

ORIGENS DO FLUIDO E DA MINERALIZAÇÃO DAS ÁGUAS SULFÚREAS

Alberto LIMA

Universidade do Minho, aslima@dct.uminho.pt

RESUMO

As águas sulfúreas constituem o tipo hidrogeoquímico dominante entre as ocorrências hidrominerais de Portugal continental. A característica mais marcante deste grupo é a presença de enxofre sob espécies químicas reduzidas, nomeadamente HS⁻ e H₂S, esta última responsável pelo odor fétido característico das águas sulfúreas. Baseado na investigação efectuada à água sulfúrea de Caldas da Saúde (noroeste de Portugal), o presente trabalho constitui uma discussão sobre a origem do fluido e da mineralização desta água, admitindo-se que o modelo proposto possa ser generalizado a outras ocorrências congéneres, dada a similitude composicional das ocorrências sulfúreas, sem prejuízo das suas especificidades individuais. O quadro geotectónico das emergências sulfúreas é também compatível com a definição de uma província hidrogeoquímica que, em termos gerais, se pode considerar circunscrita à Zona Centro Ibérica.

Não sendo axiomático, o modelo hidrogeoquímico prevê uma origem exclusivamente meteórica para as águas sulfúreas, não obstante a presença de espécies químicas pouco frequentes, em concentrações também invulgares.

Dados isotópicos sugerem que o carbono inorgânico dissolvido tem essencialmente origem na dissolução do CO₂ presente no solo, mas a hipótese da origem biogénica do CID na água pressupõe a existência de uma fonte contínua de CO₂, ainda não identificada.

Ainda com base em dados isotópicos, admite-se que o hidrogenossulfureto e outras espécies reduzidas de enxofre tenham proveniência a partir da redução de sulfatos, embora permaneça por esclarecer a origem destes, já que a sua concentração afigura-se anómala em termos regionais.

PALAVRAS-CHAVE: *águas termais, águas sulfúreas, isótopos, mineralização.*

1. Introdução

Entre os nove tipos hidrogeoquímicos definidos por CALADO (1992, 1995), as águas sulfúreas constituem o grupo mais abundante e estão concentradas na Zona Centro Ibérica. A característica mais marcante destas águas é a presença de espécies reduzidas de enxofre, para além do sulfato, que constitui a espécie química de enxofre mais frequente na maioria das águas naturais e que corresponde ao estado de maior oxidação deste elemento. A presença destas e de outras espécies químicas nestas águas advém das suas condições de pH e Eh peculiares, as quais proporcionam a existência de sulfureto de hidrogénio, um gás incolor, tóxico e inflamável, facilmente detectável pelo seu odor fétido. É esta, aliás, a característica sensorial mais distinta da maioria das águas sulfúreas. De facto, o enxofre é um elemento que pode ocorrer em diversos estados de oxidação, desde S^{2-} até S^{6+} . No estado mais oxidado (S^{6+}), o enxofre forma uma estrutura estável em coordenação tetraédrica com o oxigénio, originando o anião sulfato (SO_4^{2-}). A espécie reduzida de enxofre, S^{2-} , forma sulfuretos de baixa solubilidade.

A estabilidade e a dominância das diferentes espécies de enxofre na água estão relacionadas com equilíbrios ácido-base e equilíbrios redox, estando, por isso, dependentes do pH e do potencial redox das soluções aquosas. As reações ácido-base entre as diferentes espécies são normalmente rápidas e reversíveis. Pelo contrário, embora algumas reações redox possam ser rápidas e reversíveis, a maioria é irreversível, na ausência de mediação microbiana, tal como acontece na redução de SO_4^{2-} a H_2S (LANGMUIR, 1997).

As águas sulfúreas possuem normalmente pH alcalino e Eh negativo. Tal facto faz com que estas águas possam conter, em quantidades não negligenciáveis, espécies reduzidas de enxofre, em particular, HS^- e H_2S (Figura 1). Enquanto HS^- é uma espécie sólida, o sulfureto de hidrogénio (H_2S) é volátil e a dominância relativa de uma ou outra espécie está dependente de um equilíbrio ácido-base, verificando-se que para valores de pH inferiores a 7 domina a espécie gasosa, ocorrendo o oposto para valores de pH superiores a 7. Nestas duas espécies o enxofre está no estado mais reduzido (S^{2-}). No entanto, como se disse anteriormente, nas águas sulfúreas podem estar presentes (e

normalmente estão) espécies de enxofre em estados mais oxidados, como a acontece na espécie SO_4^{2-} . Aliás, é esta a espécie de enxofre dominante em muitas águas sulfúreas. Portanto, ao contrário do que muitas vezes é referido, as águas sulfúreas contêm enxofre no seu estado de maior oxidação. O que as distingue da maioria das águas naturais é o facto de, para além do sulfato (espécie oxidada), possuírem também espécies reduzidas, como o hidrogenossulfureto e o sulfureto de hidrogénio.

