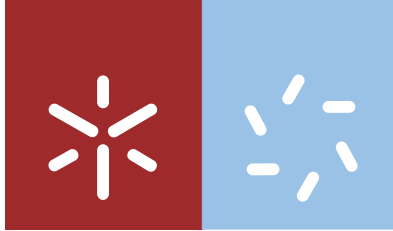


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sónia Cristina Bastos Fernandes

**Ocorrências hidrominerais sulfúreas do
nordeste transmontano:
Variabilidade espacial e evolução geoquímica**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Sónia Cristina Bastos Fernandes

**Ocorrências hidrominerais sulfúreas do
nordeste transmontano:
Variabilidade espacial e evolução geoquímica**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Ordenamento e Valorização
de Recursos Geológicos

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Alberto Lima
e do
Professor Doutor Luís Fernandes

abril de 2015

DECLARAÇÃO

Nome: Sónia Cristina Bastos Fernandes

Endereço eletrónico: soniaf91991@gmail.com

Título da dissertação: Ocorrências hidrominerais sulfúreas do nordeste transmontano:
Variabilidade espacial e evolução geoquímica

Orientadores: Professor Doutor Alberto Lima e Professor Doutor Luís Fernandes

Ano de Conclusão: 2015

Designação do Mestrado: Mestrado em Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE A DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 30 de Abril de 2015

Assinatura: _____

“De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos
antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...”
Fernando Sabino, 1956
In: *O encontro marcado*

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho apenas foi possível graças a algumas pessoas que pelo apoio, incentivo e esclarecimento de dúvidas conseguiram que me mantivessem no rumo certo para a finalização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Alberto Lima agradeço todo o conhecimento transmitido ao longo do meu percurso académico, a inspiração para evoluir ao nível da hidrogeologia e pela pronta disponibilidade em aceitar orientar-me neste trabalho.

Ao Professor Leal pela preocupação no desenvolvimento do trabalho, pelo conselho de não parar de trabalhar e pelas palavras de confiança de que tudo se acabaria por resolver.

Ao Professor Doutor Luís Fernandes, uma das pessoas a quem mais agradeço, pela disponibilidade em continuar a orientação deste trabalho, pelas dúvidas esclarecidas e pelas sugestões feitas ao longo dos vários capítulos.

À Professora Doutora Maria do Rosário pela pronta disponibilidade em fornecer dados de composição química.

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo durante esta longa etapa e à Joana pela companhia de todos os dias na Biblioteca da Universidade do Minho, pelas sugestões e discussões de alguns aspetos deste trabalho.

À minha família pela paciência, apoio e incentivo, principalmente nas etapas finais deste trabalho.

Ao meu querido Luís por tudo, pois não haveriam páginas suficientes para descrever toda a ajuda.

RESUMO

Ocorrências hidrominerais sulfúreas do nordeste transmontano:

Variabilidade espacial e evolução geoquímica

O presente trabalho constitui um estudo hidrogeológico na região de Trás-os-Montes e Alto Douro, em que se pretende compreender a presença de águas sulfúreas num contexto geológico específico e complexo através da identificação e caracterização dos processos mineralizadores e da evolução geoquímica dos fluidos. Assim, o objetivo geral deste trabalho é estabelecer modelos conceptuais dos sistemas hidrominerais sulfúreos do nordeste transmontano.

Este estudo inclui cinco das nove ocorrências hidrominerais sulfúreas desta região, sendo estas Alfaião, Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira. Neste sentido, foram recolhidas amostras de águas destas ocorrências, assim como, de águas não minerais da envolvente de cada uma. Como facilmente se compreende, as águas em estudo inserem-se em diferentes litologias devido à complexidade geológica característica desta região.

O estudo da componente maioritária e vestigiária das águas em estudo permitiu inferir que a interação água-rocha é um dos processos mineralizadores destas águas. Acresce ainda que, na análise temporal de alguns parâmetros globais e elementos das águas minerais não se verificaram diferenças muito significativas ao longo do tempo, pelo que as existentes podem ser explicadas por processos de interação água-rocha e/ou de ligeira alteração da composição química das águas. Esta ligeira alteração da composição química permite inferir que estas águas podem ainda não ter atingido a estabilidade composicional.

Por outro lado, o estudo isotópico das águas minerais permitiu inferir a proveniência das moléculas de água, a altitude da área de recarga, a temperatura do reservatório e a profundidade do fluido, aspetos importantes para estabelecer o modelo conceptual das ocorrências hidrominerais sulfúreas em estudo. Assim, as águas minerais em estudo têm uma origem meteórica, pelo que a área de recarga de Santa Cruz está a uma altitude de 1400 m (Serra da Coroa) e Alfaião, Terronha e Angueira devem ter a mesma área de recarga a cerca de 1300 m (Serra da Nogueira). Tal sugere que estas ocorrências possam partilhar o mesmo reservatório.

Em suma, as águas em estudo apresentam algumas semelhanças ao nível da composição química, apesar de composicionalmente distintas. Salienta-se ainda que, em alguns casos parece existir uma evolução hidrogeoquímica que está relacionada com diferentes graus de mistura entre fluidos profundos e águas superficiais ou subterrâneas de circulação local.

De acordo com o presente trabalho é ainda importante referir que um estudo pormenorizado destas ocorrências tanto ao nível da componente maioritária e vestigiária como ao nível isotópico poderá ajudar a compreender e esclarecer alguns aspetos.

ABSTRACT

Sulfuric hydromineral occurrences of the northeast of Trás-os-Montes: spatial variability and geochemical evolution

The present work constitutes a hydrogeological study in the Trás-os-Montes and Alto Douro region, which aims to understand the presence of sulfuric waters in a complex and specific geological context through the identification and characterization of mineralizing processes and geochemical evolution of fluids. Thus, the aim of this study is to establish conceptual models of sulfuric hydromineral systems of the northeast of Trás-os-Montes.

