

# **A ORIGEM DOS GASES E A SUA INFLUÊNCIA NA MINERALIZAÇÃO DAS ÁGUAS GASOCARBÓNICAS ASSOCIADAS À ESTRUTURA RÉGUA-VERIN (PORTUGAL)**

**M. Rosário CARVALHO**

Doutora em Hidrogeologia, Profª Auxiliar, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências Ed. C6, 3ºP, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal, mdrvalho@fc.ul.pt

**Paula M. CARREIRA**

Doutora em Geociências, Investigadora Auxiliar Instituto Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional Nº 10, Sacavém, Portugal, carreira@itn.pt

**José M. MARQUES**

Prof. Aux., Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal, jmmarques@mail.ist.utl.pt

**Maria J. MATIAS**

Prof.ª Ass. c/ Agre., Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal, mjmatias@mail.ist.utl.pt

**Giorgio CAPASSO**

Investigador, Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Via U. La Malfa, 153, 90146 Palermo, Italy, g.capasso@pa.ingv.it

**Fausto GRASSA**

Investigador, Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Via U. La Malfa, 153, 90146 Palermo, Italy, f.grassa@pa.ingv.it

**Manuel ANTUNES da SILVA**

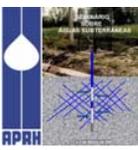
Geólogo, Director Técnico, Unicer Águas, S.A., Via Norte - Leça do Balio, Matosinhos, Apartado 1044, 4466-955 S. Mamede de Infesta, Portugal, antunes.silva@unicer.pt

## **RESUMO**

Ao longo da estrutura tectónica Régua-Verin ocorrem exurgências de águas gasocarbónicas, hiper (76° C) e hipotermas (17° C), utilizadas em estâncias termas e exploradas para consumo humano. A composição química da fase gasosa e as razões isotópicas de hélio ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) e de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) indicam que entre 10 e 30 % dos gases presentes nestas águas têm origem mantélica, i.e., fluidos típicos de MORB. A assinatura mantélica dos gases diminui de Sul para Norte, mostrando aumento da contaminação crustal nesse sentido.

A simulação automática da dissolução termodinâmica de albita e feldspato potássico, até ao equilíbrio, a várias temperaturas e pressões parciais de  $\text{CO}_2$  na fase líquida, mostrou que a interacção água-rocha e consequentemente o grau de mineralização das águas gasocarbónicas é controlado pelo conteúdo em gases solúveis, nomeadamente o  $\text{CO}_2$ , e pelo tempo de reacção água-rocha, mesmo no caso das águas hipertermas. As concentrações de  $\text{Na}+\text{K}$  e  $\text{SiO}_2$  presentes nas águas termas de Chaves indicam equilíbrios água-rocha a  $\text{PCO}_2$  da ordem de  $10^{-0.5}$  e temperatura entre 75 e 80 °C.

**PALAVRAS-CHAVE:** Águas gasocarbónicas, origem da fase gasosa, controlo da mineralização, N-Portugal



## 1 - INTRODUÇÃO

A importância económica associada à exploração das águas gasocarbónicas emergentes ao longo da estrutura tectónica Régua-Verin, para termalismo e comercialização como águas minerais, tornou estas águas objecto de vários estudos (e.g. AIRES-BARROS *et al.*, 1991, 1994, 1995, 1998, MONTEIRO SANTOS *et al.*, 1995, 1996, MARQUES, 1999, MARQUES *et al.*, 2000, CARVALHO *et al.*, 2006, entre outros). Ao longo deste acidente tectónico ocorrem exsurgências de águas gasocarbónicas, hiper (76° C) e hipotermiais (17° C) com concentrações de CO<sub>2</sub> livre que chegam a atingir 4,6 g/L. A geoquímica convencional e isotópica têm contribuído para a concepção de modelos de circulação (AIRES-BARROS *et al.*, 1995, MARQUES *et al.*, 2000) e de interacção água-rocha (MARQUES, 1999). Estes estudos mostraram que a temperatura do aquífero e a fase gasosa presente nestas águas são os principais factores responsáveis pelas alterações do quimismo ao longo do fluxo subterrâneo. Contudo, a identificação de uma origem precisa destes gases e a sua influência na aquisição da mineralização continuam pouco claras. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  previamente determinados no C inorgânico total dissolvido (CITD), utilizando o método de amostragem tradicional de precipitação de carbonatos, variam entre -6 e -1‰ vs V-PDB, indicando que o CO<sub>2</sub> tem fundamentalmente uma origem mantélica (MARQUES, 1999), mas as hipóteses de contribuição de CO<sub>2</sub> metamórfico e a dissolução de rochas carbonatadas em profundidade não deverão ser excluídas (MARQUES, 1999, MARQUES *et al.*, 2000).

A identificação da origem dos gases solúveis captados à superfície é uma tarefa complexa, uma vez que a quantidade e a proporção inicial é, geralmente, modificada nos aquíferos e durante a sua ascensão. O CO<sub>2</sub> sofre fraccionamento isotópico durante as reacções de dissolução e de exsolução, fortemente dependentes da temperatura e da salinidade da água, modificando a relação isotópica inicial. A fracção dos gases que ascende sem interagir com os sistemas hidrominerais, pode transmitir maior informação sobre os processos profundos que lhes dão origem. Os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe) são excelentes traçadores naturais na identificação da origem dos fluidos e sua migração através da crosta terrestre. Devido às suas características químicas, estes gases podem facilmente migrar através das rochas fracturadas, facultando a identificação de estruturas tectónicas profundas de elevada permeabilidade, onde a exploração de recursos hidrotermais pode ser viável. Por sua vez, os isótopos de C e de He, em conjunto, e as razões isotópicas  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^3\text{He}/^4\text{He}$  são de particular interesse na identificação da origem dos voláteis (fonte crustal ou mantélica) e fenómenos de interacção água-rocha de sistemas hidrominerais e hidrotermais enriquecidos em gases.

No âmbito de um Projecto de I&D "*DISGAS – Gases dissolvidos em sistemas aquosos subterrâneos – águas termominerais gasocarbónicas (N-Portugal)*" foram efectuadas três campanhas de amostragem com o objectivo de melhor se identificar a origem da fase gasosa presente nas águas gasocarbónicas e avaliar o seu papel nos processos de interacção água-rocha. Neste trabalho utilizaram-se análises físico-químicas das águas e análises químicas e isotópicas dos gases livres e dissolvidos, dando-se especial importância aos gases CO<sub>2</sub> e He. As águas estudadas pertencem a pólos de captações de Pedras Salgadas, Vidago, Campilho, Sabroso, Vilarelho da Raia e das águas hipertermais de Chaves.

## 2 - ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

As águas gasocarbónicas objecto deste estudo localizam-se ao longo do grande vale associado à estrutura tectónica Régua-Verin, de orientação NNE-SSW. Esta região é dominada pela presença de granitóides de idade hercínica, xistos silúricos metamorfizados, com intercalações de xistos grafitosos, quartzitos negros e liditos, e depósitos de cobertura cenozóicos.