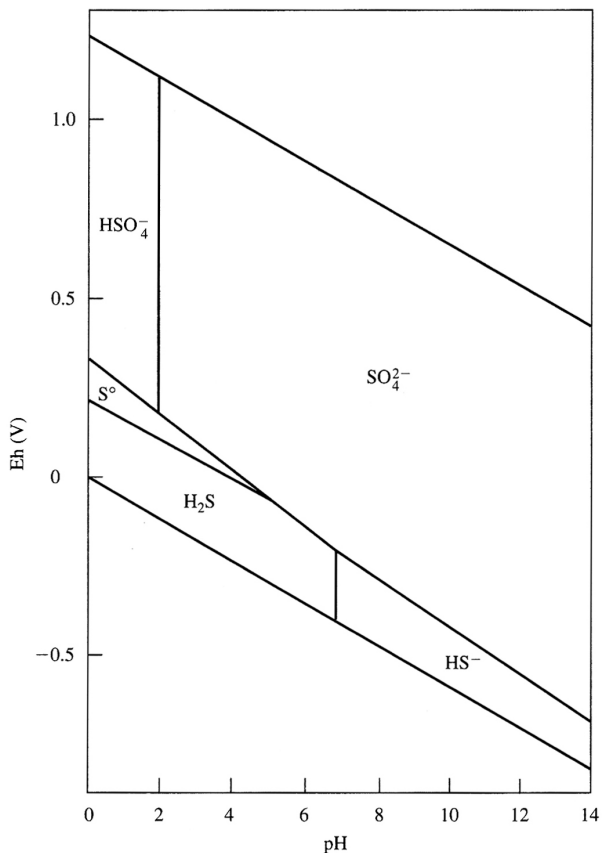


Figura 1 - Domínios de estabilidade das espécies químicas de enxofre em função do pH e do Eh, para uma concentração total de enxofre de 10^{-3} mol/kg, a 25 °C. Adaptado de LANGMUIR (1997).

Uma outra ideia errada acerca das águas sulfúreas prende-se com a abundância relativa do enxofre nessas águas. Com efeito, são frequentes as concepções segundo as quais o enxofre é o elemento mais abundante nas águas sulfúreas. Esta ideia só é válida em situações de mera coincidência, já que as águas sulfúreas portuguesas são normalmente bicarbonatadas e, mais raramente, cloretadas. O enxofre total (espécies reduzidas e oxidadas), embora surgindo em concentrações inusitadas, representa, em muitos casos, o mineralizador aniónico com menor expressão na fracção solúvel das águas sulfúreas.

Não obstante o referido anteriormente, a presença de espécies reduzidas de enxofre nas águas sulfúreas constitui, de facto, uma das suas principais peculiaridades e tem despertado o interesse de investigadores de vários domínios científicos, incluindo médicos hidrologistas e, naturalmente, hidrogeólogos. Para além deste aspecto, existem outras especificidades composicionais das águas sulfúreas, nomeadamente os teores elevados de carbono inorgânico dissolvido, flúor e cloro, as quais têm merecido a atenção dos investigadores desta área.

Um outro aspecto que desde sempre esteve associado às ocorrências sulfúreas e, em geral, a todas as ocorrências termais relaciona-se com a origem da água, ou seja, das próprias moléculas de água. Neste aspecto, os povos antigos haviam já desenvolvido elaboradas mitologias, muitas delas ainda hoje enraizadas em determinados meios culturais. Inicialmente explicada por fenómenos metafísicos, a origem das águas subterrâneas, em geral, e das águas termais, em particular, foi mais tarde atribuída, ainda que de forma incorreta, à água oceânica. Tal concepção considera-se incorreta pelo facto de não prever as mudanças de estado físico associadas ao que hoje é conhecido por ciclo hidrológico ou ciclo da água. De facto, algumas concepções sustentam que as águas subterrâneas provêm diretamente dos mares e oceanos, e a sua desmineralização ocorreria devido ao poder autodepurador dos materiais geológicos.

Mais recentemente, a discussão sobre a origem das moléculas de água das águas termais centra-se na dicotomia entre a proveniência meteórica e a procedência juvenil do fluido.

O presente trabalho discute os aspectos relacionados com a origem do fluido e da mineralização das águas sulfúreas, tomando como exemplo a ocorrência hidromineral de Caldas da Saúde. Esta opção justifica-se apenas pelo facto do autor ter desenvolvido diversos trabalhos na referida ocorrência hidromineral e, como tal, não tem qualquer outro alcance para além da pura investigação científica.

2. Origem do fluido

Como se referiu na parte final do capítulo introdutório, a origem das águas termais, em geral, e das águas sulfúreas, em particular, centra a sua discussão em torno de dois polos que, não sendo necessariamente opostos nem mutuamente exclusivos, apresentam diferenças assinaláveis que têm repercussões a vários níveis, nomeadamente no que se refere à origem da mineralização parcialmente atípica deste tipo de águas. No sentido de clarificar a questão relacionada com a origem meteórica ou juvenil das águas termais, têm sido aplicadas técnicas isotópicas, nomeadamente o estudo da composição em isótopos estáveis das próprias moléculas de água. Com efeito, há três isótopos de hidrogénio (^1H , ^2H e ^3H) e nove isótopos de oxigénio (^{12}O , ^{13}O , ^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O , ^{20}O) que podem entrar na composição da molécula de água.

No caso do hidrogénio, o ^1H (prótio) e o ^2H (deutério) são estáveis, enquanto o ^3H (trítio) é radioativo, libertando partículas β^- e convertendo-se num átomo estável de ^3He , seguindo uma taxa de decaimento com um tempo de semivida de 12,32 anos (LUCAS e UNTERWEGER, 2000). As abundâncias isotópicas na água do mar do ^1H , ^2H e ^3H são de 99,984%, 0,016% e $5 \times 10^{-6}\%$, respectivamente (MAZOR, 1991).

