



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

RESULTADOS PRELIMINARES SOBRE A COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA E QUÍMICA DA FASE GASOSA ASSOCIADA AO SISTEMA HIDROMINERAL DE SANDIM (NE-PORTUGAL)

Paula M., CARREIRA¹; José Manuel, MARQUES²; Maria do Rosário, CARVALHO³, Alcino Sousa, OLIVEIRA⁴, António, VIEIRA da SILVA⁵, Giorgio, CAPASSO⁶, Fausto, GRASSA⁷

¹ Dra., Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Estrada Nacional nº 10 ao km 139,7, 2695-066 Bobadela LRS, carreira@ctn.tecnico.ulisboa.pt, 21 9946179

² Prof. Doutor, Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa. jose.marques@tecnico.ulisboa.pt, 21 8417237

³ Prof^a. Doutora, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C6, 1749-016 Lisboa. mdrcarvalho@fc.ul.pt, 21 7500066

⁴ Prof. Doutor, Departamento de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, 5001-801 Vila Real. soliveir@utad.pt, 25 9350000

⁵ Dr., Águas de Carvalhelhos, Rua das Caldas Santas, 9, Beça Boticas, 5460-130 – Carvalhelhos. hydro.modelo@gmail.pt, 27 6410300

⁶ Dr., Instituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia - Sezione di Palermo, Via Ugo la Malfa, 153, 90146 Palermo PA, Itália. giorgio.capasso@ingv.it, ++ 39 091 6890965

⁷ Dr., Instituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia - Sezione di Palermo, Via Ugo la Malfa, 153, 90146 Palermo PA, Itália. fausto.grassa@ingv.it, ++ 39 091 6890965

Resumo

Com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre o sistema hidromineral de Sandim (NE de Portugal), foi dada ênfase à caracterização química e isotópica destas águas gasocarbónicas, nomeadamente: i) definição das preferenciais áreas de recarga, ii) identificação de processos de mistura entre águas subterrâneas de circulação pouco profunda e pouco mineralizadas e sistemas de águas minerais profundas, e iii) tempo médio de residência. As concentrações em ¹⁴C determinadas no CITD variam entre 1.44 e 5.14 pmC, indicando uma fonte de carbono sem carbono-14 ativo. O enriquecimento isotópico encontrado no $\delta^{13}\text{C}$ no CITD da fase aquosa, variando entre 2,4 ‰ e 3,0 ‰ vs V-PDB, pode ser atribuído à “mistura” de carbono com origens distintas: i) manto superior; ii) a processos de metanogénese associados aos xistos carbonosos/grafitosos, e iii) à contribuição de CO₂ metamórfico. Procedeu-se à caracterização da fase gasosa livre ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ e ³He/⁴He), transportada pelas águas minerais, para identificação da sua origem no sistema aquífero gasocarbónico.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

Palavras-chave: Águas gasocarbónicas, Composição da fase gasosa, Idades aparentes, Isótopos de carbono e de hélio, NE-Portugal.

1. INTRODUÇÃO E ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A utilização de métodos nucleares de análise em sistemas hidrogeológicos de águas gasocarbónicas apresenta dificuldades acrescidas devido à introdução de gases atmosféricos, gases de origem profunda, interação água-rocha e a possíveis processos de mistura entre águas de sistemas aquíferos diferentes. A identificação da origem inequívoca dos voláteis amostrados à superfície é uma tarefa complexa, mas que permite a obtenção de dados fundamentais para a definição e caracterização dos modelos conceptuais de circulação desses sistemas aquíferos.

As águas gasocarbónicas do N de Portugal, estão localizadas preferencialmente ao longo de falhas de direção NNE-SSW, estando as exsurgências fundamentalmente associadas às zonas de intersecção das estruturas NNE-SSW com os sistemas tectónicos ENE-WSW sub-verticais e WNW-ESSE, caso de Sandim. Estes sistemas gasocarbónicos têm sido estudados através de técnicas tradicionais e de geoquímica isotópica, as quais têm contribuído para a conceção de modelos de circulação e de interação água-rocha. Estes estudos mostram que os gases dissolvidos (fundamentalmente o CO₂), mais do que a temperatura de interação água-rocha, são os principais fatores responsáveis pelas alterações do quimismo das águas ao longo do fluxo subterrâneo.

