGMPH = 0.000000
    
```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	2.20000000
Mg	1	0.15000000
Na	2	96.70000000
K	3	1.70000000
Cl	4	17.50000000
SO4	5	21.80000000
HCO3	6	150.20000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	3.70000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	39.20000000
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	17.00000000
NO3	84	0.00000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	7.540429E-06	4.853091E-06	2.345891E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-6.010224E-09	-6.840043E-09	-1.456303E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-5.452303E-11	-4.823703E-11	-1.249121E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	2.710505E-20	0.000000E+00	0.000000E+00

```

Areola, Sep-96
DOX = 0.9000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 6.93E-06
Anal Cond = 310.0 Calc Cond = 380.8 Percent difference in input/calculated conductance = -20.494
Anal EPMCAT = 4.3733 Anal EPMAN = 4.3062 Percent difference in input cation/anion balance = 1.5471
Calc EPMCAT = 4.3566 Calc EPMAN = 4.3873 Percent difference in calc cation/anion balance = -0.7025
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00463
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00467
    
```

Input	Sigma	Fe3/Fe2	Sigma	NO3/NO2	Sigma	NO3/NH4	Sigma	SO4/S=	Sigma	S/S=	Sigma	Sato	H2O2/O2	Sigma	H2O/O2
----- Eh -----															
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	-0.276	0.000	-0.176	0.000	0.142	0.000	0.698	
0.000															
----- pe -----															
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	-4.78	0.00	-3.04	0.00	2.46	0.00	12.10	
0.00															
As5/As3	Sigma	As3/As	Sigma	Se6/Se4	Sigma	Se4/Se	Sigma	Se/Se=	Sigma	U6/U4	Sigma	Sigma			
----- Eh -----															
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900					
----- pe -----															
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00					

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	po2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
17.70	8.150	350.2	0.00467	0.00E+00	0.00E+00	9.42E-04	4.14E+01	-3.026	2.46E-03	1.07E-04	0.9998
I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act			
0 Ca	2.200	2.070	5.491E-05	5.167E-05	94.11	3.893E-05	0.7533	4.410			
30 CaCO3 aq	0	0.072		7.235E-07	1.32	7.243E-07	1.0011	6.140			
100 CaF	1	0.015		2.542E-07	0.46	2.364E-07	0.9300	6.626			
29 CaHCO3	1	0.106		1.047E-06	1.91	9.742E-07	0.9300	6.011			
81 CaHSO4	1	0.000000		4.960E-14	0.00	4.613E-14	0.9300	13.336			
28 CaOH	1	0.000056		9.810E-10	0.00	9.124E-10	0.9300	9.040			
31 CaSO4 aq	0	0.165		1.209E-06	2.20	1.210E-06	1.0011	5.917			
4 Cl	17.500	17.500	4.938E-04	4.938E-04	100.00	4.589E-04	0.9293	3.338			
17 Co3	-2	1.003		1.671E-05	0.68	1.260E-05	0.7537	4.900			
6 HCO3	-1	150.200	2.462E-03	2.399E-03	97.41	2.235E-03	0.9317	2.651			
85 H2CO3 aq	0	2.449		3.950E-05	1.60	3.955E-05	1.0012	4.403			
61 F	17.000	16.955	8.951E-04	8.928E-04	99.74	8.303E-04	0.9300	3.081			
125 HF aq	0	0.000155		7.739E-09	0.00	7.747E-09	1.0011	8.111			
126 HF2	-1	0.000001		2.490E-11	0.00	2.316E-11	0.9300	10.635			
296 H2F2 aq	0	0.000000		2.023E-16	0.00	2.025E-16	1.0011	15.694			
63 H	1	0.000008		7.562E-09	0.00	7.079E-09	0.9362	8.150			
3 K	1.700	1.698	4.349E-05	4.345E-05	99.90	4.038E-05	0.9293	4.394			
45 KSO4	-1	0.006044		4.473E-08	0.10	4.160E-08	0.9300	7.381			
1 Mg	0.150	0.137	6.172E-06	5.650E-06	91.55	4.270E-06	0.7557	5.370			
20 MgCO3 aq	0	0.003864		4.585E-08	0.74	4.590E-08	1.0011	7.338			
19 MgF	1	0.009522		2.199E-07	3.56	2.046E-07	0.9300	6.689			
21 MgHCO3	1	0.009971		1.169E-07	1.89	1.087E-07	0.9300	6.964			
18 MgOH	1	0.000049		1.198E-09	0.02	1.114E-09	0.9300	8.953			
22 MgSO4 aq	0	0.017		1.378E-07	2.23	1.379E-07	1.0011	6.860			
2 Na	96.700	96.450	4.208E-03	4.197E-03	99.74	3.906E-03	0.9306	2.408			

41	NaCO3	-1		0.056		6.754E-07	0.02	6.282E-07	0.9300	6.202
297	NaF aq	0		0.078		1.864E-06	0.04	1.866E-06	1.0011	5.729
42	NaHCO3aq	0		0.412		4.904E-06	0.12	4.909E-06	1.0011	5.309
43	NaSO4	-1		0.399		3.353E-06	0.08	3.119E-06	0.9300	5.506
26	OH	-1		0.015		8.570E-07	0.00	7.970E-07	0.9300	6.099
67	S	-2		0.000039		1.210E-09	0.00	9.052E-10	0.7482	9.043
66	HS	-1		3.149		9.524E-05	87.69	8.858E-05	0.9300	4.053
13	H2S aq	0	3.700	0.236	1.086E-04	6.922E-06	6.37	6.930E-06	1.0011	5.159
263	S2	-2		0.000002		3.018E-11	0.00	2.289E-11	0.7583	10.640
264	S3	-2		0.000053		5.505E-10	0.00	4.207E-10	0.7643	9.376
265	S4	-2		0.204		1.594E-06	5.87	1.230E-06	0.7718	5.910
266	S5	-2		0.441		2.753E-06	12.67	2.144E-06	0.7789	5.669
267	S6	-2		0.403		2.095E-06	11.57	1.646E-06	0.7856	5.784
34	SiO2 tot	0	39.200		6.526E-04					
23	H4SiO4aq	0		61.646		6.416E-04	98.31	6.423E-04	1.0011	3.192
24	H3SiO4	-1		1.048		1.102E-05	1.69	1.025E-05	0.9300	4.989
25	H2SiO4	-2		0.000008		8.020E-11	0.00	6.000E-11	0.7482	10.222
124	SiF6	-2		0.000000		2.131E-24	0.00	1.594E-24	0.7482	23.797
5	SO4	-2	21.800	21.344	2.270E-04	2.223E-04	97.91	1.671E-04	0.7517	3.777
62	HSO4	-1		0.000010		1.060E-10	0.00	9.856E-11	0.9300	10.006

Areola, Sep-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/c1	=	1.2571E-01	Ca/c1	=	1.1120E-01
Ca/so4	=	1.0092E-01	Ca/so4	=	2.4187E-01
Mg/c1	=	8.5714E-03	Mg/c1	=	1.2499E-02
Mg/so4	=	6.8807E-03	Mg/so4	=	2.7187E-02