This study includes five of the nine sulfuric hydromineral occurrences of this region, which are Alfaião, Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha and Angueira. In this regard, were collected water samples of this occurrences, as well as non-mineral waters of the involvement of each. As understood, the waters under study fall into different lithologies due to geological complexity characteristic of this region.

The study of the elements of majority and vestigial components from the studying waters has also shown that the water-rock interaction is one of the mineralizing processes of these waters. Moreover on the temporal analysis of some global parameters and elements of the mineral waters shows an insignificant difference over time. So that, the slight difference can be explained by water-rock interaction and/or slight modification of the chemical composition of water. This slight change in the chemical composition allows to infer that these waters may not have reached yet the compositional stability.

In the other hand, the study of isotopic mineral waters allowed to infer the origin of the water molecules, the altitude of the recharge area, the temperature and the depth of the reservoir fluid, which are important aspects to establish the conceptual model of sulfuric hydromineral occurrences in study. Thus, mineral water under study have a meteoric rise, so that the recharge area of Santa Cruz is at an altitude of 1400 m (*Serra da Coroa*) and Alfaião, Terronha and Angueira must have the same recharge area about 1300 m of altitude (*Serra da Nogueira*). This suggests that these occurrences can share the same reservoir.

In short, the water under study have some similarities in chemical composition, although their compositionally different. Note also that in some cases there appears to be a hydrogeochemical evolution that is related to different mixing degrees between deep fluids and superficial water or local groundwater.

According to this study is still important to note that a detailed study of elements of the majority and vestigial components on these occurrences as well as the isotopic characterization may help too understand and clarify some aspects.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
ÍNDICE	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
ÍNDICE DE QUADROS.....	XXIII
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E GEOMORFOLÓGICO REGIONAL.....	7
Geomorfologia.....	10
Tectónica	16
Geologia.....	18
Maciço de Bragança.....	26
Maciço de Morais.....	28
Enquadramento geológico e geomorfológico local	30
Ocorrência de Alfaião	30
Ocorrência de Santa Cruz.....	35
Ocorrência de Castro de Avelãs	40
Ocorrência de Terronha.....	45
Ocorrência de Angueira	50
Conclusões	56
III. CLIMATOLOGIA.....	59
Precipitação	63
Precipitação interanual	65
Precipitação Média Anual	83
Média Aritmética	83
Método de Thiessen	83
Método das Isoietas	85
Precipitação intra-anual	87
Temperatura	91
Temperatura interanual	92
Temperatura intra-anual	93
Classificação do clima	94
Evapotranspiração.....	96
Evapotranspiração potencial	98
Evapotranspiração Efetiva	100
Balanço Hidrológico	100
Método de Thornthwaite e Mather	101
Fórmulas Empíricas	106
Fórmula de Turc	106
Fórmula de Coutagne.....	106

IV. HIDROGEOQUÍMICA.....	109
Verificação da precisão analítica	113
Parâmetros globais	117
Temperatura	119
pH	124
Eh.....	126
Alcalinidade	128
Dureza	130
Sílica.....	133
Carbono Inorgânico Total	135
Sulfuração Total e Enxofre Total	137
Resíduo Seco e Total de Sólidos Dissolvidos	141
Componente Maioritária	144
Fluoreto	146
Cloreto.....	148
Hidrogenocarbonato e carbonato.....	151
Hidrogenossulfureto e sulfato	152
Silicato.....	153
Nitrato e nitrito	154
Lítio	159
Sódio	161
Potássio.....	163
Magnésio	166
Cálcio	169
Amônio.....	172
Relações entre os constituintes da componente maioritária.....	173
Fácies hidroquímica	180
Componente Vestigiária.....	184
Boro	186
Alumínio	188
Manganês.....	192
Rubídio	195
Estrôncio	197
Césio	199
Bário.....	201
Modelação hidrogeoquímica	203
Especiação química	204
Interação água-rocha.....	227
Índice de Saturação	228
Razões hidrogeoquímicas em relação à água do mar.....	233
Índices Hidrogeoquímicos	234
Índice rMg/rCa	235

Índice rK/rNa	236
Índice rNa/rCa e rNa/r(Ca+Mg)	236
Índice rCl/rHCO ₃	237
Índice rSO ₄ /rCl	237
Análise temporal do quimismo das águas minerais	238
Parâmetros globais	238
Componente Maioritária	242
Componente Vestigiária.....	247
V. ORIGEM DAS ÁGUAS.....	257
Proveniência das moléculas de água	262
Área de recarga.....	272
Temperatura do Reservatório.....	275
Profundidade dos fluidos hidrominerais	284
Origens da mineralização	286
Modelo Conceptual	292
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	297