As rochas granitóides apresentam características petrográficas semelhantes mas que podem ser divididas em dois grupos (PORTUGAL FERREIRA *et al.*, 1992): 1) granitóides pós-tectónicos, de



tendência calco-alcalina e granodiorítica, localizados no bloco Este da bacia de Chaves, nos quais se inclui o granito de Vidago; 2) granitóides sin-tectónicos, apresentando afiliação alcalina, que ocupam o bordo Oeste da bacia de Chaves e se estendem até Vilarelho da Raia.

As exsurgências estão fortemente condicionadas pela presença de dois sistemas de fracturas com orientações NNE-SSW a NE-SW, associadas a movimentos da Orogenia Alpina. As falhas importantes de direcção NNE-SSW estão representadas pelos segmentos de Verin-Chaves-Réguas-Penacova e Vilarelho da Raia (Figura 1).

Na região de Chaves existem dois sistemas hidrogeológicos distintos: i) um sistema de águas frias que circulam através das sequências sedimentares do fundo do vale tectónico; ii) um sistema de águas hipertermais, de circulação mais profunda e com ascensão associada ao cruzamento de falhas de direcção N70°E e ao acidente tectónico principal (MARQUES, 1999).

Na região de Vidago/Pedras Salgadas o cruzamento de falhas de direcção ENE-WSW com uma estrutura em *graben* orientada NNE-SSW resulta num sistema de “*graben-horst*”, com alvéolos de subsidência aos quais estão associadas as ocorrências das águas gasocarbónicas frias (MARQUES *et al.*, 2000). À semelhança da região de Chaves existem dois sistemas hidrogeológicos distintos i) um sistema constituído pelas águas gasocarbónicas frias; ii) um sistema de circulação mais superficial e pouco mineralizado.

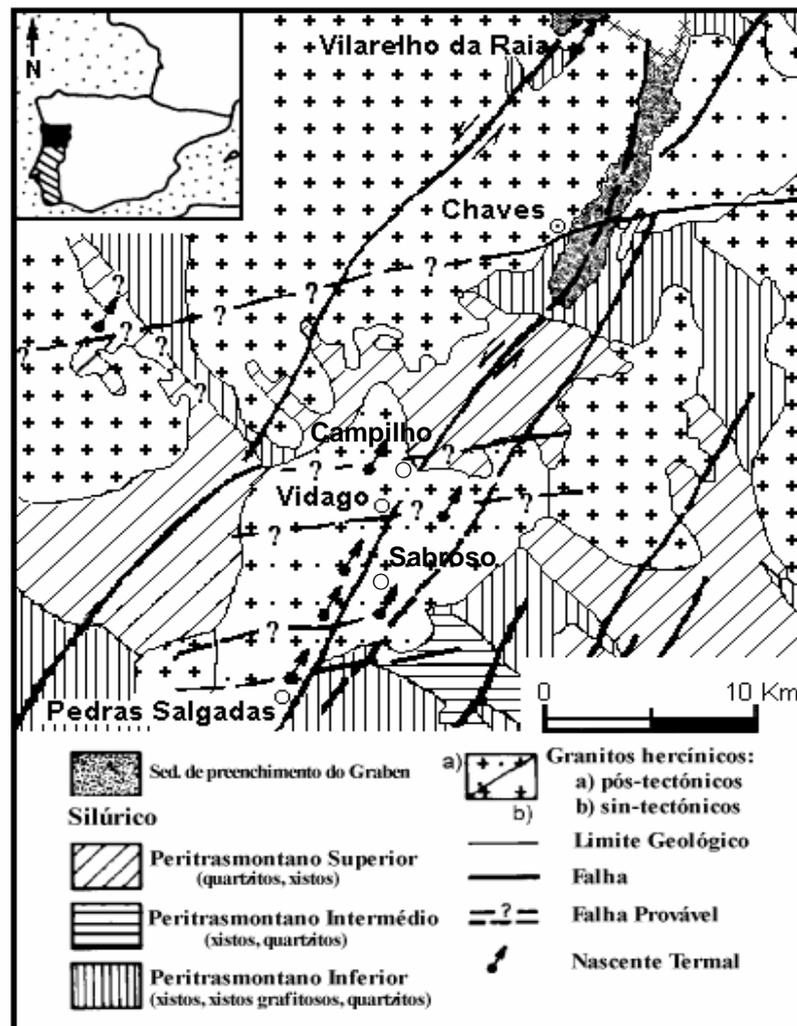


Figura 1 Enquadramento geológico das captações de águas gasocarbónicas associadas ao acidente tectónico Réguas-Verin; adaptado de SOUSA OLIVEIRA (1995).



### 3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ISOTÓPICA DAS ÁGUAS

As águas gasocarbónicas estudadas são fortemente mineralizadas, de *fácies* bicarbonatada sódica e ricas em CO<sub>2</sub> total dissolvido, que chega a atingir valores superiores a 6000 mg/L nas águas hipotermais. Com excepção da água do furo ACP1 de Vilarelho da Raia, a águas apresentam exsolução gasosa à pressão atmosférica, sendo mais observada nas águas de Vidago, Campilho, Sabroso e Pedras Salgadas, onde o CO<sub>2</sub> dissolvido na forma livre tem concentrações até 4670 mg/L. A composição físico-química e as razões isotópicas de δ<sup>18</sup>O e δ<sup>2</sup>H das águas gasocarbónicas em estudo estão representadas no Quadro 1.

Quadro 1 Composição físico-química e isotópica das águas gasocarbónicas; (1) AIRES-BARROS *et al.* (1995); (2) AIRES-BARROS *et al.* (1998); (3) MARQUES *et al.* (2000); (4) ANDRADE (2002); n.d. = não determinado; dados δ<sup>18</sup>O e δ<sup>2</sup>H são *vs* V-SMOW.