Do ponto de vista do enquadramento geológico e geotectónico, a região estudada enquadra-se na Zona da Galiza Trás-os-Montes (Fig. 1) representada fundamentalmente por rochas metassedimentares silúricas do Grupo Peritransmontano, constituídas por quartzitos, grés quartzosos, xistos carbonosos / grafitosos, liditos, quartzofilitos e filitos; por rochas granitóides hercínicas com várias fácies e idades; e por depósitos de cobertura.

Sob o ponto de vista estrutural salientam-se os sistemas de fraturas profundas, extensas e subverticais, com reativação neotectónica, e com direções preferenciais próximas de NNE-SSW, ENE-WSW e NW-SE. A estas podem associar-se carreamentos (NW-SE a WNW-ESE) e sistemas estruturais graben-horst (Sousa Oliveira et al., 2004).

Na região de Ribeirinha aflora um granito moscovítico-biotítico de grão médio a grosseiro, porfiróide, sin-orogénico e rochas metassedimentares constituídas por filitos, quartzofilonitos, quartzitos, liditos e xistos carbonosos/grafitosos (Sousa Oliveira et al., 2004). O contacto é marcado pela presença de uma auréola de metamorfismo de contacto onde ocorrem, por vezes, corneanas com cordierite. O cortejo filoneano que atravessa o batólito granítico é principalmente de natureza quartzosa, mas regista-se também a aplítica, aplítico-pegmatítica e pegmatítica. Esta última, com frequência, contém fluorite e sulfuretos.

Na região de Sandim e Segirei os litotipos aflorantes são manifestamente de natureza metassedimentar, destacando-se os níveis de quartzitos e de grés quartzosos, quartzofiládios e filitos com intercalações de xistos carbonosos / grafitosos. Aos níveis mais

quartzíticos associam-se frequentemente sulfuretos, em que domina a pirite. A presença de rochas granitóides, que deverão existir em profundidade. O cortejo filoneano é relativamente pobre, sendo constituído principalmente por quartzo (Sousa Oliveira et al., 2004)