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1. Enquadramento da área em estudo e composição litológica do distrito de Bragança. Esboço da composição litológica elaborado em ArcGis com recurso aos metadados da Agência Portuguesa do Ambiente (Atlas do Ambiente).	9
Figura II.2. Representação esquemática das unidades morfoestruturais da Península Ibérica. 1 – Bacias Cenozoicas; 2 – Cadeias Meso-Cenozoicas moderadamente enrugadas; 3 – Cadeias alpinas; 4 – Soco Varisco; 5 – Principais falhas e cavalgamentos alpinos. Retirado de Meireles (2011).	11
Figura II.3. Representação esquemática que demonstra a divisão da Meseta Ibérica e do Maciço Antigo pela Cordilheira Central e, respetivas, diferenças espaciais. Retirado de Lotze (1945). ..	12
Figura II.4. Esboço morfotectónico do Norte de Portugal de Ferreira (1991). Retirado de Ferreira (2004).	13
Figura II.5. Esboço geomorfológico de Trás-os-Montes Oriental. Retirado de Ribeiro <i>et al.</i> (1987).	14
Figura II.6. Esboço hipsométrico da região de Trás-os-Montes e Alto Douro elaborado no <i>software</i> ArcGis com recurso aos metadados da Agência Portuguesa do Ambiente (Atlas do Ambiente)..	15
Figura II.7. Enquadramento geológico da área em estudo e ocorrências hidrominerais em estudo. Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	19
Figura II.8. Zonografia de Lotze (1945) do Varisco Ibérico. Retirado de Meireles (2011).	20
Figura II.9. Zonografia Julivert <i>et al.</i> (1972) do Varisco Ibérico. Retirado de Meireles (2011). ..	21
Figura II.10. Representação esquemática da Zona Galiza-Trás-os-Montes proposta por Farias <i>et al.</i> (1987). Retirado de Meireles (2011).	22
Figura II.11. Representação geral do quadro geológico da região NW do Maciço Ibérico, com discriminação dos Maciços Polimetamórficos de Bragança e Morais, assim como, das ocorrências hidrominerais sulfúreas em estudo. Retirado de Ribeiro <i>et al.</i> (2013).	24
Figura II.12. Complexos Alóctones da Zona Galiza-Trás-os-Montes no NW Peninsular e MTMT (Main Trás-os-Montes Thrust - superfície de carreamento inferior do Complexo Parautóctone). Retirado de Ribeiro (2013b).	25
Figura II.13. Representação esquemática simplificada da geologia do Maciço de Bragança, em que estão projetadas algumas das ocorrências hidrominerais sulfúreas em estudo. Retirado Meireles (2011).	26
Figura II.14. Representação esquemática simplificada da geologia do Maciço de Morais. Retirado de Ribeiro <i>et al.</i> (2013).	28
Figura II.15. Coluna litostratigráfica geral do Complexo Parautóctone e das Unidades Alóctones do Maciço de Morais. Retirado de Ribeiro <i>et al.</i> (2013).	29
Figura II.16. Localização da ocorrência hidromineral de Alfaião (circulo azul). Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base na folha 38 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	30
Figura II.17. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Alfaião e projeção dos locais estudados em campo (1, 2 e 3). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 38 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	32

Figura II.18. Fotografias dos afloramentos no local 1 (a) e no local 2 (b) e, respetivas famílias de diáclases.	33
Figura II.19. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Xisto meteorizado do local 1; b – Xisto do local 2.	33
Figura II.20. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envolvência da ocorrência de Alfaião. Este diagrama foi efetuado com recurso ao <i>software</i> Dips.	34
Figura II.21. Localização da ocorrência hidromineral de Santa Cruz (círculo azul). Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base na folha 24 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	35
Figura II.22. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Santa Cruz (círculo azul) e projeção dos locais estudados (4 a 10). Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base na folha 3-D da Carta Geológica de Portugal à Escala 1/50 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	37
Figura II.23. Fotografias dos afloramentos nos locais 4 (a), 5 (b), 7 (c), 8 (d), 9 (e) e 10 (f) e, respetivas famílias de diáclases.	38
Figura II.24. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Anfíbolito do local 4; b – Xisto meteorizado do local 9.	38
Figura II.25. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envolvência da ocorrência de Santa Cruz. Este diagrama foi efetuado com recurso ao <i>software</i> Dips.	39
Figura II.26. Localização da ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs (círculo azul). Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base na folha 37 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	40
Figura II.27. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs e projeção dos locais estudados em campo (11 a 15). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 37 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	42
Figura II.28. Fotografias dos afloramentos nos locais 11 (a), 12 (b), 13 (c), 14 (d) e 15 (e) e, respetivas famílias de diáclases.	43
Figura II.29. Fotografias da amostra recolhida em campo no local 11 (anfíbolito).	43
Figura II.30. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envolvência da ocorrência de Castro de Avelãs. Este diagrama foi efetuado com recurso ao <i>software</i> Dips.	44
Figura II.31. Localização da ocorrência hidromineral de Terronha (círculo azul). Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	45
Figura II.32. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Terronha e projeção dos locais estudados em campo (16 a 23). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	47

Figura II.33. Fotografias dos afloramentos nos locais 16 (a), 17 (b), 18 (c), 20 (d), 21 (e), 22 (f) e 23 (g) e, respetivas famílias de diáclases.	48
Figura II.34. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Granito do local 16; b – Filito do local 18;	48
Figura II.35. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envolvência da ocorrência de Terronha. Este diagrama foi efetuado com recurso ao <i>software</i> Dips.	49
Figura II.36. Localização da ocorrência hidromineral de Angueira (círculo azul). Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	50
Figura II.37. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Angueira e projeção dos locais estudados em campo (24 a 29). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no <i>software</i> Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.	52
Figura II.38. Fotografias dos afloramentos nos locais 24 (a), 25 (b), 26 (c), 27 (d), 28 (e) e 29 (f) e, respetivas famílias de diáclases.	53
Figura II.39. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Xisto do local 24; b – Quartzito do local 26; c – Xisto meteorizado do local 27;	54
Figura II.40. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envolvência da ocorrência de Angueira. Este diagrama foi efetuado com recurso ao <i>software</i> Dips.	55
Figura II.41. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades nas ocorrências hidrominerais em estudo. Este diagrama foi efetuado com recurso ao <i>software</i> Dips	57
Figura III.1. Imagem de satélite com a localização das estações meteorológicas escolhidas (círculo a preto) e das ocorrências em estudo (círculo a azul). Referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares Métricas), WGS84.	65
Figura III.2. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Moimenta da Raia) e a série incompleta (Argozelo). Os valores de precipitação estão em mm.	72
Figura III.3. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Izeda) e a série incompleta (Avelanoso). Os valores de precipitação estão em mm	72
Figura III.4. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Izeda) e a série incompleta (Deilão). Os valores de precipitação estão em mm	72
Figura III.5. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Izeda) e a série incompleta (Malhadas). Os valores de precipitação estão em mm	72
Figura III.6. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Moimenta da Raia) e a série incompleta (Pombares). Os valores de precipitação estão em mm.	72
Figura III.7. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Moimenta da Raia) e a série incompleta (Samil). Os valores de precipitação estão em mm.	72