Água Mineral	T °C	pH	Cond µS/cm	CO <sub>2</sub> livre mg/L	CO <sub>2</sub> T mg/L	SiO <sub>2</sub> mg/L	Na mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Li mg/L	Fe mg/L	Al mg/L	HCO <sub>3</sub> mg/L	SO <sub>4</sub> mg/L	Cl mg/L	F mg/L	δ <sup>18</sup> O ‰	δ <sup>2</sup> H ‰	Ref.
V. Raia (nasc.)	14,6	6,75	3460	900	2837,4	53,1	953,0	49,7	41,2	0,9	2,70	n.d.	0,05	2686,0	0,5	54,7	n.d.	-8,00	-55,3	(1)
V. Raia ACP1	17,7	5,78	2100	916	2264,1	52,6	706,0	28,0	32,0	7,0	1,35	0,90	n.d.	1869,0	2,0	24,0	19,75	-7,98	-54,7	(3)
V. Raia ACP2	17,1	n.d.	3050	1100	2668,1	54,2	832,0	41,0	34,0	9,0	2,10	1,35	n.d.	2174,0	2,0	30,0	19,50			(3)
Chaves AC1	68,8	6,98	2590	207	1400,8	72,3	610,8	61,3	24,6	6,1	2,70	n.d.	0,05	1655,1	35,7	43,0	n.d.	-8,17	-54,6	(2)
Chaves AC2	76,0	7,30	2890	350	1566,1	73,6	551,0	64,0	24,0	6,0	2,95	0,30	0,05	1686,0	18,0	63,0	n.d.	-8,15	-56,6	(3)
Vidago AC16	17,5	6,10	1708	2250	3140,1	57,6	379,0	34,0	66,0	12,0	1,95	3,25	n.d.	1234,0	9,0	16,0	10,80	-6,54	-56,6	(3)
Vidago AC18	17,2	6,75	6060	3220	6447,1	54,8	1576,0	104,0	207,0	39,0	6,50	0,20	n.d.	4474,0	2,0	58,0	13,45	-6,74	-58,2	(3)
Campilho FC1	17,9	6,20	1730	1800	2851,0	49,2	476,0	28,2	47,6	12,5	2,26	2,20	n.d.	1457,0	6,9	24,9	3,90	-7,28	-50,0	(1)
Sabroso AC22	17,9	6,40	4120	1706	3911,3	73,9	957,0	48,5	193,0	50,0	3,10	5,95	0,90	3057,4	2,3	32,6	1,50	-7,70	-53,1	(4)
PSalgadas AC17	16,3	6,25	2870	4670	6062,9	74,2	585,0	27,0	171,0	35,0	2,00	4,80	0,20	1931,0	10,0	36,0	8,35	-7,04	-41,2	(3)

Todas as águas têm origem meteórica, traduzida pelos teores -8,17 a -6,54 ‰ em δ<sup>18</sup>O e -58,2 a -41,2 ‰ em δ<sup>2</sup>H, *vs* V-SMOW. A presença de <sup>3</sup>H nas águas hipotermais de Vidago e Pedras Salgadas indica percursos subterrâneos pouco profundos (MARQUES, 1999, MARQUES *et al.*, 2000).

As águas do furo AC-18 de Vidago, caracterizadas por mineralização elevada e ausência de trítio, poderá corresponder um percurso subterrâneo mais longo e mais demorado, associado a uma área de recarga diferente da das restantes águas hipotermais deste grupo (MARQUES, 1999).

O único pólo de águas hipotermais gasocarbónicas é o de Chaves, onde surgem e são captadas águas com temperaturas entre 68 e 77 °C, de pH ao redor de 7, com resíduo seco da ordem de 1600-1700 mg/L e CO<sub>2</sub> total dissolvido entre 1400 e 1566 mg/L. A aplicação de geotermómetros aquosos a estas águas sugere temperaturas de cerca de 120° C para o aquífero profundo (MARQUES, 1999). As águas frias apresentam graus de mineralização muito variados, com valores de condutividade eléctrica variando entre 1708 (furo AC16 de Vidago) e 6060 µS/cm (furo AC18 de Vidago).

O grau de mineralização das águas poderá estar directamente relacionado como teor em gases dissolvidos, nomeadamente CO<sub>2</sub>, e diferentes tempos de residência no aquífero, pois observa-se uma boa correlação linear entre os iões bicarbonato e os iões sódio+potássio (Figura 2 (a)).

Apesar de todas as águas pertencerem à *fácies* hidroquímica bicarbonatada sódica, as águas gasocarbónicas dos pólos de Campilho, Vidago, Sabroso e Pedras Salgadas apresentam maiores concentrações relativas de metais alcalino-terrosos. A concentração em Ca e Mg é mais discrepante nas águas de Pedras Salgadas, Sabroso e no furo AC18 de Vidago (Figura 2 (b)). Esta distinção não parece estar associada à temperatura das águas, pois observam-se águas hipertermais e hipotermais com valores baixos de Ca e Mg (ver Quadro 1), nem com o grau de lixiviação ou concentração em



gases dissolvidos. A composição mineralógica da rocha aquífera parece ter aqui maior importância na contribuição de iões alcalino-terrosos para a solução. De facto, na região de Pedras Salgadas e Vidago encontram-se granitóides de tendência calco-alcalina e granodiorítica, em oposição às rochas da zona de Chaves e Vilarelho da Raia do tipo alcalino (veja-se Figura 1).

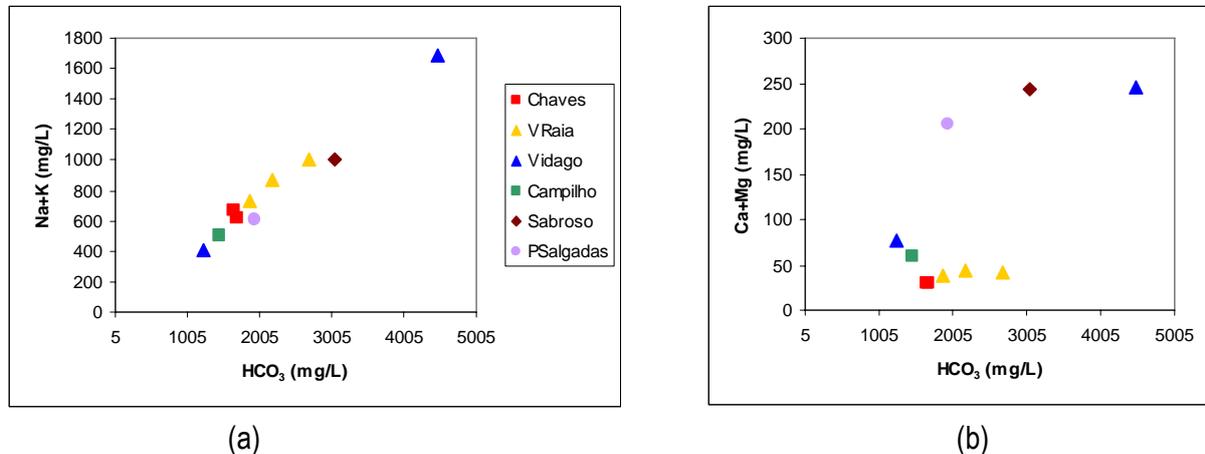


Figura 2 Relações entre (a) o ião bicarbonato e os cátions alcalinos Na e K e (b) o bicarbonato e os cátions alcalino-terrosos, Ca e Mg.

#### 4 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ISOTÓPICA DA FASE GASOSA

A fase gasosa foi amostrada e analisada, em colaboração com o *Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia di Palermo* (Itália), apenas em águas de captações profundas dos pólos de Pedras Salgadas, Vidago, Chaves e Vilarelho da Raia. A água de Vilarelho da Raia não apresenta exsolução de gases, motivo pelo qual apenas foi amostrada a fase líquida e analisados os gases dissolvidos. Foram também realizadas determinações isotópicas de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$ . Os resultados obtidos estão representados no Quadro 2.

Quadro 2 Composição dos gases e razões isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $^3\text{He}/^4\text{He}$  nas águas gasocarbónicas (*in* CARVALHO *et al.*, 2006); a.l.d. significa abaixo limite de detecção; n.d. significa não detectado; a concentração dos gases dissolvidos é expressa em  $\text{cm}^3$  Standard Temperature and Pressure/ $\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}$ .