Na/c1	=	5.5257E+00	Na/c1	=	8.5213E+00
Na/so4	=	4.4358E+00	Na/so4	=	1.8535E+01
K /c1	=	9.7143E-02	K /c1	=	8.8077E-02
K /so4	=	7.7982E-02	K /so4	=	1.9158E-01
F /c1	=	9.7143E-01	F /c1	=	1.8128E+00
F /so4	=	7.7982E-01	F /so4	=	3.9430E+00
Ca/HCO3	=	1.4647E-02	Ca/HCO3	=	2.2299E-02
Mg/HCO3	=	9.9867E-04	Mg/HCO3	=	2.5064E-03
Na/HCO3	=	6.4381E-01	Na/HCO3	=	1.7087E+00
K /HCO3	=	1.1318E-02	K /HCO3	=	1.7662E-02
F /HCO3	=	1.1318E-01	F /HCO3	=	3.6351E-01
Ca/Mg	=	1.4667E+01	Ca/Mg	=	8.8966E+00
Na/K	=	5.6882E+01	Na/K	=	9.6748E+01
Na/Ca	=	4.3955E+01	Na/Ca	=	7.6630E+01

Areola, Sep-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-3.848	-8.187		-4.339	
21 Aragonite	-1.016	-9.309		-8.293	0.020
150 Artinite	-9.468	0.661		10.129	
19 Brucite	-6.408	10.930		17.339	
12 Calcite	-0.867	-9.309		-8.442	0.020
97 Chalcedony	0.446	-3.192		-3.638	
20 Chrysotile	-6.720	26.407		33.126	
29 Clinoenstite	-3.973	7.738		11.711	
99 Cristobalite	0.496	-3.192		-3.688	
28 Diopside	-4.053	16.436		20.489	
11 Dolomite (d)	-3.243	-19.579		-16.336	
401 Dolomite (c)	-2.662	-19.579		-16.916	
340 Epsomite	-6.955	-9.147		-2.192	
62 Fluorite	0.118	-10.571		-10.689	0.020
27 Forsterite	-10.531	18.669		29.200	
18 Gypsum	-3.605	-8.187		-4.582	0.020
64 Halite	-7.312	-5.747		1.565	
117 Huntite	-10.623	-40.117		-29.494	
38 Hydromagnesit	-22.346	-30.147		-7.801	
98 Magadilite	-2.304	-16.604		-14.300	
10 Magnesite	-2.354	-10.269		-7.916	
66 Mirabilite	-7.131	-8.594		-1.463	
58 Nahcolite	-4.443	-5.059		-0.616	
60 Natron	-8.116	-9.717		-1.601	
149 Nesquehonite	-4.755	-10.269		-5.515	
539 Portlandite	-11.480	11.890		23.370	
101 Quartz	0.898	-3.192		-4.090	
153 Septolite(d)	-6.376	12.284		18.660	
36 Septolite(c)	-3.673	12.284		15.957	
100 Silica gel	-0.092	-3.192		-3.100	
395 SiO2 (a)	-0.419	-3.192		-2.773	
402 Sulfur	-3.439	-18.611		-15.171	
37 Talc	-2.229	20.023		22.252	2.000
65 Thenardite	-8.425	-8.594		-0.168	
61 Thermonatrit	-9.893	-9.716		0.177	
31 Tremolite	-5.461	52.895		58.356	
59 Trona	-14.312	-14.775		-0.464	

S. Geraldo, Aug-96

TEMP	=	17.500000
PH	=	8.230000
EH(0)	=	9.900000
DOC	=	0.000000
DOX	=	0.200000
CORALK	=	2
FLG	=	PPM
DENS	=	1.000000
PRNT	=	3
PUNCH	=	0
EHOPT(1)	=	0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2)	=	0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3)	=	0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4)	=	0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5)	=	0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6)	=	5 Use S=/SO4 Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7)	=	0 Use measured Eh to calculate atmos po2
EHOPT(8)	=	5 Use S=/SO4 Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9)	=	0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX	=	0
ITDS	=	0.000000
COND	=	410.000000
SIGMDO	=	0.000000
SIGMEH	=	0.000000
SIGMPH	=	0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	2.70000000
Mg	1	0.45000000
Na	2	115.00000000
K	3	1.40000000
Cl	4	28.60000000
SO4	5	8.50000000
HCO3	6	167.90000000
Fe total	16	0.00000000
H2S aq	13	3.20000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	48.50000000
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.00000000
F	61	23.00000000
NO3	84	0.00000000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.072808E-05	2.310755E-06	4.278132E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	-1.004853E-08	-3.600774E-09	-2.970607E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-9.422116E-11	-2.580656E-11	-2.987325E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	1.355253E-20	0.000000E+00	0.000000E+00

S. Geraldo, Aug-96 Date = 10/28/2011 Time = 21:07
 DOX = 0.2000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 0.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 4.99E-06
 Anal Cond = 410.0 Calc Cond = 434.2 Percent difference in input/calculated conductance = -5.736
 Anal EPMCAT = 5.2119 Anal EPMAN = 4.9489 Percent difference in input cation/anion balance = 5.1759
 Calc EPMCAT = 5.1926 Calc EPMAN = 5.0300 Percent difference in calc cation/anion balance = 3.1816
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00525
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00531

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	-0.283	0.000
0.000							
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	-4.91	0.00
0.00							
As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma		
9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	
100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	

Effective TDS ppm 399.3
 T 17.50 pH 8.230
 ppm O2 Atm 0.00E+00
 ppm CO2 Atm 3.83E+01
 log pCO2 -3.060
 CO2 Tot 2.75E-03
 Ncrb Alk 9.96E-05
 aH2O 0.9998

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	2.700	2.557	6.739E-05	6.383E-05	94.71	4.730E-05	0.7411	4.325
30	CaCO3 aq	0	0.117	0.000001	1.168E-06	1.73	1.170E-06	1.0012	5.932
100	CaF	0	0.025	0.000000	4.155E-07	0.62	3.848E-07	0.9261	6.415
29	CaHCO3	0	0.143	0.000000	1.418E-06	2.10	1.313E-06	0.9261	5.882
81	CaHSO4	0	0.000000	0.000000	1.914E-14	0.00	1.772E-14	0.9261	13.751
28	CaOH	0	0.000082	0.000000	1.439E-09	0.00	1.333E-09	0.9261	8.875
31	CaSO4 aq	0	0.076	0.000000	5.595E-07	0.83	5.602E-07	1.0012	6.252
4	Cl	28.600	28.599	8.070E-04	8.070E-04	100.00	7.467E-04	0.9252	3.127