Figura III.8. Gráficos de dispersão de dupla acumulação que demonstra a consistência dos dados pluviométricos das estações em estudo. Os valores estão em mm.	76
Figura III.9. Gráfico de dispersão de dupla acumulação que demonstra o erro sistemático, assim como, as respetivas equações e coeficiente de correlação. Os valores estão em mm.	77
Figura III.10. Gráficos de dispersão de dupla acumulação que demonstra a correção do erro sistemático e, conseqüentemente, a consistência dos dados pluviométricos na estação de Campo de Vóboras. Os valores estão em mm.	77
Figura III.11. Gráficos que ilustram a variação da precipitação anual, de Outubro de 1969 a Setembro de 2000, para as estações em estudo. A média e os valores que correspondem a 60% e 75% da média estão também representados.	80
Figura III.12. Gráfico que demonstra o número de estações em sequência temporal dos anos secos e muito secos no período em estudo (1969-2000) para o distrito de Bragança.	81
Figura III.13. Mapa dos polígonos de Thiessen para a área em estudo. Referenciação em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares Métricas), WGS84.	84
Figura III.14. Mapa das Isoietas para a área em estudo. Referenciação em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares Métricas), WGS84.	86
Figura III.15. Distribuição dos valores médios da precipitação mensal das estações de Argozelo, Avelanoso, Campo de Vóboras, Izeda e Vinhais (período de 1968-1998), da estação de Deilão (1983-1998), da estação de Malhadas (1940-1944), da estação de Pombares (1985-1991) e das estações de Moimenta da Raia e Samil (1982-1998).	88
Figura III.16. Distribuição dos valores da precipitação mensal para a estação de Bragança. Valores médios no período de 1981 a 2010 e valores totais no ano hidrológico 2012/2013.	90
Figura III.17. Gráfico que ilustra a variação da temperatura anual, de Outubro de 1963 a Setembro de 2013, para a estação de Bragança.	92
Figura III.18. Distribuição dos valores da temperatura mensal no período de 1981-2010 e no ano hidrológico 2012/2013 para a estação de Bragança (IPMA, 2014) e estação do Aeródromo Municipal de Bragança (WU, 2014), respetivamente.	93
Figura III.19. Diagrama termopluviométrico da estação de Bragança no período de 1981 a 2010 (IPMA, 2014).	94
Figura III.20. Balanço hidrológico sequencial mensal da região em estudo. Os valores utilizados são referentes ao período de 1981 a 2010 e foram extraídos do IPMA (2014).	104
Figura IV.1. Distribuição dos constituintes nas águas naturais. Adaptado de Davis e DeWiest (1971).	111
Figura IV.2. Distribuição dos valores de temperatura das águas, assim como, da temperatura média anual no período 1981/2010 e no ano hidrológico 2012/2013.	120
Figura IV.3. Distribuição dos valores de condutividade elétrica a 25°C nas águas em estudo.	123
Figura IV.4. Distribuição dos valores de pH nas águas em estudo.	125
Figura IV.5. Distribuição dos valores de Eh nas águas em estudo.	127
Figura IV.6. Distribuição dos valores de alcalinidade nas águas em estudo.	129
Figura IV.7. Distribuição dos valores de dureza nas águas em estudo.	132
Figura IV.8. Distribuição dos valores de sílica nas águas em estudo.	134
Figura IV.9. Distribuição dos valores de carbono inorgânico total nas águas em estudo.	135
Figura IV.10. Dissociação do H ₂ S na água em função do pH. Adaptado de Clark e Fritz (1997).	137
Figura IV.11. Domínios de estabilidade das espécies químicas em função do pH e do Eh. Adaptado de Langmuir (1997).	138
Figura IV.12. Distribuição dos valores de sulfuração total nas águas em estudo.	139

Figura IV.13. Distribuição dos valores de enxofre total nas águas em estudo, identificando a concentração de sulfato e hidrogenossulfureto.	140
Figura IV.14. Distribuição dos valores de resíduo seco e total de sólidos dissolvidos nas águas em estudo.	143
Figura IV.15. Distribuição dos teores de fluoreto nas águas em estudo.	147
Figura IV.16. Distribuição dos teores de cloreto nas águas em estudo.	149
Figura IV.17. Distribuição dos teores de hidrogenocarbonato e carbonato nas águas em estudo.	151
Figura IV.18. Distribuição dos teores de sulfato e hidrogenossulfureto nas águas em estudo.	152
Figura IV.19. Distribuição dos teores de silicato nas águas em estudo.	153
Figura IV.20. Representação esquemática do ciclo do azoto, em que estão ilustrados os processos redox enunciados anteriormente (fixação, nitrificação e desnitrificação). Adaptado de Berner e Berner (1987).	155
Figura IV.21. Domínios de estabilidade das espécies de azoto. Adaptado de Appelo e Postma (2010).	156
Figura IV.22. Concentrações relativas das espécies de azoto em solução, em função do potencial redox, para um pH=7. Adaptado de Bailey <i>et al.</i> (2002).	157
Figura IV.23. Distribuição dos teores de nitrato nas águas em estudo.	158
Figura IV.24. Distribuição dos teores de lítio nas águas em estudo.	159
Figura IV.25. Distribuição dos teores de sódio nas águas em estudo.	162
Figura IV.26. Distribuição dos teores de potássio nas águas em estudo.	164
Figura IV.27. Distribuição dos teores de magnésio nas águas em estudo.	167
Figura IV.28. Distribuição dos teores de cálcio nas águas em estudo.	170
Figura IV.29. Distribuição dos teores de amónio nas águas em estudo.	172
Figura IV.30. Diagrama de dispersão dos teores de sódio em função dos teores de fluoreto.	173
Figura IV.31. Diagrama de dispersão dos teores de cálcio em função dos teores de magnésio.	174
Figura IV.32. Diagrama de dispersão dos teores de sulfato em função dos teores de hidrogenossulfureto.	175
Figura IV.33. Diagrama de dispersão dos teores de lítio em função dos teores de cloreto. ..	175
Figura IV.34. Diagrama de dispersão dos teores de sulfato em função dos teores de cloreto.	176
Figura IV.35. Diagrama de dispersão dos teores de sílica em função dos teores de cloreto.	177
Figura IV.36. Diagrama de dispersão dos teores de cálcio em função dos teores de hidrogenocarbonato.	178
Figura IV.37. Diagrama de dispersão dos teores de magnésio em função dos teores de hidrogenocarbonato.	178
Figura IV.38. Diagrama de dispersão dos teores de potássio em função dos teores de hidrogenocarbonato.	179
Figura IV.39. Diagrama de Piper (1944) em que está projetada a composição química das águas em estudo.	181
Figura IV.40. Diagrama modificado de Schoeller-Berkaloff em que se projeta a composição química (componente maioritária) das águas em estudo.	182
Figura IV.41. Distribuição dos teores de boro nas águas em estudo.	187