Água Mineral	Composição da fase gasosa								Razões isotópicas	
	He (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CO (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	Ne (ppm)	Ar (tot.)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$^3\text{He}/^4\text{He}$
P. Salgadas AC25	195,9	0,02	1,80	0,6	783	97,45	0,150	330,6	-5,3	2,68
P. Salgadas AC17	229,6	0,31	2,99	a.l.d.	600	95,66	0,126	283,3	-5,2	2,50
Vidago AC16	334,0	0,66	5,24	2,2	469	92,31	0,416	711,9	-5,1	1,90
Vidago AC18	149,3	a.l.d.	0,90	a.l.d.	41	97,44	0,243	239,4	-6,2	1,34
Vidago Areal 3	1061,0	a.l.d.	5,54	a.l.d.	1021	94,41	0,417	965,9	-7,2	1,26
Chaves AC1	105,1	0,04	1,72	1,0	500	97,42	0,150	232,0	-5,8	0,89
Gases dissolvidos (ccSTP/g)										
V. Raia ACP1	1,23E-01	4,42E-02	2,32E+01	2,19E-04	2,1	318,6	1,25E-04	n.d.	-4,8	0,50

O gás em maior concentração é o CO<sub>2</sub>, variando entre 92,31 % (Vidago AC16) e 97,45 % (Pedras Salgadas AC25) dos gases totais. O N<sub>2</sub> é o gás com maior representação (0,9 a 5,54 %) a seguir ao CO<sub>2</sub>, com o qual apresenta variação inversa. A restante fracção gasosa compreende os



gases CH<sub>4</sub>, He, Ne e Ar. O O<sub>2</sub> e CO estão em concentrações mínimas, nalguns casos abaixo do limite de detecção, tal como o H<sub>2</sub>. Apesar destes gases estarem ausentes, os altos teores de Ar e Ne revelam uma forte contribuição atmosférica. Vidago Areal 3 é a captação cuja fase gasosa apresenta maior concentração em gases nobres. Por outro lado, a fase gasosa da água hipertermal de Chaves AC1 tem as concentrações mais baixas de gases nobres e mais altas de CO<sub>2</sub>, provavelmente em consequência da diferente solubilidade dos gases em função da temperatura.

Determinaram-se as razões isotópicas <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C e <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He para identificação da origem da fase gasosa. A relação <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C é representada em δ<sup>13</sup>C ‰ vs V-PDB. A razão isotópica <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He é expressa como R/Ra, em que Ra é a razão isotópica do ar (igual a 1,39x10<sup>-6</sup>, OZIMA e PODOSEK, 2002) e corrigida em função de contaminação atmosférica.

O CO<sub>2</sub> presente nas águas pode ter origem orgânica e inorgânica. Quando associado à dissolução de matéria orgânica tem valores médios de δ<sup>13</sup>C entre -26 e -20 ‰ vs V-PDB (ÁRMANNSSON *et al.*, 1989). O carbono de origem inorgânica pode resultar: i) da dissolução de rochas carbonatadas, ou de reacções termometamórficas, apresentando valores de δ<sup>13</sup>C de 0±2 ‰; ii) de origem mantélica, ou da desgasificação de magmas, com valores de δ<sup>13</sup>C variando entre -8 e -5 ‰ para fluidos do manto superior (JAVOY *et al.*, 1986) ou -3 e -5 ‰ nos fluidos mais primitivos (ALLARD, 1983).

Os valores de δ<sup>13</sup>C obtidos para o CO<sub>2</sub> gasoso nas captções estudadas variam entre -5,1 ‰ (Vidago AC16) e -7,2 ‰ (Vidago Areal 3).

O He presente em fluidos com contribuição apenas crustal é dominado pelo isótopo radiogénico <sup>4</sup>He, produzido pelo decaimento do U, Th e Pb presente nas rochas, sendo caracterizado por uma razão isotópica <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He de ~0,02 Ra. O He associado a fluidos mantélicos é enriquecido em <sup>3</sup>He, apresentando valores <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He de ~8±1 Ra em rochas MORB, representativas da composição do manto superior (GRAHAM, 2002). Em ilhas oceânicas associadas a “plumas” mantélicas a razão é muito superior, chegando a ~35 Ra e o vulcanismo associado a zonas de subducção apresenta valores <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He de ~6-9 Ra (HILTON *et al.*, 1999).

Quando o He mantélico ascende através da crosta, a sua composição isotópica é diluída, diminuindo os valores da razão <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He pela adição de <sup>4</sup>He das rochas. O grau de diluição é função do fluxo mantélico, do grau de produção de <sup>4</sup>He na crosta e da entrada deste gás no sistema hidrogeológico através da interacção fluido-rocha.

A razão <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He determinada na fase gasosa das águas varia entre 0,89 em Chaves e 2,68 no furo AC25 de Pedras Salgadas (Figura 3 (a)). Esta razão é mais elevada do que a esperada para uma origem puramente crustal (~0,02 Ra), indicando inequivocamente a presença de uma componente magmática ou mantélica de He. A contribuição mantélica do <sup>3</sup>He é superior nas águas de Pedras Salgadas e inferior na água de Chaves, mostrando diminuição de Sul para Norte, ou aumento da contaminação crustal por <sup>4</sup>He para Norte (Figura 3 (b)).

Os valores obtidos para os isótopos de He vêm ao encontro da opinião de PÉREZ *et al.* (1996) no estudo das razões <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He e <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne em áreas de ocorrência de água gasocarbónica nas províncias de Galiza (Espanha) e Minho (Portugal). Estes autores encontraram fracções de 20,62% de He de origem mantélica na água gasocarbónica de Melgaço (localizada num acidente a Oeste do acidente tectónico Régua-Verin mas com direcção semelhante), e de 8,35% nas imediações da água de Cabreiróa, em Verin, poucos quilómetros a Norte de Chaves.

As razões CO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He e <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C podem ser usadas conjuntamente para caracterizar as contribuições relativas do CO<sub>2</sub> mantélico. Os fluidos MORB têm valores de CO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He entre 1x10<sup>9</sup> e 7x10<sup>9</sup> (MARTY e JAMBON, 1987), enquanto os fluidos crustais apresentam valores mais elevados, da ordem de 10<sup>12</sup> a 10<sup>13</sup> (SANO e WAKITA, 1988). As águas estudadas revelam relações CO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He entre 5,1x10<sup>8</sup> e 7,5x10<sup>9</sup>, que se enquadram nos limites definidos para os fluidos MORB, como se pode observar na Figura 4.