17	CO3	0	1.358	0.000000	2.264E-05	0.82	1.679E-05	0.7415	4.775
6	HCO3	167.900	163.623	2.753E-03	2.683E-03	97.46	2.489E-03	0.9280	2.604
85	H2CO3 aq	0	2.276	0.000000	3.672E-05	1.33	3.677E-05	1.0013	4.435
61	F	23.000	22.918	1.211E-03	1.207E-03	99.65	1.118E-03	0.9261	2.952
125	HF aq	0	0.000173	0.000000	8.633E-09	0.00	8.643E-09	1.0012	8.063
126	HF2	0	0.000001	0.000000	3.749E-11	0.00	3.472E-11	0.9261	10.459
296	H2F2 aq	0	0.000000	0.000000	2.535E-16	0.00	2.538E-16	1.0012	15.595
63	H	0	0.000006	0.000000	6.312E-09	0.00	5.888E-09	0.9529	8.230
45	KSO4	1.400	1.399	3.582E-05	3.580E-05	99.96	3.313E-05	0.9252	4.480
20	Mg	0.450	0.411	1.852E-05	1.402E-08	0.04	1.298E-08	0.9261	7.887
19	MgCO3 aq	0	0.411	0.000000	1.692E-05	91.38	1.797E-07	1.0012	6.745
21	MgF	0	0.038	0.000000	7.795E-07	4.71	8.084E-07	0.9261	6.092
18	MgHCO3	0	0.033	0.000000	8.852E-07	2.08	3.567E-07	0.9261	6.448
22	MgOH	0	0.000173	0.000000	4.182E-09	0.02	3.873E-09	0.9261	8.412
2	MgSO4 aq	0	0.019	0.000000	1.541E-07	0.83	1.543E-07	1.0012	6.812
41	Na	115.000	114.720	5.004E-03	4.992E-03	99.76	4.626E-03	0.9267	2.335
297	NaCO3	0	0.088	0.000000	1.059E-06	0.02	9.811E-07	0.9261	6.008
42	NaF aq	0	0.125	0.000000	2.972E-06	0.06	2.975E-06	1.0012	5.526
297	NaHCO3aq	0	0.543	0.000000	6.468E-06	0.13	6.476E-06	1.0012	5.189
43	NaSO4	0	0.181	0.000000	1.521E-06	0.03	1.408E-06	0.9261	5.851
26	OH	0	0.017	0.000000	1.018E-06	0.00	9.426E-07	0.9261	6.026
67	S	0	0.000040	0.000000	1.254E-09	0.00	9.225E-10	0.7354	9.035
66	HS	0	2.719	0.000000	8.226E-05	87.57	7.617E-05	0.9261	4.118
13	H2S aq	3.200	0.000000	9.393E-05	4.985E-06	5.31	4.991E-06	1.0012	5.302
263	S2	0	0.000002	0.000000	3.127E-11	0.00	2.334E-11	0.7465	10.632
264	S3	0	0.000055	0.000000	5.705E-10	0.00	4.296E-10	0.7531	9.367
265	S4	0	0.212	0.000000	1.651E-06	7.03	1.257E-06	0.7614	5.901
266	S5	0	0.457	0.000000	2.850E-06	15.17	2.192E-06	0.7691	5.659
267	S6	0	0.421	0.000000	2.191E-06	14.00	1.701E-06	0.7764	5.769
34	SiO2 tot	48.500	0	8.075E-04	0	0	0	0	0
23	H4SiO4aq	0	76.016	0.000000	7.912E-04	97.98	7.922E-04	1.0012	3.101
24	H3SiO4	0	1.549	0.000000	1.629E-05	2.02	1.509E-05	0.9261	4.821
25	H2SiO4	0	0.000013	0.000000	1.423E-10	0.00	1.047E-10	0.7354	9.980
124	SiF6	0	0.000000	0.000000	7.760E-24	0.00	5.707E-24	0.7354	23.244
5	SO4	8.500	8.284	8.852E-05	8.627E-05	97.46	6.378E-05	0.7392	4.195
62	HSO4	0	0.000003	0.000000	3.366E-11	0.00	3.117E-11	0.9261	10.506

S. Geraldo, Aug-96

weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality
 Ca/Cl = 9.4406E-02 Ca/Cl = 8.3507E-02
 Ca/SO4 = 3.1765E-01 Ca/SO4 = 7.6132E-01

Mg/C1 = 1.5734E-02
 Mg/SO4 = 5.2941E-02
 Na/C1 = 4.0210E+00
 Na/SO4 = 1.3529E+01
 K /C1 = 4.8951E-02
 K /SO4 = 1.6471E-01
 F /C1 = 8.0420E-01
 F /SO4 = 2.7059E+00

 Ca/HCO3= 1.6081E-02
 Mg/HCO3= 2.6802E-03
 Na/HCO3= 6.8493E-01
 K /HCO3= 8.3383E-03
 F /HCO3= 1.3699E-01

 Ca/Mg = 6.0000E+00
 Na/K = 8.2143E+01
 Na/Ca = 4.2593E+01

Mg/C1 = 2.2945E-02
 Mg/SO4 = 2.0918E-01
 Na/C1 = 6.2008E+00
 Na/SO4 = 5.6532E+01
 K /C1 = 4.4383E-02
 K /SO4 = 4.0463E-01
 F /C1 = 1.5007E+00
 F /SO4 = 1.3682E+01

 Ca/HCO3= 2.4482E-02
 Mg/HCO3= 6.7266E-03
 Na/HCO3= 1.8179E+00
 K /HCO3= 1.3012E-02
 F /HCO3= 4.3996E-01

 Ca/Mg = 3.6395E+00
 Na/K = 1.3971E+02
 Na/Ca = 7.4255E+01

S. Geraldo, Aug-96

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma(A)	Log KT	Sigma(T)
17 Anhydrite	-4.182	-8.520		-4.338	
21 Aragonite	-0.808	-9.100		-8.292	0.020
150 Artinite	-8.259	1.884		10.144	
19 Brucite	-5.793	11.560		17.353	
12 Calcite	-0.659	-9.100		-8.441	0.020
97 Chalcedony	0.540	-3.101		-3.641	
20 Chrysotile	-4.675	28.477		33.153	
29 Clinoenstite	-3.262	8.459		11.721	
99 Cristobalite	0.590	-3.101		-3.691	
28 Diopside	-3.013	17.493		20.506	
11 Dolomite (d)	-2.445	-18.775		-16.330	
401 Dolomite (C)	-1.864	-18.775		-16.912	
340 Epsomite	-6.903	-9.096		-2.193	
62 Fluorite	0.463	-10.229		-10.692	0.020
27 Forsterite	-9.206	20.019		29.225	
18 Gypsum	-3.938	-8.521		-4.582	0.020
64 Halite	-7.026	-5.462		1.565	
117 Huntite	-8.645	-38.125		-29.481	
38 Hydrmagnesit	-19.367	-27.141		-7.774	
98 Magadite	-1.512	-15.812		-14.300	
10 Magnesite	-1.763	-9.675		-7.912	
66 Mirabilite	-7.393	-8.866		-1.473	
58 Nahcolite	-4.320	-4.939		-0.618	
60 Natron	-7.837	-9.445		-1.609	
149 Nesquehonite	-4.164	-9.675		-5.512	
539 Portlandite	-11.252	12.135		23.386	
101 Quartz	0.993	-3.101		-4.094	
153 Sepiolite(d)	-4.844	13.816		18.660	
36 Sepiolite(C)	-2.146	13.816		15.962	
100 Silica gel	0.001	-3.101		-3.102	
395 SiO2 (a)	-0.326	-3.101		-2.775	
402 Sulfur	-3.688	-18.863		-15.175	
37 Talc	0.000	22.275		22.276	2.000
65 Thenardite	-8.697	-8.865		-0.168	
61 Thermonatrit	-9.623	-9.445		0.178	
31 Tremolite	-1.145	57.260		58.406	
59 Trona	-13.929	-14.383		-0.455	

ANEXO II – Resultados da análise factorial

ANEXO II.a

ANÁLISE FACTORIAL aplicada às águas minerais sulfúreas das Beiras: S. Pedro do Sul, Alcafache, Sangemil, Manteigas, Carvalhal, Unhais, Longroiva, Felgueira, Cavaca, Granjal, Sezures, Areola e S. Geraldo.

FACTOR

```

/VARIABLES Temperatura pH CID Na Ca Cl F SiO2 Mineralização
/MISSING LISTWISE
/ANALYSIS Temperatura pH CID Na Ca Cl F SiO2 Mineralização
/PRINT INITIAL CORRELATION SIG KMO EXTRACTION ROTATION FSCORE
/CRITERIA MINEIGEN(1) ITERATE(25)
/EXTRACTION PC
/CRITERIA ITERATE(25)
/ROTATION VARIMAX
/METHOD=CORRELATION.