Dos nove isótopos de oxigénio, três são estáveis (^{16}O , ^{17}O e ^{18}O) e os restantes são radioativos, com tempos de semivida que variam entre 13,5 segundos e 122 segundos. As abundâncias relativas na água do mar dos três isótopos estáveis são de 99,76%, 0,04% e 0,20%, respectivamente para ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O (CLARK e FRITZ, 1997).

Do exposto, facilmente se conclui que os isótopos mais abundantes na água são o ^1H e o ^{16}O . No entanto, apesar das suas abundâncias relativas serem muito baixas, os restantes isótopos estáveis participam também na composição de moléculas de água, em proporções não necessariamente iguais à sua abundância isotópica. Com efeito, ao longo do ciclo hidrológico as massas de água sofrem alterações na sua composição isotópica global, através de um fenómeno designado de fraccionamento isotópico, pelo que a composição isotópica da precipitação é normalmente diferente da composição isotópica da água do mar, de onde se evaporou. Do mesmo modo, também as águas subterrâneas apresentam usualmente assinaturas isotópicas distintas da precipitação e da água do mar (Figura 2).

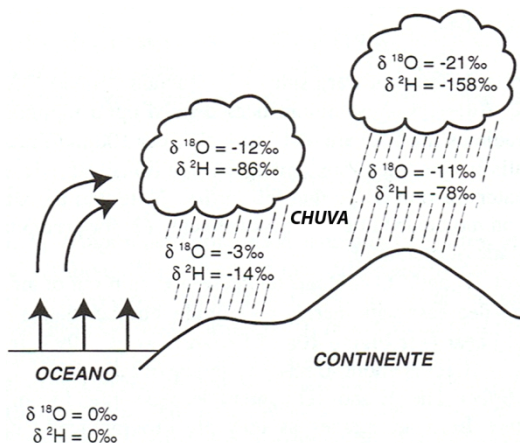


Figura 2 - Representação esquemática do fraccionamento isotópico em diversas etapas do ciclo hidrológico (adaptado de COPLIN *et al.*, 2001).

CRAIG (1961) verificou que, à escala global, os teores dos principais isótopos de hidrogénio e oxigénio nas águas naturais apresentam entre si uma proporção mais ou menos constante que poderia ser traduzida pela equação:

$$\delta^2\text{H} = 8^{\delta^{18}\text{O}} + 10 \text{‰ SMOW} \quad (1)$$

A expressão (1), conhecida pela equação da recta meteórica global, corresponde ao melhor ajuste linear dos pontos relativos à composição isotópica de amostras de água de origem exclusivamente meteórica. Como tal, depreende-se que a composição isotópica de uma água puramente meteórica deverá obedecer à equação antes referida, projetando-se sobre ou nas imediações da recta meteórica global.

A composição isotópica média da água sulfúrea de Caldas da Saúde é de $-4,98\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ e $-29,5\text{‰}$ para $\delta^2\text{H}$ (LIMA, 2010). Projetando estes valores num diagrama $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$, obtém-se um ponto cuja posição, comparada com a recta meteórica global, permitirá verificar a origem da água termal. Como se observa na Figura 3, o ponto representativo da composição isotópica desta água termal projeta-se praticamente sobre a recta meteórica global, excluindo qualquer outra origem para além da meteórica.

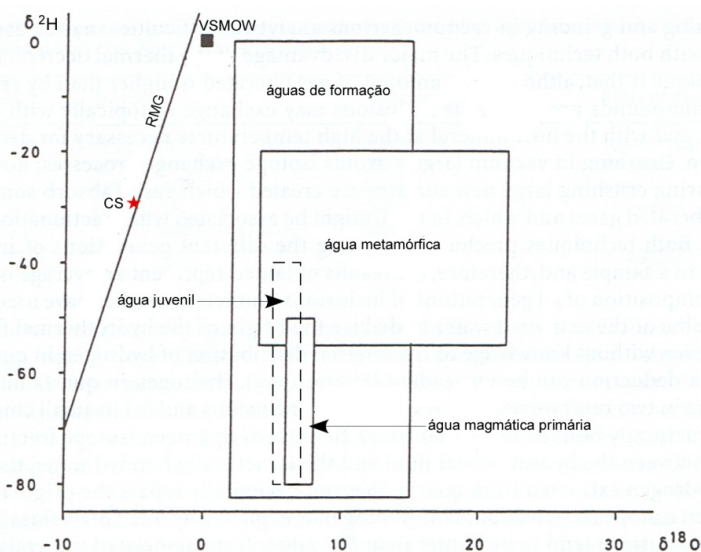


Figura 3 - Composições isotópicas de diferentes tipos de água subterrânea, incluindo a água termal de Caldas da Saúde (ponto CS). O domínio composicional relativo à água juvenil foi definido com base em dados de OHMOTO (1986). Diagrama adaptado de HOEFS (1997).

Embora os teores de $\delta^2\text{H}$ sejam também compatíveis com outras origens, nomeadamente a metamórfica, o valor negativo do $\delta^{18}\text{O}$ não encontra paralelismo com qualquer outro tipo de água subterrânea, onde os teores de $\delta^{18}\text{O}$ são invariavelmente positivos. Além disso, o afastamento em relação ao padrão VSMOW sugere que esta água mineral não terá afinidade direta à água do mar, já que os seus teores isotópicos mostram um empobrecimento em isótopos pesados, compatível com fenómenos de fraccionamento isotópico associados à origem e progressão das massas de ar húmidas sobre o continente. Por isso, os argumentos apresentados indicam que esta água sulfúrea é de origem exclusivamente meteórica, até porque eventuais fenómenos de mistura com águas de origem distinta conduziriam a uma composição isotópica, cuja projeção estaria mais ou menos afastada da recta meteórica global. Esta conclusão pode ser generalizada para muitas outras águas termais, como demonstraram LIMA e SILVA (2000) em estudo relativo a águas termais da região noroeste de Portugal continental.