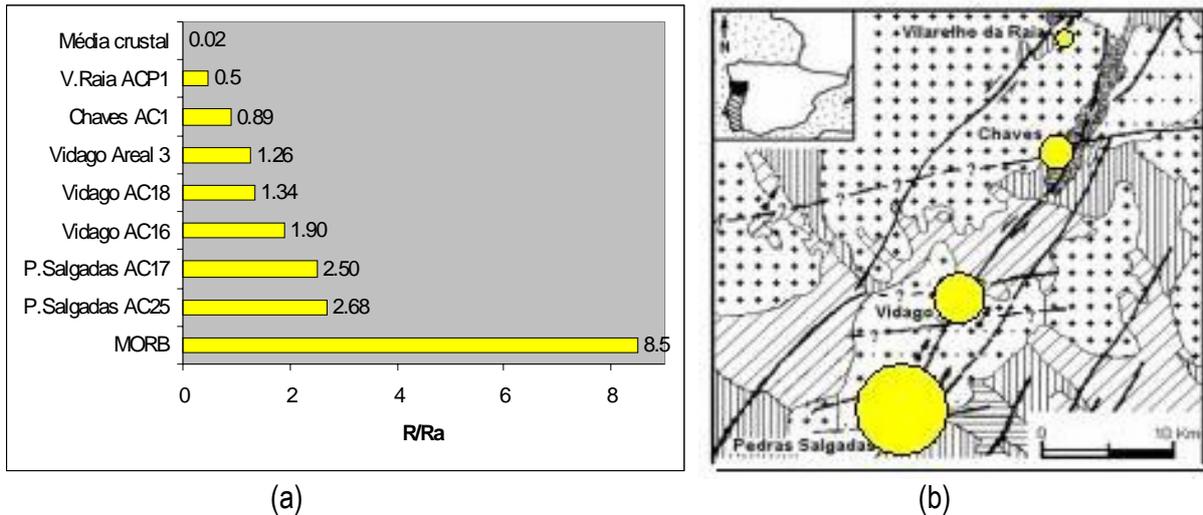


Figura 3 (a) Razão  $^3\text{He}/^4\text{He}$  determinada na fase gasosa, a razão média para uma origem puramente crustal ( $\sim 0,02$  Ra) e razão típica de origem mantélica de He, encontrada em rochas tipo MORB.;  
 3 (b) Variação espacial da razão  $^3\text{He}/^4\text{He}$  sobre base geológica de SOUSA OLIVEIRA (1995).

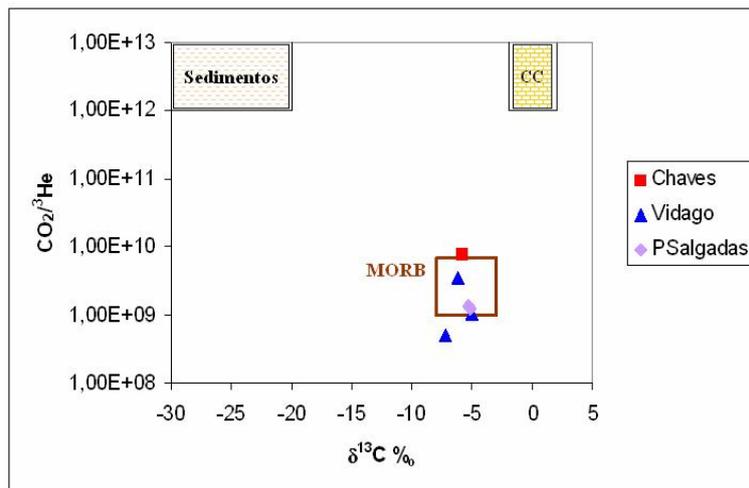
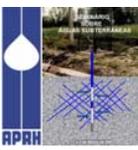


Figura 4 Projecção das razões  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  da fase gasosa das águas e localização de campos com razões isotópicas típicas em sedimentos crustais (Sedimentos), em calcários marinhos (CC) e em rochas do tipo MORB; os campos foram definidos com base em valores de  $\delta^{13}\text{C}$  referidos por ÁRMANNSSON *et al.* (1989), JAVOY *et al.* (1986) e ALLARD (1983); as razões  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  para fluidos crustais e fluidos MORB são de SANO e WAKITA (1988) e MARTY e JAMBON (1987).

## 5 - RELAÇÃO ENTRE OS GASES DISSOLVIDOS E MINERALIZAÇÃO DAS ÁGUAS

A dissolução da maior parte dos minerais presentes em rochas ígneas, nomeadamente os silicatos e aluminossilicatos, é termodinamicamente dependente da temperatura, existindo uma relação directa entre ambos. É por este motivo que minerais como o quartzo e os feldspatos alcalinos são utilizados como geotermómetros na avaliação das temperaturas dos aquíferos termais em profundidade. Deste modo, seria de esperar uma mineralização muito elevada nas águas hipertermais de Chaves comparativamente com a mineralização das outras águas gasocarbónicas hipotermiais. Todavia, no grupo de águas estudado constata-se haver completa independência entre a temperatura



e a quantidade de sais dissolvidos (através da condutividade eléctrica das águas, Figura 5 (a)). A mesma independência é observada se projectarmos a concentração da sílica dissolvida (normalmente utilizada como geotermómetro aquoso) em função da temperatura de emergência das águas (Figura 5 (b)).

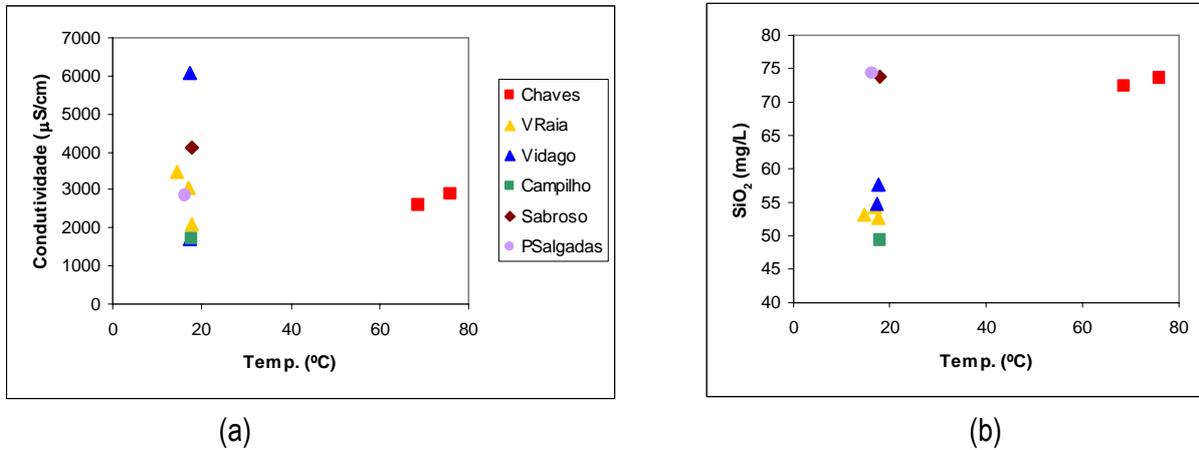


Figura 5 (a) Relação entre a temperatura de emergência e a condutividade eléctrica das águas; (b) Relação entre a sílica dissolvida e a temperatura de emergência das águas.