    
```

Factor Analysis

Correlation Matrix

		Temperatura	pH	CID	Na	Ca	Cl	F	SiO2	Mineralizaç ão
Correlation	Temperatura	1,000	,512	-,482	-,467	,165	-,167	-,401	,659	-,372
	pH	,512	1,000	-,845	-,395	-,593	-,259	-,102	,406	-,596
	CID	-,482	-,845	1,000	,726	,340	,516	,500	-,262	,876
	Na	-,467	-,395	,726	1,000	-,045	,864	,852	,009	,939
	Ca	,165	-,593	,340	-,045	1,000	,219	-,349	,082	,219
	Cl	-,167	-,259	,516	,864	,219	1,000	,635	,277	,834
	F	-,401	-,102	,500	,852	-,349	,635	1,000	,151	,746
	SiO2	,659	,406	-,262	,009	,082	,277	,151	1,000	,069
	Mineralização	-,372	-,596	,876	,939	,219	,834	,746	,069	1,000
Sig. (1- tailed)	Temperatura		,037	,048	,054	,295	,293	,087	,007	,105
	pH			,000	,091	,016	,197	,370	,084	,016
	CID				,002	,128	,035	,041	,194	,000
	Na					,442	,000	,000	,488	,000
	Ca						,237	,121	,395	,237
	Cl							,010	,180	,000
	F								,311	,002
	SiO2									,411
	Mineralização									

KMO and Bartlett's Test

Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy.		,395
Bartlett's Test of Sphericity	Approx. Chi-Square	163,159
	df	36
	Sig.	,000

Communalities

	Initial	Extraction
Temperatura	1,000	,867
pH	1,000	,950
CID	1,000	,904
Na	1,000	,977
Ca	1,000	,940
Cl	1,000	,846
F	1,000	,921
SiO2	1,000	,891
Mineralização	1,000	,988

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Total Variance Explained

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
	1	4,618	51,316	51,316	4,618	51,316	51,316	4,100	45,557
2	2,019	22,436	73,752	2,019	22,436	73,752	2,157	23,970	69,527
3	1,646	18,286	92,038	1,646	18,286	92,038	2,026	22,511	92,038
4	,358	3,976	96,014						
5	,230	2,559	98,574						
6	,088	,972	99,546						
7	,030	,332	99,878						
8	,011	,122	99,999						
9	5,822E-5	,001	100,000						

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Component Matrix^a

	Component		
	1	2	3
Temperatura	-,569	,457	,579
pH	-,674	,644	-,285
CID	,897	-,283	,135
Na	,937	,286	-,130
Ca	,189	-,385	,869
Cl	,782	,431	,221
F	,741	,491	-,362
SiO2	-,128	,796	,490
Mineralização	,972	,159	,136

Extraction Method: Principal Component Analysis.

a. 3 components extracted.

Rotated Component Matrix^a

	Component		
	1	2	3
Temperatura	-,340	,866	,051
pH	-,303	,518	-,768
CID	,670	-,417	,530
Na	,973	-,172	,035
Ca	-,051	,178	,951
Cl	,878	,195	,193
F	,901	-,098	-,316
SiO2	,210	,918	-,061
Mineralização	,932	-,116	,324

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

a. Rotation converged in 5 iterations.

ANEXO II.b

ANÁLISE FACTORIAL aplicada às águas minerais sulfúreas do Norte e Centro de Portugal: S. Pedro do Sul, Alcafache, Sangemil, Manteigas, Carvalhal, Unhais, Longroiva, Felgueira, Cavaca, Granjal, Sezures, Areola, S. Geraldo, Eirugo (Nasc Cast), Monção AC1, S. Jorge, Taipas AC1, Almeida AC1, Caldas da Saúde (Buvete), Entre-Os-Rios (N. Torre), Fadagosa de Mação (Nasc), Aregos AC1, C. Canavezes (Nasc.), Moledo (Mina) e Vizela (Lameira 1)

FACTOR

```

/VARIABLES Temp pH CID Na Ca Cl F SiO2 Mineralização
/MISSING LISTWISE
/ANALYSIS Temp pH CID Na Ca Cl F SiO2 Mineralização
/PRINT CORRELATION SIG KMO EXTRACTION ROTATION
/CRITERIA MINEIGEN(1) ITERATE(25)
/EXTRACTION PC
/CRITERIA ITERATE(25)
/ROTATION VARIMAX
/METHOD=CORRELATION.
    
```

Factor Analysis

		Correlation Matrix								
		Temp	pH	CID	Na	Ca	Cl	F	SiO2	Mineraliz ação
Correlation	Temp	1,000	,356	-,339	-,460	-,023	-,316	,059	,578	-,403
	pH	,356	1,000	-,687	-,322	-,498	-,230	,292	,225	-,471
	CID	-,339	-,687	1,000	,540	,085	,144	-,075	-,302	,672
	Na	-,460	-,322	,540	1,000	-,094	,829	,291	,130	,958
	Ca	-,023	-,498	,085	-,094	1,000	,164	-,598	-,040	,091
	Cl	-,316	-,230	,144	,829	,164	1,000	,071	,276	,779
	F	,059	,292	-,075	,291	-,598	,071	1,000	,389	,116
	SiO2	,578	,225	-,302	,130	-,040	,276	,389	1,000	,131
	Mineraliz ação	-,403	-,471	,672	,958	,091	,779	,116	,131	1,000
Sig. (1-tailed)	Temp		,040	,049	,010	,457	,062	,389	,001	,023
	pH			,000	,058	,006	,134	,079	,140	,009
	CID				,003	,342	,247	,360	,071	,000
	Na					,327	,000	,079	,267	,000
	Ca						,217	,001	,425	,332
	Cl							,368	,091	,000
	F								,027	,290
	SiO2									,266
	Mineraliz ação									

KMO and Bartlett's Test

Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy.		,459
Bartlett's Test of Sphericity	Approx. Chi-Square	231,288
	df	36
	Sig.	,000

Communalities

	Initial	Extraction
Temp	1,000	,700
pH	1,000	,718
CID	1,000	,646
Na	1,000	,980
Ca	1,000	,861
Cl	1,000	,780
F	1,000	,748
SiO2	1,000	,896
Mineralização	1,000	,962

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Total Variance Explained

Compon ent	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Initial Eigenvalues			Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulati ve %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	3,632	40,354	40,354	3,632	40,354	40,354	3,305	36,721	36,721
2	2,233	24,812	65,166	2,233	24,812	65,166	2,038	22,648	59,370
3	1,426	15,845	81,011	1,426	15,845	81,011	1,948	21,641	81,011
4	,896	9,957	90,968						
5	,439	4,873	95,841						
6	,204	2,263	98,105						
7	,148	1,642	99,747						
8	,019	,208	99,955						
9	,004	,045	100,000						

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Component Matrix^a

	Component		
	1	2	3
Temp	-,600	,259	,523
pH	-,665	,500	-,161
CID	,735	-,250	-,208
Na	,898	,414	-,046
Ca	,205	-,598	,679
Cl	,733	,370	,324
F	-,010	,799	-,331
SiO2	-,109	,698	,630
Mineralização	,944	,250	,094

Extraction Method: Principal Component Analysis.

a. 3 components extracted.

Rotated Component Matrix^a

	Component		
	1	2	3
Temp	-,318	,773	-,033
pH	-,426	,424	,597
CID	,510	-,593	-,187
Na	,956	-,189	,176
Ca	,089	,097	-,919
Cl	,871	,130	-,065
F	,240	,185	,810
SiO2	,318	,881	,137
Mineralização	,961	-,192	-,045

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

a. Rotation converged in 5 iterations.