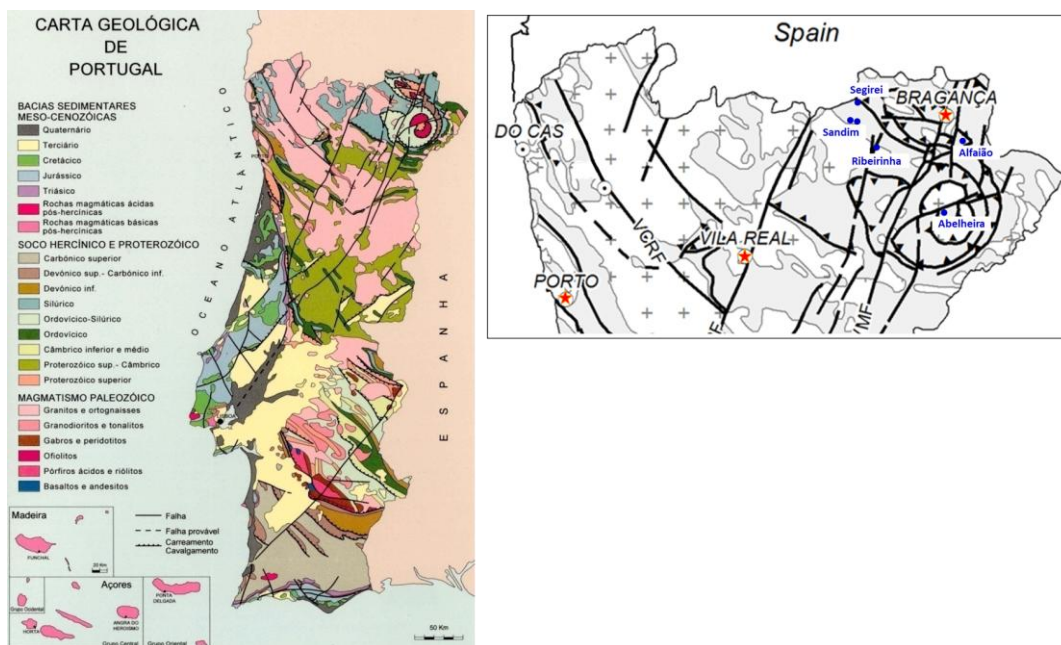


Figura 1. (a) Carta Geológica de Portugal (IGM 1998; (b) Mapa com a localização dos pontos de amostragem (adaptado de Eggenkamp et al., 2015)

Com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre o sistema hidromineral gasocarbónico de Sandim, procedeu-se a amostragem em 6 locais distintos. Foi dado ênfase à i) definição das preferenciais áreas de recarga, e ii) identificação de possíveis processos de mistura entre águas subterrâneas de circulação pouco profunda e pouco mineralizadas e de águas minerais profundas, com base nos dados geoquímicos e, em particular, nas assinaturas isotópicas. Foram realizadas determinações de teor em ^{14}C e em ^{13}C no Carbono Inorgânico Total Dissolvido (CITD), com vista à determinação: i) da idade aparente das águas minerais ii) da origem do carbono dissolvido no sistema aquoso ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$) e iii) da origem do carbono presente na fase gasosa ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$).

2. METODOLOGIA

Foram realizadas duas campanhas de amostragem em março e junho de 2006, no sistema gasocarbónico de Sandim, no âmbito do projeto de investigação DISGAS. Esse estudo prevê a aplicação de tecnologias inovadoras que constam da determinação da composição da fase gasosa transportada pelas águas e das assinaturas isotópicas dos gases. Os resultados preliminares, agora apresentados, referem-se às campanhas efetuadas (Março e Junho de 2006).

Foram seleccionados seis locais de amostragem e um total de 8 amostras de água subterrânea, recolhidas em nascentes e furos de captação para determinação da composição química (elementos maiores e menores) e isotópica (^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C e ^{18}O) da fase aquosa e da composição da fase gasosa.

As análises químicas das águas foram realizadas no LAMPIST/IST; a determinação das análises isotópicas $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e trítio foram efectuadas no C²TN/IST (Ex-ITN). Os teores em ^{14}C e ^{13}C que foram determinados no Geochron Laboratories – EUA, por AMS.

Para a amostragem da fase gasosa das águas gasocarbónicas utilizaram-se ampolas de vidro com torneira em T, acopladas ao topo de um recipiente de plástico que descarregava a água pela base (Fig. 2).



Figura 2. Amostragem da fase gasosa.

Os gases livres não solúveis foram recolhidos em duas “ampolas” de vidro. Para a determinação da composição química e isotópica dos gases dissolvidos foram colhidas amostras de água em frascos de vidro (100 mL), que após completamente cheios, foram selados com cápsula de teflon (Capasso e Inguaggiato, 1998; Inguaggiato e Rizzo, 2004; Capasso *et al.*, 2005).

As composições química e isotópica dos gases foram determinadas pelas técnicas de cromatografia e espectrometria de massa, no Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia / Sezione de Palermo, Itália.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com o intuito de contribuir para o refinamento dos modelos conceptuais de circulação associados a estas águas gasocarbónicas da região de Trás-os-Montes e identificação da origem dos voláteis presentes nesses sistemas hídricos, foram realizadas duas campanhas

de amostragem no âmbito do projeto de investigação DISGAS. Esse estudo previa a aplicação de tecnologias inovadoras que constam da determinação da composição da fase gasosa transportada pelas águas e das assinaturas isotópicas dos gases. Os resultados preliminares, agora apresentados, referem-se às campanhas efetuadas (Março e Junho de 2006).

3.1. Hidrogeoquímica

As águas minerais de Sandim e Segerei são fortemente mineralizadas, ricas em CO_2 total dissolvido, caracterizadas por apresentarem pH entre 5,76 e 6,02, baixa concentração de SiO_2 e com fácies Na-HCO_3 a Na/Ca-HCO_3 (Fig. 3).