Figura IV.42. Solubilidade da gibsita, em função do pH a 25°C, ilustrando a abundância das diferentes espécies químicas de alumínio. Adaptado de Langmuir (1997).....	189
Figura IV.43. Distribuição dos teores de alumínio nas águas em estudo.	190
Figura IV.44. Diagrama Eh-pH para o sistema $MnO_2-CO_2-H_2O-S_2-O_2$. Adaptado de Krauskopf e Bird (1995).....	193
Figura IV.45. Distribuição dos teores de manganês nas águas em estudo.	194
Figura IV.46. Distribuição dos teores de rubídio nas águas em estudo.....	196
Figura IV.47. Distribuição dos teores de estrôncio nas águas em estudo.	198
Figura IV.48. Distribuição dos teores de cézio nas águas em estudo.	199
Figura IV.49. Distribuição dos teores de bário nas águas em estudo.	202
Figura IV.50. Distribuição dos valores de índice de saturação das diferentes fases sólidas e gasosas nas águas em estudo.	229
Figura IV.51. Distribuição dos valores de temperatura da água ao longo do tempo.	238
Figura IV.52. Distribuição dos valores de condutividade elétrica calculada nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.....	239
Figura IV.53. Distribuição dos valores de pH nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	240
Figura IV.54. Distribuição dos valores de sílica nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	241
Figura IV.55. Distribuição dos valores de enxofre total nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.....	241
Figura IV.56. Distribuição dos valores de resíduo seco nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.....	242
Figura IV.57. Distribuição dos teores de fluoreto nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	243
Figura IV.58. Distribuição dos teores de cloreto nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	243
Figura IV.59. Distribuição dos teores de hidrogenocarbonato nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	244
Figura IV.60. Distribuição dos teores de sulfato nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	245
Figura IV.61. Distribuição dos teores de sódio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	245
Figura IV.62. Distribuição dos teores de magnésio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	246
Figura IV.63. Distribuição dos teores de cálcio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	247
Figura IV.64. Distribuição dos teores de boro nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	249
Figura IV.65. Distribuição dos teores de alumínio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	250
Figura IV.66. Distribuição dos teores de manganês nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	250
Figura IV.67. Distribuição dos teores de rubídio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	251
Figura IV.68. Distribuição dos teores de estrôncio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	252

Figura IV.69. Distribuição dos teores de céσιο nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	252
Figura IV.70. Distribuição dos teores de bário nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	253
Figura IV.71. Distribuição dos teores de tungsténio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	254
Figura IV.72. Distribuição dos teores de urânio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.	254
Figura V.1. Diagrama da composição isotópica de ^2H versus composição isotópica de ^{18}O nos diferentes tipos de águas. Adaptado de Hoefs (1997). A sigla RMG significa Reta Meteorica Global e a sigla VSMOW é o padrão (água do mar).....	260
Figura V.2. Representação esquemática do fracionamento isotópico nas diversas etapas do ciclo hidrológico. Adaptado de Coplen <i>et al.</i> (2001).	263
Figura V.3. Diagrama que ilustra a relação entre a composição isotópica de ^2H e de ^{18}O na precipitação, segundo Rozanski <i>et al.</i> (1993). Adaptado de Clark e Fritz (1997).	266
Figura V.4. Composição isotópica na precipitação do sector Noroeste de Península Ibérica, com a projecção das águas em estudo. Retirado de Oliveira e Lima (2007).	268
Figura V.5. Diagramas de dispersão dos teores de ^{18}O em função do pH.	269
Figura V.6. Diagrama de dispersão dos teores de ^2H em função do pH.	269
Figura V.7. Diagrama de dispersão da condutividade eléctrica em função dos teores de $\delta^{18}\text{O}$. As linhas de tendência apresentadas excluem a água mineral de Alfaião (B1).	270
Figura V.8. Variação da composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação do Noroeste da Península Ibérica. Retirado de Oliveira e Lima (2007).	273
Figura V.9. Diagrama adaptado de Nicholson (1993) com a projecção das águas minerais em estudo.	276
Figura V.10. Diagrama de Giggenbach (1988) com a projecção da água mineral de Terronha.	280
Figura V.11. Modelo de mistura entalpia versus sílica. AT – Água mineral de Terronha; AS – Água subterrânea regional; B – Ponto que intersecta a temperatura que modelo assume a que ocorre a separação do vapor; P_r – Ponto da temperatura do fluido parental; P_s – Ponto da concentração de sílica do fluido parental. Adaptado de Nicholson (1993).	282
Figura V.12. Representação esquemática dos processos que afetam a mineralização das águas naturais. Adaptado de Appelo e Postma (2010).	287
Figura V.13. Modelo conceptual proposto para as ocorrências hidrominerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Alfaião, Terronha e Angueira.	293
Figura V.14. Blocos diagrama que explicam a circulação das águas de Alfaião, Santa Cruz e Castro de Avelãs (a) e das águas de Terronha e Angueira (b).	294