Anexo III – Equações para construção dos diagramas de actividades

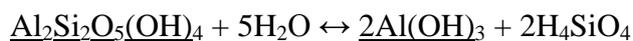
Microclina – Caulinite



$$\log a\text{K}^+/a\text{H}^+ = -2 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 2.60 \quad a (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\log a\text{K}^+/a\text{H}^+ = -2 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 1.46 \quad a (100 \text{ }^\circ\text{C})$$

Caulinite - Gibbsite



$$\log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 = -4.68 \quad a (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

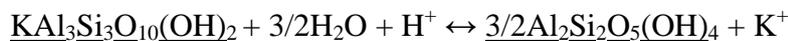
Microclina - Moscovite



$$\log a\text{K}^+/a\text{H}^+ = -3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 5.93 \quad a (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\log a\text{K}^+/a\text{H}^+ = -3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4.77 \quad a (100 \text{ }^\circ\text{C})$$

Moscovite - Caulinite



$$\log a\text{K}^+/a\text{H}^+ = +4.52 \quad a (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\log a\text{K}^+/a\text{H}^+ = +4.20 \quad a (100 \text{ }^\circ\text{C})$$

Moscovite - Gibbsite



$$\log a\text{K}^+/a\text{H}^+ = -3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 9.97 \quad a (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

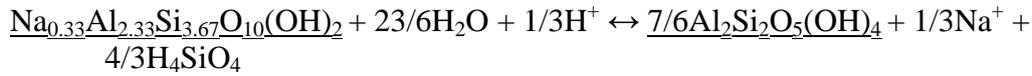
Albite – Montemorilonite Na



$$\log a\text{Na}^+/a\text{H}^+ = -5/3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 7.90/3 \quad a (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\log a\text{Na}^+/a\text{H}^+ = -5/3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6.87/3 \quad a (100 \text{ }^\circ\text{C})$$

Montemorilonite Na - Caulinite



$$\log a\text{Na}^+/a\text{H}^+ = -4 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 9.31 \quad a (25^\circ\text{C})$$

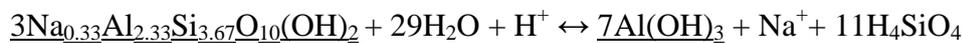
$$\log a\text{Na}^+/a\text{H}^+ = -4 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 6.77 \quad a (100^\circ\text{C})$$

Albite - Gibbsite



$$\log a\text{Na}^+/a\text{H}^+ = -3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3.90 \quad a (25^\circ\text{C})$$

Montemorilonite Na – Gibbsite



$$\log a\text{Na}^+/a\text{H}^+ = -11 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 43.11 \quad a (25^\circ\text{C})$$

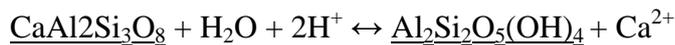
Anortite – Montemorilonite Ca



$$\log a\text{Ca}^{2+}/(a\text{H}^+)^2 = 4/3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 65.37/3 \quad a (25^\circ\text{C})$$

$$\log a\text{Ca}^{2+}/(a\text{H}^+)^2 = 4/3 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 50.91/3 \quad a (100^\circ\text{C})$$

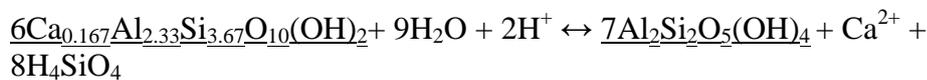
Anortite - Caulinite



$$\log a\text{Ca}^{2+}/(a\text{H}^+)^2 = +16.41 \quad a (25^\circ\text{C})$$

$$\log a\text{Ca}^{2+}/(a\text{H}^+)^2 = +12.26 \quad a (100^\circ\text{C})$$

Montemorilonite Ca – Caulinite



$$\log a\text{Ca}^{2+}/(a\text{H}^+)^2 = -8 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 15.70 \quad a (25^\circ\text{C})$$

$$\log a\text{Ca}^{2+}/(a\text{H}^+)^2 = -8 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 16.00 \quad a (100^\circ\text{C})$$

Anortite - Gibbsite



$$\log a\text{Ca}^{2+}/(a\text{H}^+)^2 = -2 \log a4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6.78 \quad a (25^\circ\text{C})$$

Anexo IV – Equações dos geotermômetros de solutos e isotópicos

Tabela IV.1 – Equações termométricas baseadas nas concentrações de equilíbrio de vários polimorfos da sílica. Concentrações em mg/kg.

<u>Quartzo (Conduutivo)</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1309 / (5,19 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	0 - 250 °C Fournier (1981, 1991)
<u>Quartzo (Adiabático)</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1522 / (5,75 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	0 - 250 °C Fournier (1981, 1991)
<u>Calcedónia</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1032 / (4,69 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	0 - 250 °C Fournier (1981, 1991)
<u>Quartzo (Conduutivo)</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1164 / (4,90 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	180 – 300 °C Arnórsson (1983)
<u>Quartzo (Adiabático)</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1498 / (5,70 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	180 – 300 °C Arnórsson (1983)
<u>Calcedónia (Conduutivo)</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1112 / (4,91 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	25 – 180 °C Arnórsson (1983)
<u>Calcedónia (Adiabático)</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1264 / (5,31 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	25 – 180 °C Arnórsson (1983)
<u>Sílica amorfa</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 731 / (4,52 - \log \text{SiO}_2) - 273.15$	0 - 250 °C Fournier (1981, 1991)

Tabela IV.2 – Equações geotermométricas descrevendo a dependência da razão Na/K com a temperatura. Concentrações do Na e do K em mg/kg.

<u>Na/K</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 855.6 / [\log (\text{Na/K}) + 0.8573] - 273.15$	ppm 100 – 275 °C Truesdell (1976, <i>in</i> Fournier 1981)
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 883 / [\log (\text{Na/K}) + 0.780] - 273.15$	ppm Tonani (1980, <i>in</i> Fournier, 1991)
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 933 / [\log (\text{Na/K}) + 0.993] - 273.15$	ppm 25 – 250 °C Arnórsson (1983) eq.a
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1319 / [\log (\text{Na/K}) + 1.699] - 273.15$	ppm 250 – 350 °C Arnórsson (1983) eq.b
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1217 / [\log (\text{Na/K}) + 1.483] - 273.15$	ppm $t > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ Fournier (1981 ; 1991)
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1178 / [\log (\text{Na/K}) + 1.470] - 273.15$	ppm 25 – 250 °C Nieva e Nieva (1987 <i>in</i> Fournier, 1991)
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1390 / [\log (\text{Na/K}) + 1.750] - 273.15$	ppm Giggenbach (1988)

Tabela IV.3 – Equação do geotermómetro Na-K-Ca e os seus desenvolvimentos: a correcção para o CO₂ e a correcção para o Mg.