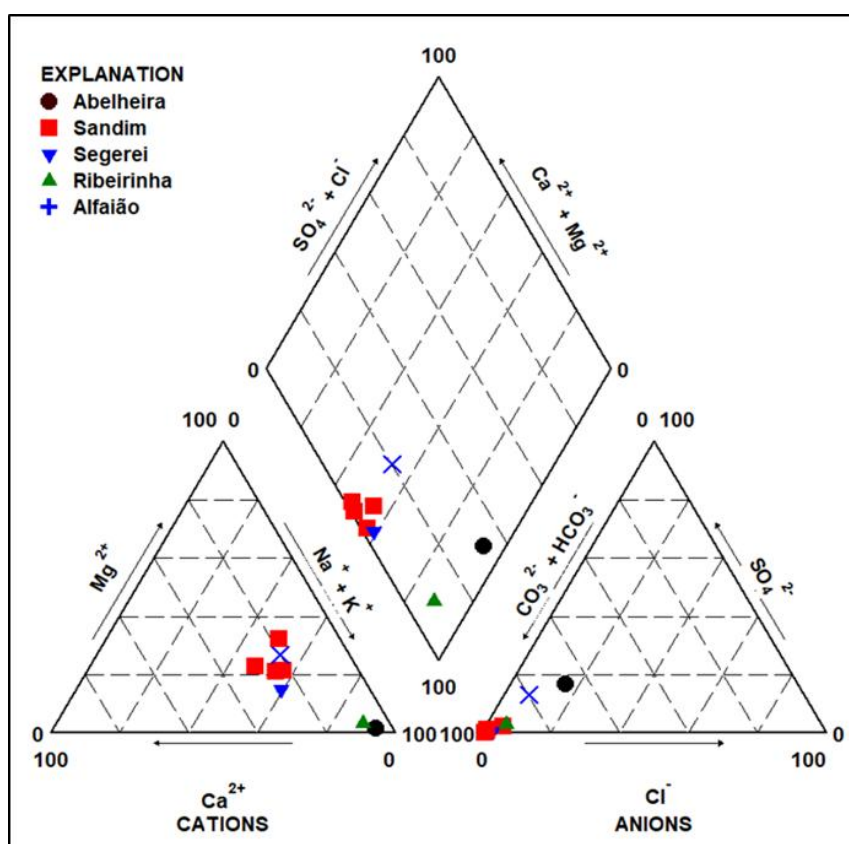


Figura 3. Representação da composição das águas amostradas em Diagrama de Piper.

A projeção da composição das amostras num diagrama de Piper (Fig. 3) mostra proximidade composicional entre as águas minerais de Sandim e a Nascentes de Segerei e o afastamento, do ponto de vista geoquímico, da Nascente Abelheira e Ribeirinha.

As concentrações dos iões HCO_3^- e $\text{Na}+\text{K}$ e/ou $\text{Ca}+\text{Mg}$ relacionam-se positivamente, indicando que a dissolução de minerais alcalinos é favorecida pela introdução no sistema de uma fase gasosa rica em $\text{CO}_2(\text{g})$. A incorporação deste gás ácido pelas águas favorece

assim os processos de interação água – rocha que será tanto maior quanto o volume de gás dissolvido, o tempo médio de residência da água no aquífero e a extensão do percurso subterrâneo.