3. Origem da mineralização

Enquanto águas subterrâneas meteóricas, as potenciais origens da mineralização das águas sulfúreas incluem: os aerossóis da precipitação, o CO_2 da atmosfera e do solo, a interação água-rocha, a solubilização de sais existentes nas interfaces dos grãos minerais e nas inclusões fluidas, a mistura com fluidos hidrotermais residuais ou com águas salinas que penetraram nos granitos durante os tempos paleozóicos quando os terrenos sobrejacentes estavam submersos (GASCOYNE, 2004).

Como se referiu oportunamente, as especificidades composicionais das águas sulfúreas estão particularmente relacionadas com o carbono inorgânico dissolvido e com a presença de espécies reduzidas de enxofre. É pois a estes dois aspectos que se dedica a discussão que se segue. Importa, no entanto, salientar que outras peculiaridades estão associadas a este tipo hidrogeoquímico, nomeadamente as concentrações inusitadas de flúor e, em alguns casos, de cloro, para além de teores anormalmente elevados de sílica. Ao nível vestigial, as águas sulfúreas apresentam também aspectos específicos, que também não serão discutidos neste trabalho.

3.1. Carbono inorgânico dissolvido

A origem do carbono inorgânico dissolvido (CID) nas águas sulfúreas não se encontra ainda totalmente esclarecida. O teor mediano na água termal de Caldas da Saúde (1,55 mmol/L) é significativamente superior ao valor mediano das águas subterrâneas não minerais da região (0,41 mmol/L), o que, segundo CALADO (2001), não poderia ser originado unicamente pelo CO₂ atmosférico e pelo CO₂ do solo. Para este autor, o carbono inorgânico total das águas sulfúreas resulta da mistura de CO₂ de origem endógena (magmática) e de origem exógena (atmosférica e biogénica).

Os isótopos de carbono constituem uma importante ferramenta na identificação das origens do carbono inorgânico dissolvido na água, em particular o ¹³C, devido ao contraste composicional entre os vários reservatórios de carbono (CLARK e FRITZ, 1997).

Como se observa na Figura 4, o teor de δ¹³C na atmosfera é de, aproximadamente, -7‰ VPDB. Na fotossíntese ocorre uma depleção de ¹³C, não só na difusão do CO₂ para os estomas, mas também durante a fixação do carbono, quando o CO₂ é convertido em matéria orgânica (CH₂O). Esta depleção depende do ciclo fotossintético adoptado pelas plantas e varia entre 5‰ e 25‰. A maioria das plantas converte o CO₂ atmosférico em matéria orgânica seguindo um mecanismo conhecido por ciclo de Calvin, ou ciclo C₃. Estas plantas apresentam uma composição em δ¹³C que varia entre -24‰ e -30‰, com um valor médio de -27‰ VPDB (Figura 4). Algumas plantas fixam o dióxido de carbono atmosférico através de um mecanismo designado de ciclo de Hatch-Slack, ou ciclo C₄, que promove um menor fraccionamento isotópico, conduzindo a teores médios de δ¹³C de -12,5‰ VPDB (Figura 4). Há ainda a considerar as plantas que alternam entre os ciclos C₃ e C₄, seguindo uma via designada de metabolismo ácido das Crassuláceas (Crassulacean Acid Metabolism - CAM). Estas plantas apresentam composições isotópicas intermédias entre as plantas C₃ e as plantas C₄ (Figura 4).

Quando as plantas morrem, entram em decomposição, sendo a matéria orgânica convertida novamente em CO₂, que passa a fazer

parte da atmosfera do solo. Este CO_2 do solo apresenta, portanto, uma composição isotópica semelhante à das próprias plantas (Figura 4). Quando as águas meteóricas se infiltram dissolvem o dióxido de carbono do solo retendo, assim, a assinatura isotópica do ambiente de infiltração, que pode ser utilizada para a identificação da origem do CID nas águas subterrâneas.

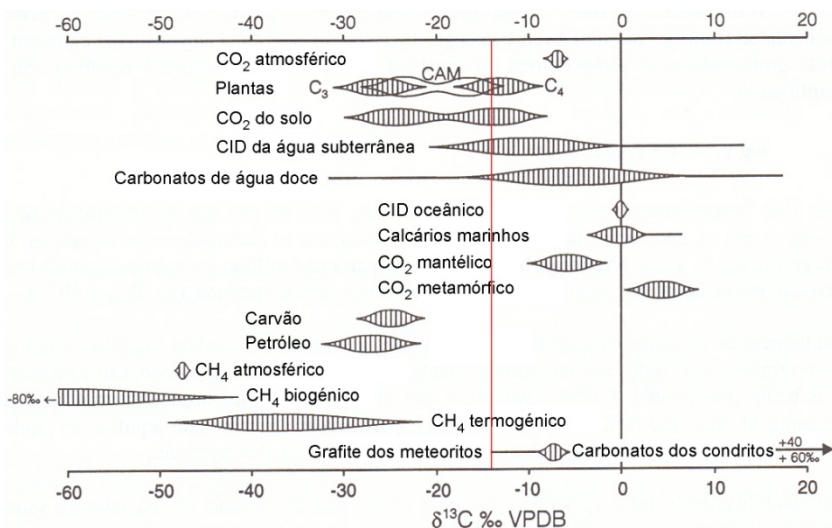


Figura 4 - Composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de vários compostos naturais de carbono. A linha vertical representa a composição isotópica da água sulfúrea de Caldas da Saúde (-13,94 ‰ VPDB). Adaptado de CLARK e FRITZ (1997).

A composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) da água sulfúrea de Caldas da Saúde (-13,94 ‰ VPDB) cai no domínio correspondente ao CO_2 do solo proveniente da decomposição de plantas C_4 (Figura 4), o que poderia indicar que o CID da água mineral teria origem biogénica, de acordo com o metabolismo daquele tipo de plantas. Porém, esta hipótese não parece razoável, já que estas plantas têm pouca expressão em climas temperados, representando menos de 5% das espécies florais (CLARK e FRITZ, 1997). Nestes ambientes dominam as plantas C_3 , que se mostram empobrecidas em isótopo pesado (-27 ‰ VPDB) e, por isso,

aparentemente incompatíveis com a assinatura isotópica da água mineral natural (-13,94‰ VPDB). Contudo, a distribuição das espécies de CID na água depende do pH, ocorrendo fracionamento isotópico na interconversão das diferentes espécies aquosas e, principalmente, entre estas e o CO₂ do solo (Figura 5).

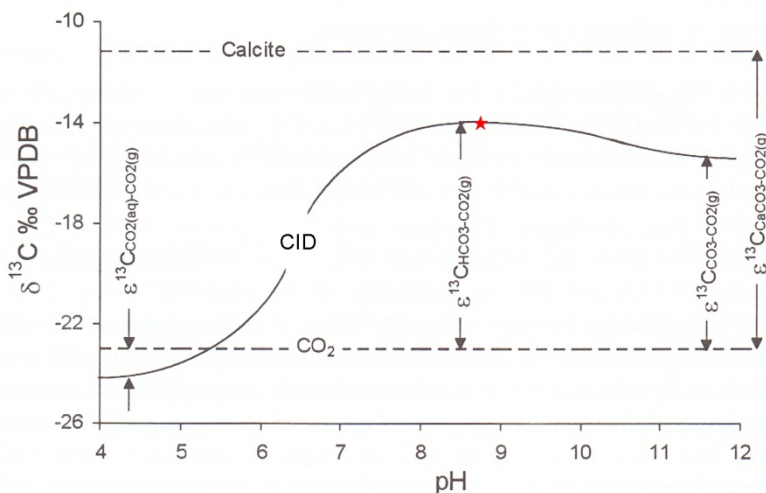


Figura 5 - Variação da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) do carbono inorgânico dissolvido (CID) em equilíbrio com o CO₂ do solo a 25 °C ($\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰ VPDB}$). Assinala-se a posição da água sulfúrea de Caldas da Saúde, em função do pH e da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$). Adaptado de CLARK e FRITZ (1997).

Assim, considerando um teor de -23‰ de $\delta^{13}\text{C}$ no CO₂ do solo (por não ser exclusivamente de origem biogênica a partir de plantas C₃), verifica-se que a composição isotópica da água sulfúrea (-13,94‰ VPDB) está em equilíbrio com o CO₂ do solo, para o valor de pH medido na emergência (8,74), sugerindo que o carbono inorgânico da água tem essencialmente origem na dissolução do CO₂ presente no solo. No entanto, esta inferência só é válida se se admitir que a água atingiu o valor final do pH (8,74) durante o processo de infiltração, ou seja, enquanto permaneceu em contacto com o CO₂ do solo, onde

atingiu o equilíbrio. Ora, tal assunção poderá não ser razoável, já que, em terrenos graníticos, o CID e o aumento do pH estão essencialmente relacionados com a alteração dos aluminossilicatos, como as plagioclases. Nestas condições, a única modificação do sistema carbonatado decorre do aumento do pH e, conseqüentemente, da deslocação do equilíbrio da distribuição das espécies no sentido do aumento do bicarbonato e do carbonato. Desta forma, o equilíbrio com o CO₂ do solo será atingido se as reações ocorrerem em sistema aberto, com fornecimento contínuo de CO₂. Portanto, a hipótese da origem biogénica do CID na água mineral sulfúrea pressupõe a existência de uma fonte contínua de CO₂ com uma composição isotópica de, aproximadamente, -23‰ VPDB.

Considerando a hipótese alternativa sugerida por Calado (2001) da origem mista (biogénica e magmática) do CID na água mineral, e adoptando para o CO₂ endógeno profundo (mantélico) um $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$, a proporção de CID profundo presente na água mineral em estudo é de cerca de 50%. A fracção remanescente (50%) corresponderia a CO₂ essencialmente biogénico.