<p><u>Na-K-Ca</u></p> <p>$t \text{ } ^\circ\text{C} = 1647 / [\log(\text{Na} / \text{K}) + \beta (\log (\sqrt{\text{Ca}/\text{Na}}) + 2,06) + 2,47] - 273.15$</p> <p>1) Primeiro calcula-se a temperatura usando para β o valor de 4/3. Se a temperatura obtida for < 100 °C e $[\log (\sqrt{\text{Ca}/\text{Na}}) + 2,06]$ for um valor positivo usa-se esse valor da temperatura.</p> <p>2) Contudo, se $t > 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ou $[\log (\sqrt{\text{Ca}/\text{Na}}) + 2,06]$ for negativo, usa-se $\beta = 1/3$ para calcular a temperatura, usando-se este valor.</p> <p><u>Correcção para o CO₂</u> (Paces, 1975)</p> <p>Para águas em terrenos graníticos e com temperaturas inferiores a 75 °C, Paces propõe a seguinte expressão, função da pressão de CO₂, para cálculo da temperatura absoluta:</p> $\log(\text{Na} / \text{K}) + 4/3 (\log (\sqrt{\text{Ca}/\text{Na}}) + 0,253 \log p_{\text{CO}_2}) = 1647/T - 3,57$ <p>com as concentrações dos elementos em mol/kg.</p> <p><u>Correcção do Mg</u> (Fournier & Potter, 1979)</p> <p>1) Calcular t pelo geotermómetro Na-K-Ca. Se $t < 70 \text{ } ^\circ\text{C}$ não se aplica a correcção que a seguir se descreve.</p> <p>2) Calcular $R = [\text{Mg}/(\text{Mg} + 0.61\text{Ca} + 0.31\text{K})] \times 100$ com as concentrações dos catiões em ppm.</p> <p>3) Se $R > 50$ não se aplica a correcção, ignora-se a temperatura fornecida pelo geotermómetro Na-K-Ca e assume-se uma temperatura no aquífero idêntica à temperatura na emergência.</p>	<p>ppm 0 – 350 °C Fournier e Truesdell (1973)</p>
---	---

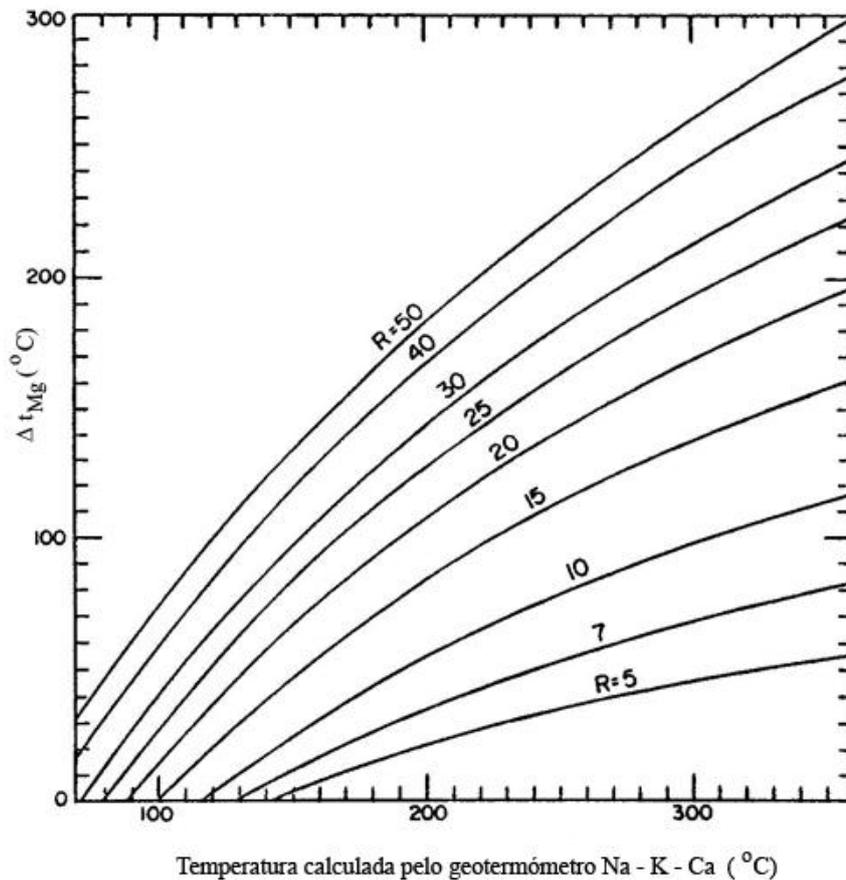
Tabela IV.3 – Continuação.

4) Se $5 < R < 50$ e $t_{\text{Na-K-Ca}} > 70$ °C, determinar Δt_{Mg} que é a correcção da temperatura (em °C) e que deverá subtrair-se à temperatura fornecida pelo geotermómetro Na-K-Ca.

$$\Delta t_{\text{Mg}} = 10.664 - 4.7415R + 325.87(\log R)^2 - 1.032 \times 10^5 (\log R)^2 / T_{\text{Na-K-Ca}} - 1.968 \times 10^7 (\log R)^2 / T_{\text{Na-K-Ca}}^2 + 1.605 \times 10^7 (\log R)^3 / T_{\text{Na-K-Ca}}^2$$

em que T é a temperatura (em °K) dada pelo geotermómetro Na-K-Ca.

O ábaco seguinte permite a determinação gráfica de Δt_{Mg} :

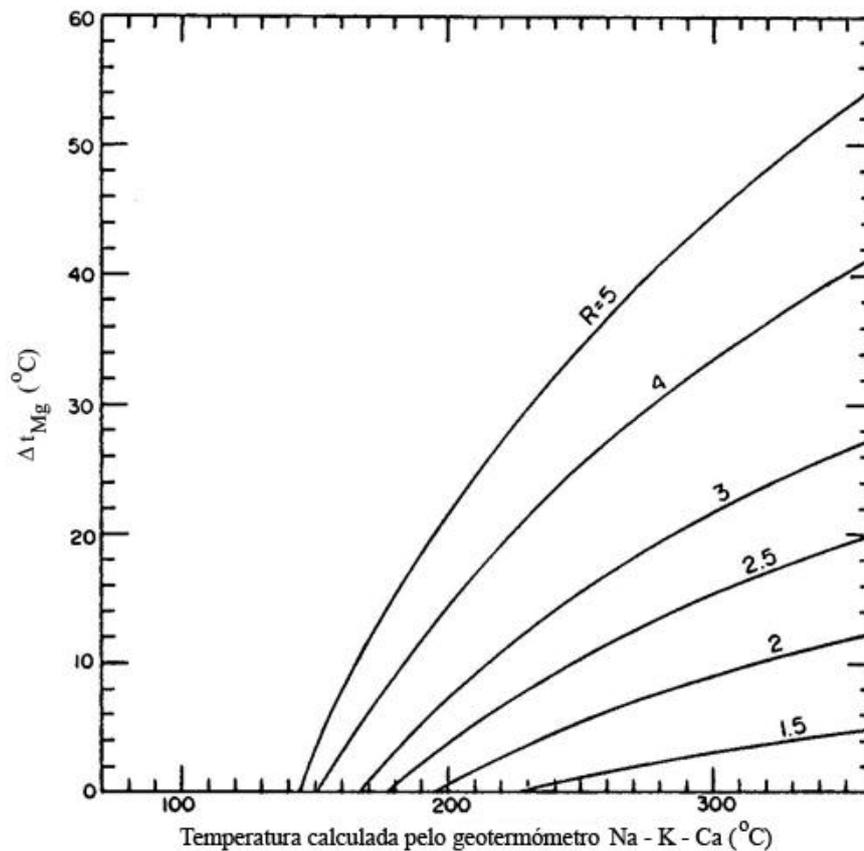


5) Se $0.5 < R < 5$ e $t_{\text{Na-K-Ca}} > 70$ °C, Δt_{Mg} passa a determinar-se pela seguinte expressão:

$$\Delta t_{\text{Mg}} = -1.03 + 59.971 \log R + 145.05 (\log R)^2 - 36711 (\log R)^2 / T_{\text{Na-K-Ca}} - 1.67 \times 10^7 \log R / T_{\text{Na-K-Ca}}^2$$

Ou, em alternativa, determinar Δt_{Mg} graficamente a partir do seguinte ábaco:

Tabela IV.3 – Continuação.