Dado que a solubilidade do CO<sub>2</sub> aumenta com a diminuição da temperatura, num sistema rico em CO<sub>2</sub> a interacção água-rocha é favorecida por baixas temperaturas. Este facto poderá explicar a elevada mineralização das águas hipotermiais comparativamente à das águas hipertermais, bem visível nas relações entre os catiões dissolvidos nas águas (Na+K+Ca+Mg) e o CO<sub>2</sub> total dissolvido (Figura 6 (a)) ou o ião bicarbonato (Figura 6 (b)). A relação linear entre os catiões e o CO<sub>2</sub> é alterada pelos desvios, no sentido de enriquecimento em CO<sub>2</sub>, das águas de Campilho, do furo AC18 de Vidago e Pedras Salgadas. Tendo em conta que este desvio não se observa quando se projectam as amostras num diagrama catiões vs bicarbonato, isto dá-nos a indicação de que o tempo de reacção da água enriquecida em gás com a rocha aquífera é insuficiente para que seja atingido o equilíbrio, emergindo com um excesso de CO<sub>2</sub> na forma livre.

Estas observações podem indicar que a interacção água-rocha é governada mais pela presença de CO<sub>2</sub> do que pela existência de temperaturas elevadas em profundidade.

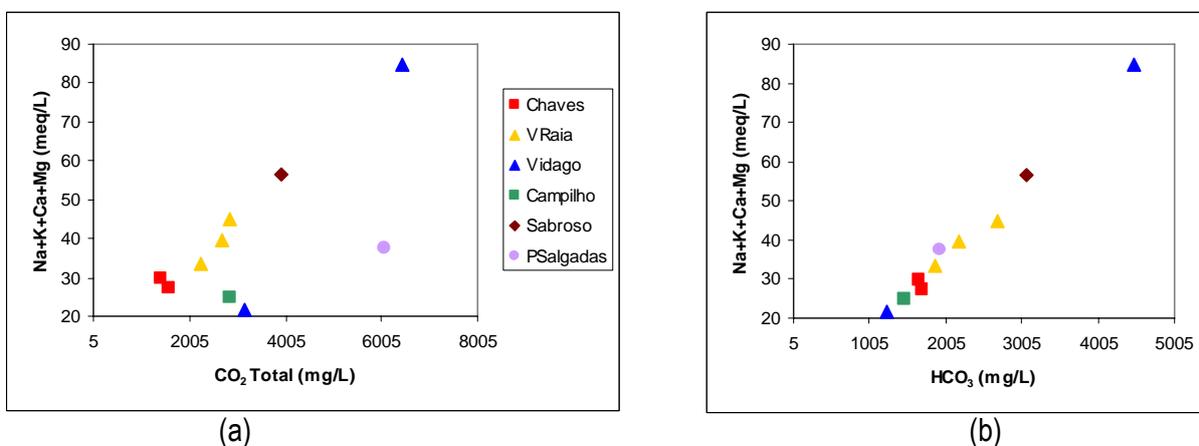
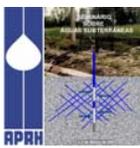


Figura 6 (a) Relação entre os catiões e o CO<sub>2</sub> total dissolvido nas águas; (b) Relação entre os catiões e o ião bicarbonato das águas.

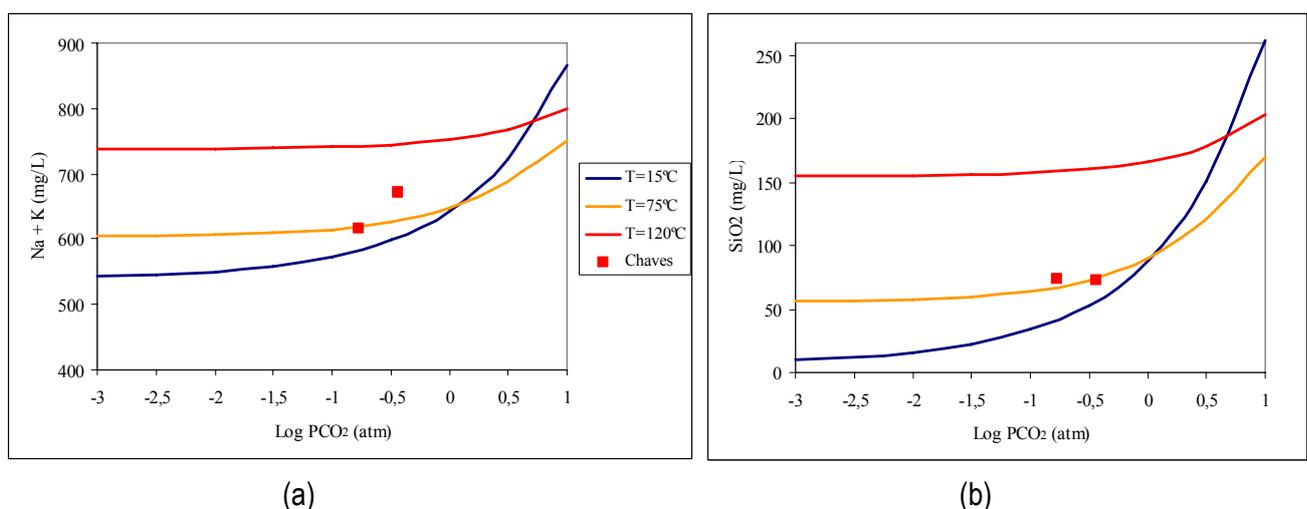


Com o objectivo de avaliar o papel que a fase gasosa tem na mineralização das águas, nomeadamente o  $\text{CO}_2(\text{g})$ , procedeu-se à simulação automática da dissolução termodinâmica de albite e feldspato potássico, até ao equilíbrio, a várias temperaturas e pressões parciais de  $\text{CO}_2$  na fase líquida. Estes minerais foram escolhidos por serem utilizados em geotermometria e por fazerem parte das rochas (granitóides) da região em estudo. Para tal utilizou-se o programa automático PHREEQC (PARKHURST e APPELO, 1999). As primeiras simulações foram feitas tendo como solução inicial a água da chuva na região. No entanto, devido à pequena quantidade de minerais que a água dissolvia, por ser quase água pura, houve a necessidade de aumentar a força iónica da solução para  $10^{-2}$  moles. Induzindo deste modo a dissolução, obtiveram-se concentrações finais de Na e de K da mesma ordem de grandeza das encontradas nas águas gasocarbónicas.

Os resultados obtidos para a dissolução dos feldspatos no intervalo de pressões parciais de  $\text{CO}_2$  ( $\text{PCO}_2$ ), de  $10^{-3}$  a 10 atm, para a temperatura de 15 °C (temperatura de emergência das águas gasocarbónicas hipotermiais), 75 °C (temperatura média das águas hipertermais de Chaves) e 120 °C (temperatura estimada para o aquífero de Chaves, MARQUES, 1999), estão representados nas Figuras 7 (a) e (b) sob a forma de concentração de Na+K (Figura 7 (a)) e  $\text{SiO}_2$  dissolvida (Figura 7 (b)). Estas figuras mostram claramente que a solubilidade dos minerais e, conseqüentemente, a mineralização das águas, é mais condicionada pela variação das pressões parciais de  $\text{CO}_2$  do que pela temperatura. Uma água a 15 °C e com  $\text{PCO}_2$  superior a 1 atm pode dissolver maior quantidade de minerais do que a mesma água, com menor  $\text{PCO}_2$ , a 75 °C.