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro II.1. Famílias de diáclases observadas na envólvecia da ocorrência hidromineral de Alfaião.....	33
Quadro II.2. Famílias de diáclases observadas na envólvecia da ocorrência hidromineral de Santa Cruz.....	39
Quadro II.3. Famílias de diáclases observadas na envólvecia da ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs.....	44
Quadro II.4. Famílias de diáclases observadas na envólvecia da ocorrência hidromineral de Terronha.....	49
Quadro II.5. Famílias de diáclases observadas na envólvecia da ocorrência hidromineral de Angueira.....	54
Quadro III.1. Características das estações meteorológicas selecionadas para a área em estudo. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).....	66
Quadro III.2. Dados pluviométricos anuais das estações em estudo no intervalo de 1 de Outubro 1969 a 30 de Setembro 2000. As colunas a sombreado indicam as estações incompletas. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).....	68
Quadro III.3. Estações das séries pluviométricas incompletas e respetivo número de lacunas no registo da precipitação.....	69
Quadro III.4. Matriz de correlação das estações em estudo. As células do quadro a sombreado dizem respeito às estações incompletas.....	70
Quadro III.5. Dados pluviométricos anuais das séries completadas no intervalo de 1 de Outubro 1969 a 30 de Setembro 2000. Os valores a azul-escuro foram calculados através da estação completa de Moimenta da Raia e os valores a azul-claro com a estação completa de Izeda. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).....	73
Quadro III.6. Síntese das “estações tipo” de cada estação em estudo.....	75
Quadro III.7. Dados pluviométricos anuais das estações em estudo no intervalo de 1 de Outubro 1969 a 30 de Setembro 2000 e respetivos parâmetros estatísticos. As colunas a sombreado indicam as estações completadas e os valores a azul-escuro foram calculados através da estação completa de Moimenta da Raia, enquanto os valores a azul-claro com a estação completa de Izeda. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).....	78
Quadro III.8. Síntese dos valores da precipitação média anual para a área em estudo. Os valores de precipitação estão em mm.....	86
Quadro III.9. Síntese das estações e das séries pluviométricas mensais em estudo. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).....	87
Quadro III.10. Evapotranspiração potencial estimada, em mm, para a estação de Bragança pelo método de Thornthwaite (1944). O significado das siglas presentes na primeira linha deste quadro pode ser consultado na descrição do método em estudo.....	99
Quadro III.11. Balanço sequencial mensal da região em estudo pelo método de Thornthwaite e Mather (1955). Os valores estão expressos em mm e os dados de precipitação média mensal no período de 1981 a 2010 foram extraídos do IPMA (2014). A capacidade utilizável considerada é de 100 mm.....	103
Quadro III.12. Resultados de evapotranspiração efetiva pelos diferentes métodos.....	107
Quadro IV.1. Valores dos parâmetros globais para as águas em estudo.....	118
Quadro IV.2. Valores dos aniões e catiões selecionados para as águas em estudo, expressos em mg/L.....	145
Quadro IV.3. Concentração do ião fluoreto em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat	

(1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).	147
Quadro IV.4. Concentração do íon cloreto em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).	150
Quadro IV.5. Concentração do íon Li^+ em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores de precipitação, água do mar, águas subterrâneas, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998).	160
Quadro IV.6. Concentração do íon Na^+ em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).	162
Quadro IV.7. Concentração do íon K^+ em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).	164
Quadro IV.8. Concentração do íon Mg^{2+} em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).	168
Quadro IV.9. Concentração do íon Ca^{2+} em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).	171
Quadro IV.10. Valores das análises químicas dos elementos selecionados da componente vestigiária, expressos em ppb.	185
Quadro IV.11. Concentração do boro na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).	187
Quadro IV.12. Concentração de alumínio na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).	191
Quadro IV.13. Concentração de manganês na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).	194
Quadro IV.14. Concentração de rubídio na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).	196
Quadro IV.15. Concentração de estrôncio na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).	198
Quadro IV.16. Concentração de céσιο na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).	200
Quadro IV.17. Concentração de bário na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).	202
Quadro IV.18. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Alfaião. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no <i>software</i> AquaChem.	205