6) Se $\Delta t_{Mg} < 0.5$ ou for negativo, não se aplica a correção.

Como referido a:

$$t_{Mg \text{ Corrigida}} = t_{Na-K-Ca} - \Delta t_{Mg} \text{ (t em } ^\circ\text{C)}.$$

$$\text{Recorde-se } T(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

Expressões dos geotermómetros Na-Ca e K-Ca. Concentrações dos elementos em mg/kg.

$$t^{\circ}\text{C} = 1096,7 / [3,08 - \log (\text{Na}/(\sqrt{\text{Ca}}))] - 273.15 \quad \text{Tonani (1980 in Fournier, 1991)}$$

$$t^{\circ}\text{C} = 1930 / [3,861 - \log (\text{K}/(\sqrt{\text{Ca}}))] - 273.15 \quad \text{Tonani (1980 in Fournier, 1991)}$$

Tabela IV.4 – Equações sugeridas para geotermômetros químicos, envolvendo os teores em Li, Mg, Na e K das águas.

<u>Na/Li</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1000 / [\log (\text{Na/Li}) + 0.389] - 273.15$	mol/kg 20 – 340 °C Fouillac e Michard (1981)
(para soluções de baixa a moderada salinidade $\text{Cl} < 0.3$ mol/kg)	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1590 / [\log (\text{Na/Li}) + 0.779] - 273.15$	ppm 0 – 350 °C Kharaka e Mariner (1989; 2005)
<u>Mg/Li</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 2200 / [\log ((\text{Mg}^{1/2})/\text{Li}) + 5.470] - 273.15$	ppm 0 – 350 °C Kharaka <i>et al.</i> (1985) ; Kharaka e Mariner (1989 ; 2005)
<u>K – Mg</u>	
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 4410 / [13.95 - \log (\text{K}^2 / \text{Mg})] - 273.15$	ppm 50 – 300 °C Giggenbach (1988)
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 2330 / [7,35 - \log (\text{K}^2 / \text{Mg})] - 273.15$	ppm Fournier (1991)
	$\log (\text{K}^2/\text{Mg}) > 1,25$
$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 1077 / [4,033 - \log (\text{K}^2 / \text{Mg})] - 273.15$	ppm Fournier (1991)
	$\log (\text{K}^2/\text{Mg}) < 1,25$

Tabela IV.5 – Equações dos geotermómetros isotópicos de oxigénio e do enxofre usados neste trabalho.

<u>Geotermómetros: $\Delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O})$ e $\Delta^{18}\text{O}(\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O})$</u>	
<u>$\text{SO}_4^{-2} - \text{H}_2\text{O}$</u>	$t = 70 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$; Lloyd (1968)
$10^3 \ln \alpha = 3.251 (10^6/T_K^2) - 5.6$	
<u>$\text{HSO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$</u>	$t = 110 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$; Mizutani e Rafter (1969) e Mizutani (1972)
$10^3 \ln \alpha = 2.88 (10^6/T_K^2) - 4.10$	
<u>Geotermómetros: $\Delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4\text{-HS})$ e $\Delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S})$</u>	
<u>$\text{SO}_4^{-2} - \text{HS}^- ; \text{H}_2\text{S}$</u>	$t = 25 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$; Sakai (1968)
$10^3 \ln \alpha = 3.000 (10^6/T_K^2) + 15.670 (10^3/T_K) - 13.59$	$\text{SO}_4^{-2} - \text{HS}^-$
$10^3 \ln \alpha = 3.000 (10^6/T_K^2) + 14.009 (10^3/T_K) - 11.20$	$\text{SO}_4^{-2}(\text{aq}) - \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$
	$t = 25 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$; Robinson (1973)
$10^3 \ln \alpha = 5.070 (10^6/T_K^2) + 6.33$	$\text{SO}_4^{-2}(\text{aq}) - \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$
	$t = 200 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$; Ohmoto e Rye (1979)
$10^3 \ln \alpha = 5.260 (10^6/T_K^2) + 6.00$	$\text{SO}_4^{-2} - \text{H}_2\text{S}$
Notas:	
$T_K = t^\circ\text{C} + 273.15$	
$t = \text{temperatura em } ^\circ\text{C}$.	
Todas as espécies envolvidas consideram-se estar dissolvidas (fase aquosa) e a H_2O no estado líquido.	
$\alpha_{A,B} = (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B)$ com A e B a significarem $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, p.ex.	

ANEXO V – Resultados do programa NETPATHXL

Initial Well : **Sangemil Freática**

Final Well : **Sangemil Termal**

	Final	Initial								
C	2.8612	1.2590								
CA	0.1273	0.0374								
MG	0.0049	0.0251								
SI	1.3870	0.0000								
NA	4.9175	0.3175								
AL	0.0003	0.0000								
K	0.1100	0.0128								
CO2 GAS	C	1.0000	RS	4.0000	I1	-5.5000	I2	0.0000		
KAOLINIT	AL	2.0000	SI	2.0000						
ALBITE	NA	1.0000	AL	1.0000	SI	3.0000				
PLAGAN38	CA	0.3800	NA	0.6200	AL	1.3800	SI	2.6200		
BIOTITE	AL	1.0000	MG	3.0000	K	1.0000	SI	3.0000		
CALCITE	CA	1.0000	C	1.0000	RS	4.0000	I1	0.0000	I2	0.0000
K-SPAR	K	1.0000	AL	1.0000	SI	3.0000				
K-MONT	K	0.3300	AL	2.3300	SI	3.6700				
Na-MONT	NA	0.3300	AL	2.3300	SI	3.6700				
Ca-MONT	CA	0.1670	AL	2.3300	SI	3.6700				
SiO2	SI	1.0000								
EXCHANGE	CA	-1.0000	NA	2.0000	MG	0.0000				
ILLITE	K	0.6000	MG	0.2500	AL	2.3000	SI	3.5000		

84 models checked

1 model found

	MODEL	1	
CO2 GAS	F	1.60218	
KAOLINIT	- F	-2.36983	
ALBITE	+ F	4.45334	
PLAGAN38	+ F	0.23650	
K-SPAR	+	0.14559	
SiO2		-8.00764	
ILLITE	-	-0.08060	
	Computed	Observed	
Carbon-13	-11.8443	-11.9000	
C-14 (% mod)	41.9417*	28.3900	
Sulfur-34	8.3300	13.6102	
Strontium-87	Insufficient data		
Nitrogen-15	Insufficient data		

 Adjusted C-14 age in years: 3226.* * = based on Ingerson and Pearson

Model (for initial A0)	A0 (initial)	Computed (no decay)	Observed	age (final)
Original Data	100.00	44.00	28.39	3623.
Mass Balance	96.03	42.25	28.39	3287.
Vogel	85.00	37.40	28.39	2279.
Tamers	89.85	39.54	28.39	2738.
Ingerson and Pearson	95.32	41.94	28.39	3226.
Mook	95.05	41.83	28.39	3203.
Fontes and Garnier	99.72	43.88	28.39	3599.
F-G K	9.87			
Eichinger	91.02	40.05	28.39	2845.