A água de Chaves, sendo hipertermal, dissolve menor quantidade de  $\text{CO}_2$  e, apesar da sua temperatura elevada, pode não dissolver tanta quantidade de rocha aquífera como as outras águas gasocarbónicas hipotermiais, resultando numa água menos mineralizada. A projecção das águas de Chaves nos diagramas de dissolução de albite e feldspato potássico (Figuras 7 (a) e (b)) mostram que as concentrações de Na+K e  $\text{SiO}_2$  estão em equilíbrio com o  $\text{CO}_2$  dissolvido a temperaturas entre 75 e 80 °C.

Estes resultados estão de acordo com o defendido por MARQUES (1999) e MARQUES *et al.* (2001), baseados em dados isotópicos de  $^{18}\text{O}$  das águas termais de Chaves. Estes autores calcularam o fraccionamento isotópico do  $^{18}\text{O}$  entre a  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  e o  $\text{CO}_2(\text{g})$  e verificaram que equilíbrio entre as duas fases é obtido para temperaturas de 75-80 °C, i.e., temperaturas semelhantes às de emergência.



(a) Concentração em Na e K e (b) em sílica (mg/L de  $\text{SiO}_2$ ) numa água que dissolve albite e feldspato potássico até ao equilíbrio, a diferentes pressões parciais de  $\text{CO}_2$  ( $\text{PCO}_2$ ); (■) projecção das águas termais de Chaves (furos AC1 e AC2).



## 6 - CONCLUSÕES

As águas gasocarbónicas dos sistemas hidrominerais associados ao acidente tectónico Régua-Verin são fortemente mineralizadas, de  *fácies* bicarbonatada sódica e ricas em CO<sub>2</sub> total dissolvido, que chega a atingir valores superiores a 6000 mg/L e a 4500 mg/L de CO<sub>2</sub> livre, nas águas hipotermiais.

As águas captadas nos pólos de Campilho, Vidago, Sabroso e Pedras Salgadas têm maiores concentrações relativas de metais alcalino-terrosos, a qual parece estar mais dependente do tipo de granitoídes que ocorrem naquela zona, de tendência calco-alcalina e granodiorítica, do que de factores como a temperatura e a acidez.

A fase gasosa presente nas águas é caracterizada por concentrações de CO<sub>2</sub> superiores a 90%, ao qual se seguem o N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os valores de δ<sup>13</sup>C do CO<sub>2</sub> gasoso não deixam dúvidas de que pelo menos parte deste gás presente nas águas é de origem mantélica. As razões <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He determinadas na fase gasosa também indicam, inequivocamente, que está presente uma componente de He magmático ou mantélico. Assumindo que a fonte mantélica tem composição isotópica de 8-9 Ra, então, cerca de 30 % do He presente na água de Pedras Salgadas e 10 % do He na água de Chaves tem origem mantélica. Esta percentagem será maior se a fonte mantélica já tiver alguma contaminação crustal e Ra mais baixo. A contribuição mantélica do <sup>3</sup>He é superior nas águas de Pedras Salgadas e inferior na água de Chaves, mostrando diminuição de Sul para Norte, ou aumento da contaminação crustal por <sup>4</sup>He para Norte, confirmada pelos dados de PÉREZ *et al.* (1996) com valor de 8,35 % de contribuição mantélica em He presente numa água poucos quilómetros a Norte de Chaves.

A emanção de gases magmáticos, entre os quais o <sup>3</sup>He, em regiões onde não é reconhecido um sistema magmático crustal, pode limitar-se ao transporte ou exsolução de fluido que ascende ao longo de falhas, a partir de uma fonte magmática profunda na base da crosta. Fluidos associados a regiões sísmicamente activas, nomeadamente à zona de falha de San Andreas (Califórnia) apresentam valores de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He entre 0,11 e 4 Ra (KENNEDY e VAN SOEST, 2006). O <sup>3</sup>He é geo-pressurizado para o sistema da falha, a partir de uma zona dúctil na crosta inferior e o fluido pode servir como agente para ruptura de falha do tipo “*strike-slip*” (KENNEDY e VAN SOEST, 2006).

Alguns autores defendem que o CO<sub>2</sub> e o He mantélicos podem ser introduzidos e armazenados na litosfera, há milhões de anos, como consequência de movimentos orogénicos (HUMPHREYS *et al.*, 2003). CÉRON *et al.*, 1998, no estudo de águas termais gasocarbónicas do Sudeste de Espanha obtiveram valores de δ<sup>13</sup>C característicos de CO<sub>2</sub> com origem magmática, em águas associadas a zonas de falha “*strike-slip*” identificadas por métodos geofísicos mas onde não existe actividade tectónica actual. Para estes autores a ascensão dos gases é consequência da diminuição de pressão hidroestática no aquífero devido a sobreexploração.

As águas hipertermais de Chaves, com temperatura de reservatório estimada para 120 °C, através de geotermómetros aquosos (MARQUES, 1999) são menos mineralizadas que algumas águas hipotermiais. Nas águas estudadas existe completa independência entre a temperatura e a quantidade de sais dissolvidos, o mesmo se verificando em relação às concentrações de sílica presentes nas águas.

A simulação automática da dissolução termodinâmica de albite e feldspato potássico, até ao equilíbrio, a várias temperaturas e pressões parciais de CO<sub>2</sub> na fase líquida, através do programa PHREEQC (PARKHURST e APPELO, 1999), mostrou que a solubilidade dos feldspatos e, conseqüentemente, a mineralização das águas, é mais condicionada pela variação das pressões parciais de CO<sub>2</sub> do que pela temperatura. Uma água a 15 °C e com PCO<sub>2</sub> superior a 1 atm pode dissolver maior quantidade de minerais do que a mesma água, com menor PCO<sub>2</sub>, a 75 °C.

A água de Chaves, sendo hipertermal, dissolve menor quantidade de CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, menor quantidade de minerais do que outras águas gasocarbónicas frias com PCO<sub>2</sub> mais elevada, resultando numa água menos mineralizada. As concentrações de Na+K e SiO<sub>2</sub> presentes nas águas de Chaves indicam equilíbrios água-rocha a PCO<sub>2</sub> da ordem de 10<sup>-0,5</sup> e temperatura entre 75 e 80 °C.



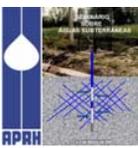
## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), através do Projecto I&D *DISGAS* (POCTI/CTA/45159/2002).

Agradecemos à Unicer Águas, S.A, à Câmara M. Chaves e a Águas de Carvalhelhos, as facilidades concedidas durante os trabalhos de campo.