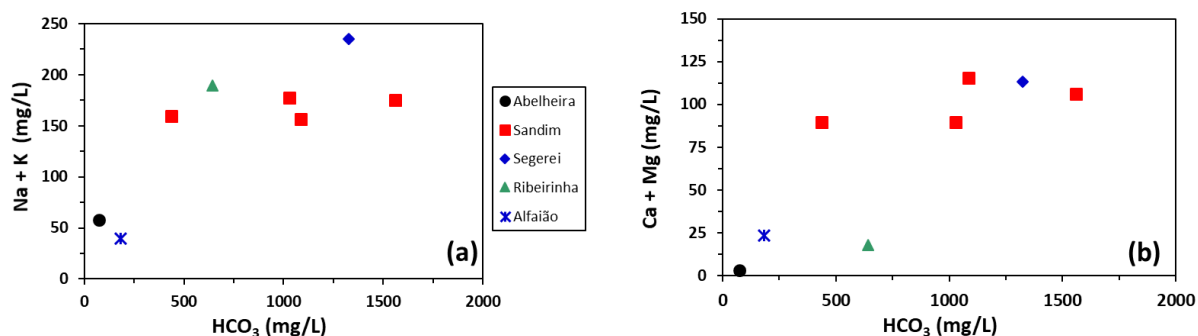


Figura 4. (a) HCO_3^- vs. $\text{Na} + \text{K}$; (b) HCO_3^- vs. $\text{Ca} + \text{Mg}$ (simbologia como na Fig. 4).

As águas gasocarbónicas do pólo de Sandim e as águas de Segerei apresentam maiores concentrações relativas de metais alcalino-terrosos. A concentração em Ca e Mg é mais acentuada nas águas de Segerei e de Sandim (Fig 4 (b)). Esta distinção não está associada à temperatura (Fig. 5a), 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.

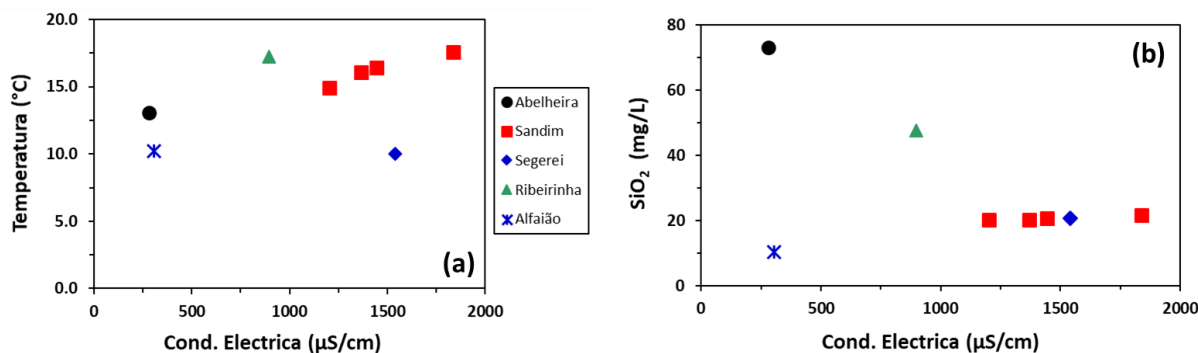


Figura 5. (a) Condutividade elétrica vs. Temperatura; (b) Condutividade elétrica vs. teor em sílica (simbologia como na Fig. 4).

Analisando o padrão de distribuição do grau de mineralização das águas e a temperatura, embora todas águas frias, observa-se uma ligeira correlação positiva. A exceção a esta tendência é registada em Segerei. Contudo, nas águas gasocarbónicas de Sandim e de Segerei (Fig. 5b) parece existir completa independência entre a condutividade elétrica e a sílica dissolvida das gasocarbónicas.

3.2. Hidrologia Isotópica

O uso de técnicas nucleares em estudos hidrogeológicos baseia-se no estudo das variações de concentração das diferentes espécies isotópicas. Essas variações são consequência de processos naturais, não controláveis pelo Homem e a sua interpretação faz-se por comparação com padrões absolutos ou com variações isotópicas regionais. A utilização das espécies isotópicas estáveis faz-se sob a forma de diferenças relativas, ou seja, a partir da razão entre a espécie isotópica mais pesada e a espécie isotópica mais leve e mais abundante, comparada relativamente a um padrão específico.