User-defined 100.00 44.00 28.39 3623.

Data used for Carbon-13

Initial Value: -19.9180000 Modeled Final Value: -11.8442989

1 dissolving phases:

Phase	Delta C	Isotopic composition (o/oo)
CO2 GAS	1.6021800	-5.5000000

Data used for C-14 (% mod)

Initial Value: 95.3162718 Modeled Final Value: 41.9416648

1 dissolving phases:

Phase	Delta C	Isotopic composition (% modern)
CO2 GAS	1.6021800	0.0000000

Data used for Sulfur-34

Initial Value: 8.3300000 Modeled Final Value: 8.3300000

No incoming or outgoing phases

Data used for Strontium-87

Insufficient data

Data used for Nitrogen-15

Insufficient data

Initial Well : **Alcafache Freática**
 Final Well : **Alcafache Termal**

	Final	Initial
C	2.7708	1.5316
CA	0.1098	0.0699
AL	0.0003	0.0000
MG	0.0053	0.0337
NA	4.3515	0.3132
K	0.0588	0.0077
SI	0.9357	0.0000

CO2 GAS	C	1.0000	RS	4.0000	I1	1.0000	I2	0.0000	
ALBITE	NA	1.0000	AL	1.0000	SI	3.0000			
PLAGAN38	CA	0.3800	NA	0.6200	AL	1.3800	SI	2.6200	
KAOLINIT	AL	2.0000	SI	2.0000					
BIOTITE	AL	1.0000	MG	3.0000	K	1.0000	SI	3.0000	
CALCITE	CA	1.0000	C	1.0000	RS	4.0000	I1	0.0000	I2
K-SPAR	K	1.0000	AL	1.0000	SI	3.0000			
K-MONT	K	0.3300	AL	2.3300	SI	3.6700			
Na-MONT	NA	0.3300	AL	2.3300	SI	3.6700			
Ca-MONT	CA	0.1670	AL	2.3300	SI	3.6700			
SiO2	SI	1.0000							
EXCHANGE	CA	-1.0000	NA	2.0000	MG	0.0000			
ILLITE	K	0.6000	MG	0.2500	AL	2.3000	SI	3.5000	

84 models checked
 1 model found

	MODEL	1
CO2 GAS	F	1.23923
ALBITE	+ F	3.97307
PLAGAN38	+ F	0.10516
KAOLINIT	- F	-1.98802
K-SPAR	+	0.11928
SiO2		-7.24350
ILLITE	-	-0.11352
	Computed	Observed
Carbon-13	-11.8238	-11.7000
C-14 (% mod)	52.2842*	9.0900
Sulfur-34	11.6300	16.0343
Strontium-87	Insufficient data	
Nitrogen-15	Insufficient data	

 Adjusted C-14 age in years: 14463.* * = based on Ingerson and Pearson

Model (for initial A0)	A0 (initial)	Computed (no decay)	Observed	age (final)
Original Data	100.00	55.28	9.09	14923.
Mass Balance	93.51	51.69	9.09	14368.
Vogel	85.00	46.98	9.09	13579.
Tamers	88.72	49.04	9.09	13933.
Ingerson and Pearson	94.59	52.28	9.09	14463.
Mook	97.12	53.68	9.09	14681.
Fontes and Garnier	98.70	54.56	9.09	14814.
F-G K	9.98			
Eichinger	91.26	50.44	9.09	14166.
User-defined	100.00	55.28	9.09	14923.

Data used for Carbon-13

Initial Value: -22.2000000 Modeled Final Value: -11.8238488

1 dissolving phases:

Phase	Delta C	Isotopic composition (o/oo)
CO2 GAS	1.2392300	1.0000000

Data used for C-14 (% mod)

Initial Value: 94.5888277 Modeled Final Value: 52.2841735

1 dissolving phases:

Phase	Delta C	Isotopic composition (% modern)
CO2 GAS	1.2392300	0.0000000

Data used for Sulfur-34

Initial Value: 11.6300000 Modeled Final Value: 11.6300000

No incoming or outgoing phases

Data used for Strontium-87

Insufficient data

Data used for Nitrogen-15

Insufficient data

Initial Well : **Cavaca Freática**
 Final Well : **Cavaca Termal**

	Final	Initial
C	2.4509	0.9290
CA	0.1348	0.0185
AL	0.0001	0.0000
MG	0.0033	0.0411
NA	3.3722	0.2088
K	0.0665	0.0026
SI	0.9456	0.0000

CO2 GAS	C	1.0000	RS	4.0000	I1	-6.0000	I2	0.0000	
ALBITE	NA	1.0000	AL	1.0000	SI	3.0000			
PLAGAN38	CA	0.3800	NA	0.6200	AL	1.3800	SI	2.6200	
KAOLINIT	AL	2.0000	SI	2.0000					
BIOTITE	AL	1.0000	MG	3.0000	K	1.0000	SI	3.0000	
CALCITE	CA	1.0000	C	1.0000	RS	4.0000	I1	0.0000	I2 0.0000
K-SPAR	K	1.0000	AL	1.0000	SI	3.0000			
K-MONT	K	0.3300	AL	2.3300	SI	3.6700			
Na-MONT	NA	0.3300	AL	2.3300	SI	3.6700			
Ca-MONT	CA	0.1670	AL	2.3300	SI	3.6700			
SiO2	SI	1.0000							
EXCHANGE	CA	-1.0000	NA	2.0000	MG	0.0000			
ILLITE	K	0.6000	MG	0.2500	AL	2.3000	SI	3.5000	

84 models checked
 1 model found

	MODEL	1
CO2 GAS	F	1.52196
ALBITE	+ F	2.97361
PLAGAN38	+ F	0.30608
KAOLINIT	- F	-1.60126
K-SPAR	+	0.15477
SiO2		-5.50913
ILLITE		-0.15136
	Computed	Observed
Carbon-13	-12.3677	-12.4000
C-14 (% mod)	36.8334*	12.7600
Sulfur-34	8.8400	7.8700
Strontium-87	Insufficient data	
Nitrogen-15	Insufficient data	

 Adjusted C-14 age in years: 8763.* * = based on Ingerson and Pearson

Model (for initial A0)	A0 (initial)	Computed (no decay)	Observed	age (final)
Original Data	100.00	37.90	12.76	9000.
Mass Balance	94.71	35.90	12.76	8550.
Vogel	85.00	32.22	12.76	7656.
Tamers	91.52	34.69	12.76	8267.
Ingerson and Pearson	97.18	36.83	12.76	8763.
Mook	98.04	37.16	12.76	8837.
Fontes and Garnier	101.07	38.31	12.76	9088.
F-G K	9.55			
Eichinger	93.59	35.47	12.76	8452.
User-defined	100.00	37.90	12.76	9000.

Data used for Carbon-13

Initial Value: -22.8000000 Modeled Final Value: -12.3676629

1 dissolving phases:

Phase	Delta C	Isotopic composition (o/oo)
CO2 GAS	1.5219600	-6.0000000

Data used for C-14 (% mod)

Initial Value: 97.1787828 Modeled Final Value: 36.8334362

1 dissolving phases:

Phase	Delta C	Isotopic composition (% modern)
CO2 GAS	1.5219600	0.0000000

Data used for Sulfur-34

Initial Value: 8.8400000 Modeled Final Value: 8.8400000

No incoming or outgoing phases

Data used for Strontium-87

Insufficient data

Data used for Nitrogen-15

Insufficient data