## BIBLIOGRAFIA

- AIRES-BARROS, L.; GRAÇA, R.C; MARQUES, J.M. – “Nota preliminar sobre a geoquímica das águas termais de Chaves”. *Geociências, Rev. Univ, Aveiro*, 6, 1.2, 1991, pp. 59-69
- AIRES-BARROS, L.; MARQUES, J.M. – “Utilização de isótopos ambientais em estudos hidrogeológicos. O caso da interrelação entre as águas meteóricas locais e os recursos geotérmicos da região de Chaves”. *Estudos, Notas e Trabalhos, I.G.M.*, 36, 1994, pp. 53-66.
- AIRES-BARROS, L.; MARQUES, J.M.; GRAÇA, R.C. – “Elemental and isotopic geochemistry in the hydrothermal area of Chaves/Vila Pouca de Aguiar (northern Portugal)”. *Environ. Geol.*, 25,, 4, 1995, pp. 232-238.
- AIRES-BARROS, L.; MARQUES, J.M.; GRAÇA, R.C.; MATIAS, M.J.; WIEJDEN, C.H. van der; KREULEN, R.; EGGENKAMP, H.G.M. – “Hot and cold CO<sub>2</sub>-rich mineral waters in Chaves geothermal area (northern Portugal)”. *Geothermics*, 27, 1, 1998, pp. 89-107.
- ALLARD, P. - “The origin of hydrogen, carbon, sulfur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations: evidence from isotope geochemistry”, in Tazieff, H., J.C. Sabroux (Eds.), *Forecasting Volcanic Events*. Elsevier, Amsterdam, 1983, pp. 337-386.
- ANDRADE, M.P.L. - *A geoquímica isotópica e as águas termominerais. Contribuição dos isótopos do Sr (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) e do Cl (<sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl) na elaboração de modelos de circulação. O caso de algumas águas gasocarbónicas do N de Portugal*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Georrecursos. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2002.
- ÁRMANSSON, H.; BENJAMINSSON, J.; JEFFREY, A.W.A. – “Gas changes in the Krafla geothermal system, Iceland”. *Chemical Geology*, 76, 1989, pp. 175-196.
- CARVALHO, M.R.; CARREIRA, P.M.; MARQUES, J.M.; CAPASSO, G.; GRASSA, F.; ANTUNES DA SILVA, M.; MATIAS, M.J. – “Isótopos de carbono e de hélio nos gases dos sistemas hidrominerais gasocarbónicos associados ao acidente tectónico Régua-Verin”, in *Actas do VII Congresso Nacional de Geologia*, Estremoz, 5-7 Jul., 2006, pp. 533-536.
- CERÓN, J.C.; PULIDO-BOSCH, A.; GALDEANO, C.S. – “Isotopic identification of CO<sub>2</sub> from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain”. *Chemical Geology*, 149, 1998, pp. 251-258.
- GRAHAM, D.W. – “Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: Characterization of mantle source reservoirs”, In Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R., eds., *Reviews in mineralogy & geochemistry—Noble gases in geochemistry and cosmochemistry.*, Mineral. Soc. Amer., 47, 2002, pp. 481–538.
- HILTON, D.R.; GRONVOLD, K.; MACPHERSON, C.G.; CASTILLO, P.R. – “Extreme <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios in northwest Iceland: Constraining the common component in mantle plumes”. *Earth and Planetary Science Letters*, 173, 1999, 53–60.
- HUMPHREYS, E.; HESSLER, E.; DUEKER, K.; FARMER, G.L.; ERSLEV, E.; ATWATER, T. - “How Laramide-age hydration of North American lithosphere by the Farallon Slab controlled subsequent activity in the western United States”. *International Geology Review*, 45, 2003, 575–595.
- JAVOY, M.; PINEAU, F., DELORME, H. – “Carbon and nitrogen isotopes in the mantle”. *Chem. Geology*, 57, 1986, pp. 41-62.
- KENNEDY, B.M; VAN SOEST, M.C. – “A helium isotope perspective on the Dixie Valley, Nevada, hydrothermal system”. *Geothermics*, 35, 2006, pp. 26-43.



- MARQUES, J.M. - *Geoquímica dos fluidos e da interacção água-rocha: os casos das águas mineralizadas quentes e frias de Chaves, Vilarelho da Raia, Vidago e Pedras Salgadas*. Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Minas, IST, Lisboa, 1999.
- MARQUES, J.M.; CARREIRA, P.M.M.; AIRES-BARROS, L.; GRAÇA, R.C – “Nature and role of CO<sub>2</sub> in some hot and cold HCO<sub>3</sub>/Na/CO<sub>2</sub>-rich Portuguese mineral waters: a review and reinterpretation”. *Environmental Geology*, 40, 1-2, 2000, pp. 53-63.
- MARQUES, J.M.; MONTEIRO SANTOS, F.A.; GRAÇA, R.C.; CASTRO, R.; AIRES-BARROS, L.; MENDES VICTOR, L.A. – “A geochemical and geophysical approach to derive a conceptual circulation model of CO<sub>2</sub>-rich mineral waters: A case study of Vilarelho da Raia, northern Portugal”. *Hydrogeology Journal* 9, 2001, pp. 584-596.
- MARTY, B.; JAMBON, A. – “C/<sup>3</sup>He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics”. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 83, 1987, pp. 16-26.
- MONTEIRO SANTOS, F.A.; DUPIS, A.; ANDRADE AFONSO, A.R.; MENDES-VICTOR, L.A – “Magnetotelluric observations over the Chaves geothermal field (NE Portugal) – preliminary results”. *Phys. Earth Planet Int.*, 91, 1995, pp. 203-211.
- MONTEIRO SANTOS, F.A.; DUPIS, A.; ANDRADE AFONSO, A.R.; MENDES-VICTOR, L.A – “An audiomagnetotelluric survey over the Chaves geothermal field (NE Portugal)”. *Geothermics*, 25, 3, 1996, pp. 389-406.
- OZIMA, M.; PODOSEK, F.A - *Noble Gás Geochemistry*, 2ª Ed. Cambridge, Univ. Press, UK., 2002
- PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J. - *User´s guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations Report 99-4259. US. Geological Survey, Denver, Colorado, 1999.
- PÉREZ, N. M.; NAKAI, S.; WAKITA, H.; ALBERT-BERTRÁN, J. F.; REDONDO, R. – “Preliminary results on <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He isotopic ratios in terrestrial fluids from Iberian Peninsula: seismotectonic and neotectonic implications”. *Geogaceta*, 20, 4, 1996, pp. 830-833.
- PORTUGAL FERREIRA, M.; SOUSA OLIVEIRA, A.; TROTA, A. N. - *Chaves geothermal pole*. Geological Survey, I and II. Joule I Program, DGXII, CEE. UTAD (Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) internal report. 1992.
- SANO, Y.; WAKITA, H. – “Precise measurement of helium isotopes in terrestrial gases”. *Bull. Chem. Soc Japan*, 61, 1988, pp. 1153-1157.
- SOUSA OLIVEIRA, A. – *Hidrogeologia da Região de Pedras Salgadas*. Provas de Aptidão Pedagógica e capacidade Científica, Univ. Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 1995.