Quadro IV.19. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Santa Cruz. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no <i>software</i> AquaChem.	209
Quadro IV.20. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Castro de Avelãs. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no <i>software</i> AquaChem.	213
Quadro IV.21. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Terronha. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no <i>software</i> AquaChem.	217
Quadro IV.22. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Angueira. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no <i>software</i> AquaChem.	222
Quadro IV.23. Diagrama de estabilidade mineral das águas em estudo que ilustra os estados de equilíbrio. Este foi elaborado com base nos valores dos índices de saturação. A sigla s/v significa que não existe valor para determinada espécie mineral. Por sua vez, os símbolos + e – significam respetivamente sobressaturação e subsaturação.	231
Quadro IV.24. Valores das razões hidrogeoquímicas nas águas em estudo e na água do mar. Estes valores foram determinados com recurso ao <i>software</i> AquaChem.	233
Quadro IV.25. Valores dos índices hidrogeoquímicos nas águas em estudo, expressos em meq/L.	234
Quadro IV.26. Valores das análises químicas dos elementos da componente vestigiária nos anos 2012 e 2013, expressos em ppb. As linhas sombreadas indicam que os elementos apresentam, para as águas minerais em estudo, valores inferiores ao limite de deteção, em ambos os anos ou apenas num dos anos. A sigla n.d. significa que determinado elemento não foi determinado.	248
Quadro V.1. Composição isotópica de deutério e ¹⁸ O nas ocorrências hidrominerais em estudo. Dados retirados de Lima <i>et al.</i> (2013).	267
Quadro V.2. Altitudes a que se encontram as ocorrências hidrominerais em estudo.	273
Quadro V.3. Altitudes médias da área de recarga das ocorrências hidrominerais em estudo.	273
Quadro V.4. Temperatura das águas em estudo e temperatura média anual do ar na região em estudo. Dados do período de 1981 a 2010 retirado de IPMA (2014) e do ano hidrológico 2012/2013 de WU (2014).	275
Quadro V.5. Equações dos geotermómetros clássicos e respetivas estimativas das temperaturas do reservatório da água mineral de Terronha. Quadro elaborado com base em Nicholson (1993). 1- Truesdell (1976); 2- Fournier (1977); 3- Fournier e Truesdell (1974); 4- Giggenbach <i>et al.</i> (1983); 5- Tonani (1980); 6- Arnorsson (1983); 7- Fournier (1979); 8- Nieva e Nieva (1987); 9- Giggenbach (1988); 10- Fournier e Truesdell (1973); 11- Fouillac e Michard (1981); 12- Kharaka e Mariner (1989).	278
Quadro V.6. Profundidades estimadas para as ocorrências hidrominerais em estudo, com base no gradiente geotérmico de 30°/Km.	285

I. INTRODUÇÃO

“A água é um dom divino da Natureza”

Leonardo da Vinci

As aplicações das águas naturais pelo Homem são diversas e, no caso das águas minerais, muitas já estão enraizadas na nossa cultura desde tempos mais remotos. Na Europa, Portugal constitui um dos países mais rico em águas minerais (Lepierre, 1930-31). No entanto, a distribuição destas águas não é homogénea, pelo que se verifica que estão concentradas fundamentalmente no Norte do país. Segundo Lopes (1892), o Norte de Portugal é “o território que na Europa se apresenta mais ricamente provido de fontes de água minero-medicinal”.

Em Portugal existe uma longa tradição da utilização de águas minerais para fins medicinais, como o termalismo (Calado, 1995). Ao longo do tempo foi-se perdendo o culto da água, mais concretamente das águas minerais, às quais era associado a prevenção e cura de enfermidades devido às suas propriedades milagrosas. Atualmente, as referidas “propriedades milagrosas” são explicadas cientificamente pelas características físico-químicas das águas. Acresce ainda referir que, em Portugal, desde o século XVIII são inúmeros os estudos científicos das águas minerais. Tal é enfatizado por Schoeller (1982) que afirmava que “poucos países se interessaram tanto pelas águas termominerais como Portugal, como o testemunham as belas publicações que tenho na minha biblioteca”.

Atualmente, o termalismo em Portugal está numa fase de crescimento, evolução e inovação. Neste sentido, verifica-se que muitas estâncias termais têm a necessidade de uma maior procura de águas termais, uma vez que, as águas provenientes das atuais nascentes e captações não estão a ser suficientes para fazer face ao crescimento do número de aqvistas das termas.

Segundo Calado (1995), em Portugal, existem nove tipos hidrogeoquímicos bem definidos. Assim, os tipos hidrogeoquímicos são a sulfúrea sódica, a gasocarbónica, a bicarbonatada sódica, a bicarbonatada cálcica e/ou magnésiana, a cloretada sódica, a cloretada sódica em ambiente metalífero, a sulfatada cálcica em ambiente evaporítico, a sulfatada cálcica em ambiente metalífero e a oxidrilada.

Do ponto de vista hidrogeoquímico, em Portugal continental, existe o domínio dos terrenos pós-Paleozoico e o domínio dos terrenos Paleozoicos e Pré-Câmbricos. Neste sentido, o primeiro domínio inclui as unidades hidrogeológicas da bacia terciária do Tejo-Sado e as orlas mesozoicas (Ocidental e Meridional), enquanto o segundo domínio apenas diz respeito ao afloramento do Maciço Hespérico.

Nos tipos hidrogeoquímicos referidos anteriormente, as águas sulfúreas constituem o tipo mais dominante nas ocorrências hidrominerais de Portugal continental. As águas sulfúreas caracterizam-se pelo odor fétido que resulta da presença de um gás incolor, tóxico e inflamável, o

sulfureto de hidrogénio. Deste modo, a presença de espécies reduzidas de enxofre, o hidrogenossulfureto e o sulfureto de hidrogénio, são uma propriedade marcante destas águas. Tal sucede porque, na maioria das águas naturais, a espécie química de enxofre mais frequente é o sulfato, também presente nas águas sulfúreas. As condições de pH e Eh controlam a presença das espécies químicas destas águas, proporcionando a existência de sulfureto de hidrogénio. Segundo Calado (1995), as águas sulfúreas estão concentradas na Zona Centro-Ibérica (Maciço Hespérico).

Neste trabalho pretende-se estudar as ocorrências hidrominerais sulfúreas do Nordeste Transmontano (Região de Trás-os-Montes e Alto Douro). Como se demonstrará oportunamente, estas ocorrências inserem-se no Maciço Hespérico, mais concretamente num sector no interior da Zona Centro-Ibérica, a Zona Galiza-Trás-os-Montes. Deste modo, no Norte de Portugal, a presença de águas sulfúreas nesta zona contraria o conhecimento existente de que este tipo hidrogeoquímico está habitualmente localizado na Zona Centro-Ibérica. Tal sucede porque, como se referiu anteriormente, as águas sulfúreas estão normalmente associadas a substratos graníticos, estando especialmente concentradas na Zona Centro-Ibérica.