Todas as águas amostradas neste estudo têm origem meteórica, traduzida pelos teores em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (Fig. 6a), pelo excesso de deutério calculado nas amostras, e ainda pela distribuição ao longo das retas G-MWL (Reta das Águas Meteóricas Global (*Global-Meteoric Water Line*)) e de Bragança-MWL, i.e., reta das águas meteóricas regionais estabelecida com a composição isotópica da precipitação em Bragança (Carreira *et al.*, 2005). O empobrecimento isotópico observado nas águas gasocarbónicas de Segre e Sandim indica uma altitude preferencial de recarga superior à das restantes amostras, com uma diferença de cotas de aproximadamente 400 m (Fig. 6a). Verifica-se uma relação positiva entre a composição isotópica e a mineralização das águas. A presença de ^3H em todas as amostras à exceção da Ribeirinha indica percursos subterrâneos de circulação pouco profundos e relativamente curtos (Fig. 6c), indicando um tempo médio de residência em torno dos 25 anos.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ determinados no C total dissolvido (CITD – carbono inorgânico total dissolvido) variam entre 2,4 e 3,0 ‰, indicando que o CO_2 tem origem em diferentes fontes, não apresentando assinatura mantélica ($\delta^{13}\text{C}$ entre -8 a -1 ‰ vs V-PDB (Truesdell e Hulston, 1980) semelhante à das águas da região vizinha de Vidago e Pedras Salgadas (Carreira *et al.*, 2004, 2010; Marques, 1999; Marques *et al.* 2000). O carbono de origem inorgânica pode resultar: i) da dissolução de rochas carbonatadas, ou de reações termometamórficas, apresentando valores de $\delta^{13}\text{C}$ de 0 ± 2 ‰; ii) de origem mantélica, ou da degasificação de magmas, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -8 a -1 ‰. A contribuir para a assinatura isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ destas águas poderá estar a contribuição de $\text{CO}_{2(g)}$ pelos xistos carbonosos/grafitosos existentes na região. Esta hipótese é corroborada pelo teor baixo em carbono -14, entre $1,44$ e $5,14 \pm 0,1$ pmC. Os teores em radiocarbono obtidos não são compatíveis com a presença de trítio, i.e., se o ^3H indicam tempos médios de residência em torno dos 25 anos, o teor em ^{14}C para as de Sandim dão idades aparentes médias superiores a 30 000 anos BP calculo por simples decaimento radioactivo

3.3. Composição da Fase Gasosa

Procedeu-se à caracterização da fase gasosa livre transportada pelas águas minerais, i.e., das assinaturas isotópicas dos gases ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$), para identificação da sua origem no sistema aquífero gasocarbónico. Os resultados obtidos na fase gasosa nas duas captações de Sandim são bastante dispare: na captação AM1 há domínio de CO_2 (79,2 %), enquanto o N_2 (56,7 %) é o gás dominante em AC2. Observa-se uma diferença ainda mais acentuada nas concentrações em O_2 (3,0 e 12,8 % em AM1 e AC2, respetivamente). As duas águas apresentam fase gasosa com concentração similar em CH_4 (11400 e 10004

ppm). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para o CO_2 gasoso nas amostras de água subterrânea de Sandim foram -7,4 ‰ vs V-PDB, no furo Sandim AM1, e de -8,2 ‰ vs V-PDB em Sandim AC2. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ estão compreendidos entre -5,85 ‰ (AM1), -8,43 ‰ (AC2) e -8,40 ‰ (Segerei) vs V-PDB, registando-se, no entanto, uma grande diferença isotópica relativamente às restantes amostras cujo valor médio de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ é -24,18 ‰, indicando uma origem distinta do C para o sistema gasocarbónico Sandim-Segerei.