3.2. Enxofre

Um dos temas mais estudados e controversos no domínio das águas sulfúreas tem a ver com a presença de formas reduzidas de enxofre e a sua origem. Nestas águas o enxofre surge essencialmente em dois estados de oxidação distintos (S²⁻ e S⁶⁺), a que correspondem fundamentalmente duas espécies químicas diferentes, o hidrogenossulfureto (HS⁻) e o sulfato (SO₄²⁻). Na primeira destas espécies (HS⁻) o enxofre está no seu estado mais reduzido, o que não é frequente em águas de maciços graníticos. No mesmo estado reduzido encontra-se o enxofre no gás sulfídrico (H₂S), sendo o equilíbrio entre as duas espécies determinado pelo pH das soluções (Figura 1). Para os valores de pH da água sulfúrea em estudo (8,74), a espécie iónica (HS⁻) domina em relação à espécie gasosa (H₂S). No entanto, esta está também presente (embora em muito baixas concentrações), como facilmente se reconhece a partir do seu odor característico.

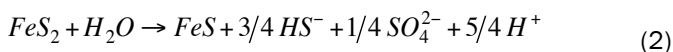
Sobre a origem do enxofre reduzido nas águas sulfúreas, CALADO (2001) apresenta as seguintes quatro hipóteses:

1. Redução de sulfatos;
2. Dissolução de sulfuretos;
3. Fusão de pirite em profundidade;
4. Ascensão de gás sulfídrico a partir do manto.

De acordo com as duas primeiras hipóteses, o enxofre reduzido estará relacionado com o processo de interação água-rocha. As restantes duas hipóteses apelam à fusão de rocha e, portanto, à presença de magma.

De acordo com CALADO (2001), a redução de sulfatos, quer ocorra a partir da oxidação da matéria orgânica, quer por mediação microbiana, não parece constituir a hipótese mais plausível para a existência de enxofre reduzido nas águas sulfúreas, como a de Caldas da Saúde. Com efeito, considerando que o circuito hidromineral está circunscrito ao maciço granítico, a inexistência de matéria orgânica em profundidade inviabilizaria tal processo. Além disso, atendendo à temperatura da água em profundidade (provavelmente superior a 100 °C) e à pressão, não parecem estar reunidas as condições para o desenvolvimento dos microrganismos capazes de reduzir o enxofre (Calado, 2001). No entanto, esta questão necessita de ser melhor estudada, até porque têm sido identificadas espécies microbianas termófilas em nascentes termais, nomeadamente bactérias dos géneros *Thermodesulfobacterium*, *Thermodesulfovibrio* e *Thermodesulfo-bium* e arqueobactérias dos géneros *Archaeoglobus* e *Caldivirga* (KONHAUSER, 2007).

A dissolução da pirite pode ser escrita através da seguinte equação (BOULEGUE, 1982):



De acordo com esta equação, o hidrogenossulfureto (HS⁻) poderia ter origem na dissolução de sulfuretos, como a pirite. Contudo, na opinião de CALADO (2001), esta hipótese é pouco provável, já que, para justificar os teores de HS⁻ de algumas águas sulfúreas seriam necessárias quantidades de pirite incompatíveis com a sua abundância nas rochas graníticas.

Alternativamente, aquele autor considera mais viáveis as hipóteses de origem profunda do enxofre, quer através da fusão de pirite, quer pela ascensão de gás sulfídrico proveniente do manto.

Mais uma vez, o recurso às técnicas isotópicas poderá contribuir para esclarecer a questão da origem do enxofre reduzido na água sulfúrea em estudo. O enxofre tem quatro isótopos estáveis (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S e ^{36}S), com abundâncias relativas de 95,02%, 0,75%, 4,21% e 0,02%, respectivamente (EMSLEY, 1998). Na Figura 6 apresenta-se a composição isotópica de algumas rochas e da água do mar. Os teores são expressos em relação ao padrão CDT (Cañon Diablo Troilite). As diferentes rochas consideradas apresentam grande variabilidade isotópica, à exceção dos basaltos, cujos teores caem numa gama mais restrita, variando sensivelmente entre 0 e 5‰ CDT. A água do mar possui atualmente um teor isotópico de 21‰ CDT (Figura 6). As variações isotópicas do enxofre são devidas a dois mecanismos de fraccionamento. O mais importante é o efeito cinético relacionado com a redução bacteriana de sulfatos. O segundo mecanismo prende-se com as reações de troca entre sulfatos e sulfuretos (HOEFS, 1997).

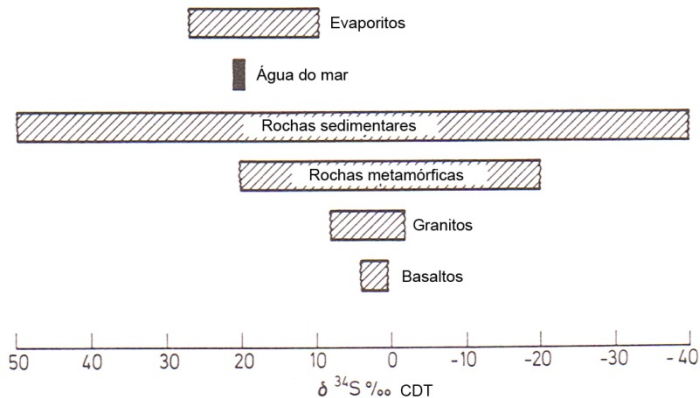
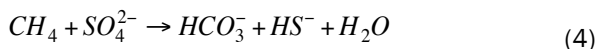
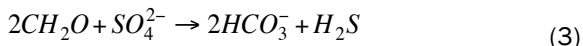


Figura 6 - Teores de $\delta^{34}\text{S}$ em diferentes tipos de rochas e na água do mar. Adaptado de HOEFS (1997).