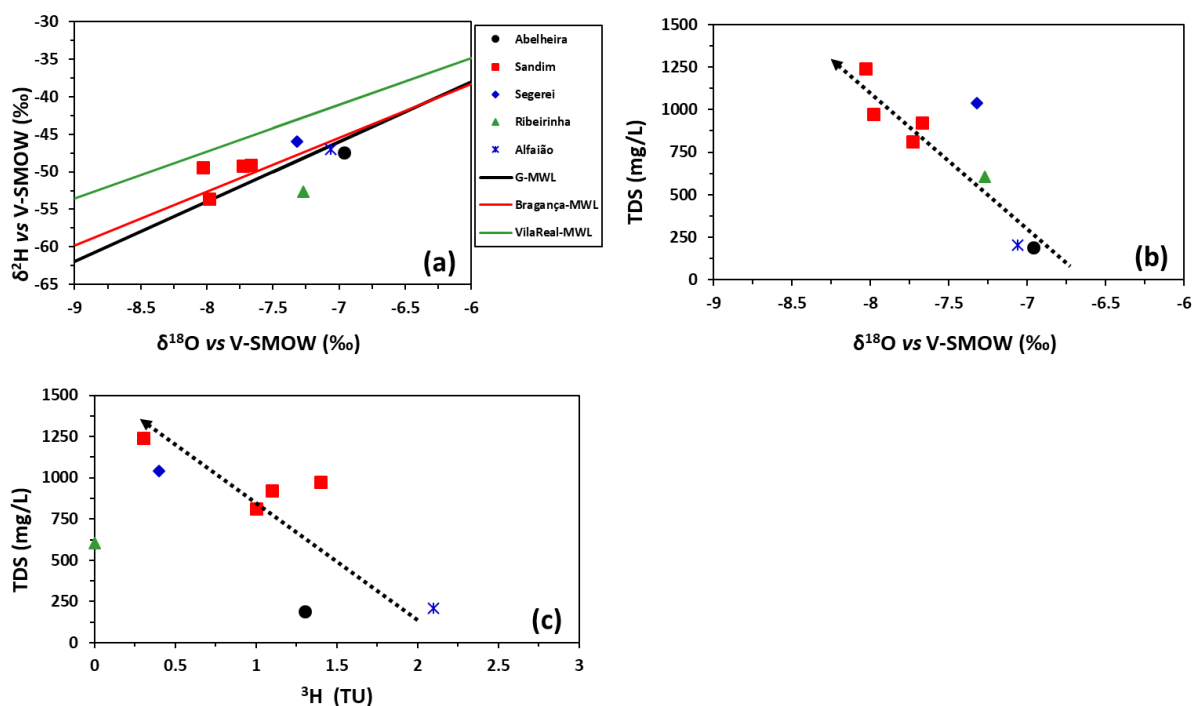


Figura 6. (a) $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$; (b) $\delta^{18}\text{O}$ vs. TDS, simbologia como na Figura 4; (c) Teor em ^3H vs. TDS simbologia semelhante à da Figura 4.

As razões $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ na fase gasosa foram também usadas para caracterizar as diferentes origens dos gases. As águas gasocarbónicas de Sandim revelam relações $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ entre $2,6 \times 10^8$ e $1,1 \times 10^9$ fora dos limites definidos para os fluidos MORB, embora com $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre -8,2 e -7,4 ‰. A razão ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ determinada na fase gasosa das águas de Sandim varia entre 1,09 (AM1) e 0,86 (AC2). Esta razão é mais elevada do que a esperada para uma origem puramente crustal cujo valor é de aproximadamente ~0,02 Ra, indicando a presença de uma componente magmática ou mantélica de He.

4. DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos sistemas aquíferos gasocarbónicos, a composição isotópica do CO_2 nas águas minerais é um indicador efetivo das fontes de carbono, tais como desgaseificação do manto superior, oxidação da matéria orgânica. Contribui também para a identificação de processos de inter-



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

- ação de água rocha e/ou volatilização de origem metamórfica.

As águas gasocarbónicas de Sandim e de Segerei apresentam grande similaridade do ponto de vista químico, isotópico e de composição em gases. Possuem as maiores concentrações relativas de metais alcalino-terrosos. Esta distinção não está associada à temperatura, 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.

O empobrecimento isotópico observado e nas águas gasocarbónicas de Segerei e Sandim indica uma altitude de recarga preferencial superior à das restantes amostras, uma diferença de cotas de aproximadamente 400 m, que explica a relação positiva entre a composição isotópica e a mineralização das águas (maior circulação). A presença de ^3H em todas as amostras indica percursos subterrâneos de circulação pouco profunda e relativamente curtos, com um tempo média de residência em torno dos 25 anos.