Como se viu anteriormente, são diversos os géneros de bactérias capazes de obterem a sua energia por via anaeróbia, oxidando matéria orgânica através da redução de sulfatos. Este processo pode esquematizar-se pelas seguintes reações (CLARK e FRITZ, 1997):



Na primeira reação (3) seria produzido o gás sulfídrico que, em função do pH, seria transformado em hidrogenossulfureto. Além disso, seria também produzido bicarbonato. A segunda reação (4) explicaria a formação direta de hidrogenossulfureto a partir da oxidação do metano, ou seja, carbono no seu estado mais reduzido. Também nesta reação seria produzido bicarbonato.

Nestas reações, o fraccionamento isotópico ocorre devido à maior facilidade de quebra da ligação $^{32}\text{S-O}$, relativamente à ligação $^{34}\text{S-O}$ (CLARK e FRITZ, 1997). Como resultado, o sulfato remanescente vai ficando enriquecido em isótopo pesado, enquanto o sulfureto produzido (H_2S ou HS^-) estaria empobrecido em ^{34}S .

O fraccionamento isotópico associado ao processo antes descrito apresenta algumas diferenças, em função das reações ocorrerem em sistema aberto ou em sistema fechado. No primeiro caso, o sulfureto produzido é extremamente empobrecido em isótopo pesado mas o teor isotópico do sulfato permanece praticamente inalterado, devido ao aporte contínuo de sulfato. Num sistema fechado, o sulfato remanescente vai ficando enriquecido em isótopo pesado. Na Figura 7 ilustra-se o fraccionamento isotópico do enxofre durante a redução microbiana de sulfatos em sistema fechado. Para o efeito foi considerado um factor de fraccionamento de 1,025 e um teor inicial de $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato de 10‰ CDT (HOEFS, 1997). Como se observa, à medida que a fracção remanescente de sulfato diminui, o teor isotópico do sulfureto aproxima-se assintoticamente da composição inicial do sulfato.

Na água sulfúrea de Caldas da Saúde, o teor de $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato é de 22,6‰ CDT, verificando-se um forte empobrecimento em isótopo pesado no sulfureto da mesma água, cujo teor é de -3,0‰ CDT. Considerando o teor isotópico dos sulfatos e aplicando o modelo de fraccionamento expresso na Figura 7, obtém-se um teor isotópico no sulfureto muito semelhante ao valor determinado experimentalmente. Estes dados são compatíveis com a hipótese da proveniência do hidrogenossulfureto a partir da redução de sulfatos.

Ao contrário do processo bacteriano, a redução termoquímica de sulfatos não implica um fraccionamento isotópico significativo entre o sulfato e o sulfureto (HOEFS, 1997), sendo, por isso, de excluir esta hipótese na água mineral em estudo.

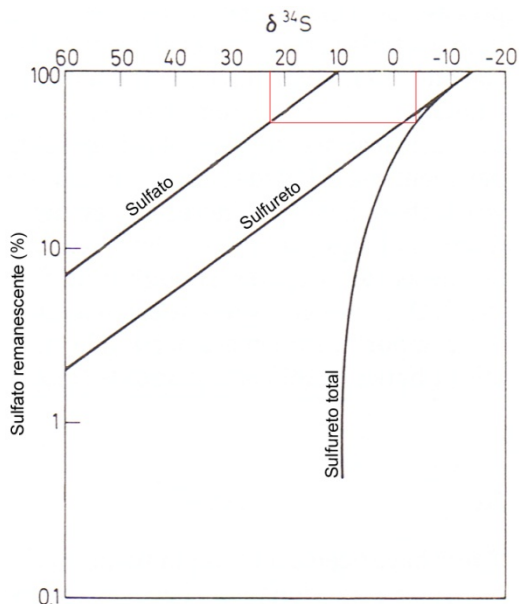


Figura 7 - Fraccionamento isotópico do enxofre durante a redução de sulfatos em sistema fechado, assumindo um factor de fraccionamento de 1,025 e uma composição isotópica inicial do sulfato de 10‰. Assinala-se a composição isotópica do sulfato e do sulfureto da água sulfúrea de Caldas da Saúde. Adaptado de HOEFS (1997).

A hipótese da origem mantélica do hidrogenossulfureto não parece encontrar, ao nível isotópico, argumentos de sustentação. Com efeito, a composição isotópica do sulfureto da água em estudo (-3,0‰ CDT) mostra um empobrecimento em relação à composição do enxofre magmático, que se aproxima do padrão, ou seja, apresenta um teor de aproximadamente 0‰ CDT (CLARK e FRITZ, 1997). No entanto, CALADO (2001) sugere que o empobrecimento da espécie hidrogenossulfureto (HS⁻) em relação ao gás magmático (H₂S) poderia resultar do fraccionamento isotópico associado à dissociação da espécie gasosa, embora considere que o factor de fraccionamento não justificaria aquelas diferenças. Desta forma, aquele autor admite, como explicação mais provável, o fraccionamento decorrente da precipitação de pirite, que mobilizaria preferencialmente o isótopo pesado, conduzindo ao enriquecimento em isótopo leve do sulfureto em solução.