Os teores em ^{14}C das águas não são compatíveis com a presença de Trítio, indicado idades aparentes médias superiores a 30.000 anos BP, calculado por simples decaimento radioativo.

A fase gasosa presente nas águas do sistema hidromineral de Sandim é caracterizada por concentrações de CH_4 bastante similares e superiores 10.000ppm. O $\text{CO}_{2(g)}$ pode ter origem orgânica e inorgânica. No entanto, ao existir um domínio do associado à dissolução de matéria orgânica o $\delta^{13}\text{C}$ varia entre -26 e -20 ‰ vs V-PDB. O carbono de origem inorgânica pode resultar: i) da dissolução de rochas carbonatadas, ou de reações termometamórficas, apresentando valores de $\delta^{13}\text{C}$ de 0 ± 2 ‰; ii) de origem mantélica, ou da desgasificação de magmas, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -8 a -1 ‰. No entanto é que considerar a presença dos xistos grafitosos que podem introduzir carbono no sistema aquoso, explicando os valores de ^{13}C e de ^{14}C no sistema aquoso.

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). O autor do C²TN/IST agradece o apoio da FCT através do projeto UID/Multi/04349/2013; o autor do CERENA/IST agradece o apoio da FCT através do projeto UID/EC/04028/2013.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capasso G., Inguaggiato S. (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. *Applied Geochemistry* 13, 631-642.

Capasso G., Favara R., Grassa F., Longo M., Inguaggiato S. (2005). On-line technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$). *Annals of Geophysics* 48, 665-673.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

Carreira P.M., Araújo M.F., Nunes D. (2005). Isotopic composition of rain and water vapour samples from Lisbon region – characterization of monthly and daily events. International Atomic Energy Agency, TECDOC -1453 in Isotopic Composition in the Mediterranean Basin in Circulation Patterns and Climate, 141-155.

Carreira P.M., Marques J.M., Graça R., Aires-Barros L. (2008). Radiocarbon Application in Dating “Complex” Hot and Cold CO₂ – Rich Mineral Water Systems: A Review of Case Studies Ascribed to the Northern Portugal. Applied Geochemistry 23, 2817-2828.

Carreira P.M., Marques J.M., Carvalho M.R., Capasso G., Grassa F. (2010). Mantle-derived carbon in hercynian granites. Stable isotope signatures and C/He associations in the thermomineral waters, N-Portugal. Journal of Volcanology and Geothermal Research 189, 49-56.

Eggenkamp H.G.M., Marques J.M., Neve O. (2015). A geochemical atlas of the Portuguese mineral waters. Onderzoek en Beleving, Bussum, The Netherlands.

Inguaggiato S., Rizzo A. (2004). Dissolved helium isotope ratios in groundwaters: a new technique based on gas-water re-equilibration and its application to Stromboli volcanic system. Applied Geochemistry 19, 665-673.

IGM (1998) Instituto Geológico e Mineiro (1998). Recursos Geotérmicos em Portugal Continental: Baixa Entalpia. Obtido de LNEG: http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos /edicoes_online/diversos/rec_geotermicos/texto

Sousa Oliveira A., Alencão A.M.P., Pacheco F.A.L. (2004). influência litológica no quimismo de águas minerais da “província hidromineral das águas bicarbonatadas sódicas, Gasocarbónicas” (norte de Portugal): aplicação da análise de correspondências. Revista da Faculdade de Ciências Número 1 Edição Especial. 128-141.

Marques J.M., Carreira P.M., Aires-Barros L., Graça, R.C (2000). Nature and role of CO₂ in some hot and cold HCO₃/Na/CO₂-rich Portuguese mineral waters: a review and reinterpretation. Environmental Geology 40 (1-2), 53-63.

Marques J.M. (1999). Geoquímica dos fluidos e da interação 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, 276 p.

Truesdell A.H., Hulston J.R. (1980). Isotopic evidence on environments of geothermal systems. In Fritz, P., Fontes, J-Ch.(Eds.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 1, The Terrestrial Environment. 179-226