Em relação ao sulfato, poder-se-ia considerar que a sua origem estivesse relacionada com a oxidação do sulfureto, como aliás sugere CALADO (2001), mas, como salienta este autor, não é fácil identificar o agente oxidante. Além disso, o fraccionamento isotópico relacionado com a oxidação de sulfureto é consideravelmente inferior ao da redução de sulfato. Em condições aeróbias, o sulfato resultante fica empobrecido em isótopo pesado relativamente ao sulfureto. Pelo contrário, a oxidação anaeróbia do sulfureto pode enriquecer o sulfato, mas o factor de enriquecimento é baixo (CLARK e FRITZ, 1997). Como tal, independentemente da via seguida, a oxidação de sulfuretos não explicaria o teor isotópico do sulfato ($\delta^{34}\text{S} = 22,6\text{‰ CDT}$) na água sulfúrea, quando comparado com o seu teor do sulfureto ($\delta^{34}\text{S} = -3,0\text{‰ CDT}$).

Como se depreende do exposto, é extremamente complexa a questão relacionada com a origem do enxofre reduzido na água. Mesmo que os dados isotópicos sejam compatíveis com a redução de sulfatos, fica por esclarecer a proveniência destes, já que os teores são substancialmente superiores às concentrações normais das águas regionais, não obstante uma destas águas apresentar um teor de enxofre total (2,10 mmol/L) superior ao da água sulfúrea (1,017 mmol/L). Há, por isso, a considerar ainda a possibilidade de mistura com águas salinas que penetraram nos granitos em tempos

paleozóicos ou de intrusão recente, facilitada por fracturas transversais à costa, nomeadamente as de orientação ENE-WSW, que condicionam o traçado dos principais cursos de água regionais. A proximidade ao oceano Atlântico e as assinaturas isotópicas do sulfato e do cloro da água mineral natural apoiam esta hipótese, que explicaria também os teores elevados de outros elementos, como o cloro e o sódio.

4. Conclusões

As águas sulfúreas constituem o tipo hidrogeoquímico dominante no contexto dos recursos hidrominerais de Portugal continental, definindo uma província hidrogeoquímica circunscrita, em termos gerais, à Zona Centro Ibérica.

Entre as características deste grupo, o destaque vai para a presença de espécies químicas de enxofre, em que o elemento ocorre em estados de oxidação muito baixos, o que não é frequente na maioria das águas naturais. Uma outra característica, ainda que menos invulgar, é a concentração elevada de carbono inorgânico dissolvido, dada a composição químico-mineralógica do substrato geológico (essencialmente granítico).

A discussão efectuada em torno da origem das águas sulfúreas vai no sentido de considerar o fluido de origem exclusivamente meteórica. A mineralização específica destas águas parece estar relacionada com os processos normalmente envolvidos na mineralização das águas subterrâneas, destacando-se a dissolução de CO₂ biogénico e a interação água-rocha. Outros mecanismos, também frequentes em certos ambientes hidrogeoquímicos, poderão ser responsáveis pela presença das espécies reduzidas de enxofre, típicas das águas sulfúreas. A redução de sulfatos encontra fundamentação isotópica, embora a sua fonte não esteja identificada.

Não obstante, as ilações antes aduzidas não são inequívocas, permanecendo por esclarecer alguns pressupostos subjacentes às interpretações efectuadas. As técnicas isotópicas mostraram-se ferramentas úteis no âmbito do estudo, mas a sua eficácia implica uma integração num contexto metodológico mais abrangente.

Referências

- BOULEGUE, J. (1982) – Chimie et Origine du Soufre Dans les Eaux Thermominérales des Pyrénées-Orientales. *Presse Thermale et Climatique*, vol. 179, 2: 87-92.
- CALADO, C. (2001) – *A Ocorrência de Água Sulfúrea Alcalina no Maciço Hespérico: Quadro Hidrogeológico e Quimiogénese*. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 462 p.
- CALADO, C. (1992) – *Carta de Nascentes Minerais*. Atlas do Ambiente. Direcção-Geral dos Recursos Naturais, Lisboa.
- CALADO, C. (1995) – *Carta de Nascentes Minerais: Notícia Explicativa*. Atlas do Ambiente. Direcção-Geral do Ambiente, Lisboa, 37 p.
- CLARK, I.; FRITZ, P. (1997) – *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York, 328 p.
- COPLIN, T. B.; HERCZEG, A.; BARNES, C. (2001) – Isotope Engineering- Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems. In: *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (P. Cook and A. L. Herczeg, Ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 79-110.
- CRAIG, H. (1961) – Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, 133: 1702-1703.
- EMSLEY, J. (1998) – *The Elements*. 3rd Ed., Oxford University Press, 292 p.
- HOEFS, J. (1997) – *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 201 p.
- KONHAUSER, K. (2007) – *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Publishing, 425 p.
- LANGMUIR, D. (1997) – *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 600 p.
- LIMA, A. S. (2010) – *Composição e Origem das Águas Minerais Naturais: Exemplo de Caldas da Saúde*. Almedina, Coimbra, 246 p.
- LIMA, A. S.; SILVA, M. O. (2000) – Utilização de Isótopos Ambientais na Estimativa das Áreas de Recarga em Regiões Graníticas (Minho-NW de Portugal). In : *Las Águas Subterráneas en el Noroeste de la Península Ibérica* (J. Samper,

- T. Leitão, L. Fernández, L. Ribeiro, Eds.), Instituto Geológico y Minero de España, 387-394.
- LUCAS, L. L.; UNTERWEGER, M. P. (2000) – Comprehensive Review and Critical of the Half-Life of Tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105(4): 541-549.
- MAZOR, E. (1991) – *Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*. Halsted Press, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 274 p.
- OHMOTO, H. (1986) – Stable Isotope Geochemistry of Ore Deposits. *Reviews in Mineralogy*, 16: 491-559.