A zona Galiza-Trás-os-Montes e, portanto a região em estudo é constituída por materiais com maior deformação e grau metamórfico, dividindo-se em dois domínios sobrepostos, o Complexo Parautóctone e os Complexos Alóctones, sendo estes últimos formados por uma sobreposição de unidades alóctones. Deste modo, esta zona caracteriza-se por um empilhamento de mantos de carreamento distintos, apresentando origens diferentes. Salienta-se ainda que, os materiais da Zona Galiza-Trás-os-Montes cavalgam sobre os da Zona Centro-Ibérica. Assim, na região de Trás-os-Montes e Alto Douro observa-se um contexto geológico complexo e uma grande diversidade litológica.

As águas minerais da região em estudo têm uma origem principalmente meteórica, resultando da água da chuva que se infiltrou (Marques, 1999; Sousa, 2001; Andrade, 2002). Assim, estas águas minerais têm uma circulação subterrânea e, portanto a sua circulação a uma determinada profundidade pode atingir vários milhares de metros. Deste modo, as águas desta região durante o percurso no subsolo, desde onde se infiltram até onde emergem, reagem com as rochas encaixantes a uma determinada temperatura, resultando fundamentalmente da difusão térmica a partir do manto (Marques, 1999; Sousa, 2001).

As características físico-químicas das águas minerais da região de Trás-os-Montes e Alto Douro, tal como as restantes águas naturais, dependem do contexto geológico e tectónico

envolvente ao circuito dos fluidos hidrominerais, da profundidade atingida, do tempo de residência, da velocidade do fluxo, entre outros. O território transmontano-duriense (NE de Portugal continental) possui uma riqueza hidromineral impar ao nível nacional devido à diversidade de tipologias e de ocorrências de águas minerais, como as águas sulfúreas e gasocarbónicas.

Nesta região, a natureza das águas minerais é tão variada como a diversidade de parâmetros que intervêm durante o seu circuito hidromineral. Assim, esta diversidade determina a riqueza do património hidromineral da região de Trás-os-Montes e Alto Douro, cujo aproveitamento poderá contribuir para o desenvolvimento económico-social desta região.

Em suma, a existência de ocorrências hidrominerais sulfúreas na região transmontana num contexto geológico muito diversificado motiva o estudo destas ocorrências, no sentido de compreender os processos envolvidos na mineralização das águas, principalmente do contributo geológico. Deste modo, o presente estudo visa compreender a diversidade hidrogeoquímica num contexto geológico específico e complexo através da identificação e caracterização dos processos mineralizadores e da evolução geoquímica dos fluidos.

O objetivo geral deste estudo é estabelecer os modelos conceptuais dos sistemas hidrominerais sulfúreos do nordeste transmontano, especificamente à origem e evolução geoquímica dos fluidos. Neste sentido, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- › Caracterizar, do ponto de vista geológico e estrutural, as áreas das ocorrências hidrominerais em estudo;
- › Definir o quimismo específico de cada uma das ocorrências, tanto a nível dos seus constituintes principais como a nível vestigiário;
- › Explicar a diversidade geoquímica das diferentes ocorrências;
- › Identificar singularidades geoquímicas das ocorrências em estudo no quadro das águas sulfúreas do território;
- › Analisar a evolução geoquímica de cada um dos fluidos hidrominerais em estudo;
- › Definir modelos de circulação explicativos das características gerais e especificidades composicionais de cada uma das ocorrências sulfúreas.

De acordo com o propósito deste estudo hidrogeológico, organizou-se esta dissertação em cinco partes, sendo esta primeira uma unidade introdutória. Assim, cada uma das restantes quatro partes é dedicada a um tema específico, sendo estes a geologia e geomorfologia, o clima, a hidrogeoquímica e a origem das águas. No **Enquadramento Geológico e Geomorfológico**

Regional (Capítulo 2) caracteriza-se, do ponto de vista geológico, geomorfológico e tectónico, a região em estudo, assim como, descreve-se algumas características locais das ocorrências hidromineral em estudo. O Capítulo 3 diz respeito à **Climatologia** e, portanto é dedicada às diferentes etapas do ciclo hidrológico. Deste modo, estuda-se quantitativamente e qualitativamente a precipitação, temperatura e evapotranspiração da região em estudo tendo, por fim último, a classificação do clima dessa região. Na **Hidrogeoquímica** (Capítulo 4), como facilmente se compreende, descreve-se o quimismo das águas em estudo através dos constituintes maiores e vestigiais, realiza-se a modelação hidrogeoquímica das águas, assim como, se estuda a variação da composição química das águas ao longo do tempo. A caracterização da composição química das águas em estudo permite compreender os processos mineralizadores. Por fim, na **Origem das águas** (Capítulo 5), discute-se os aspetos relacionados com a origem, mineralização e evolução geoquímica dos fluidos, obtendo-se um modelo conceptual dos sistemas hidrominerais sulfúreos em estudo.

II. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E GEOMORFOLÓGICO REGIONAL

“A água é o sangue da terra”

Provérbio Popular

Em termos gerais, a área em estudo situa-se na região de Trás-os-Montes, no sector nordeste (NE) de Portugal continental. Como foi referido no capítulo anterior, as ocorrências hidrominerais sulfúreas estão normalmente associadas a substratos graníticos. No entanto também ocorrem neste sector do país numa variada e complexa gama de litologias. Atualmente estão identificadas nove ocorrências sulfúreas no nordeste transmontano, como se observa na Figura II.1. A área em estudo engloba cinco destas ocorrências hidrominerais sulfúreas, sendo estas Santa Cruz, Castro de Avelãs, Alfaião, Angueira e Terronha.

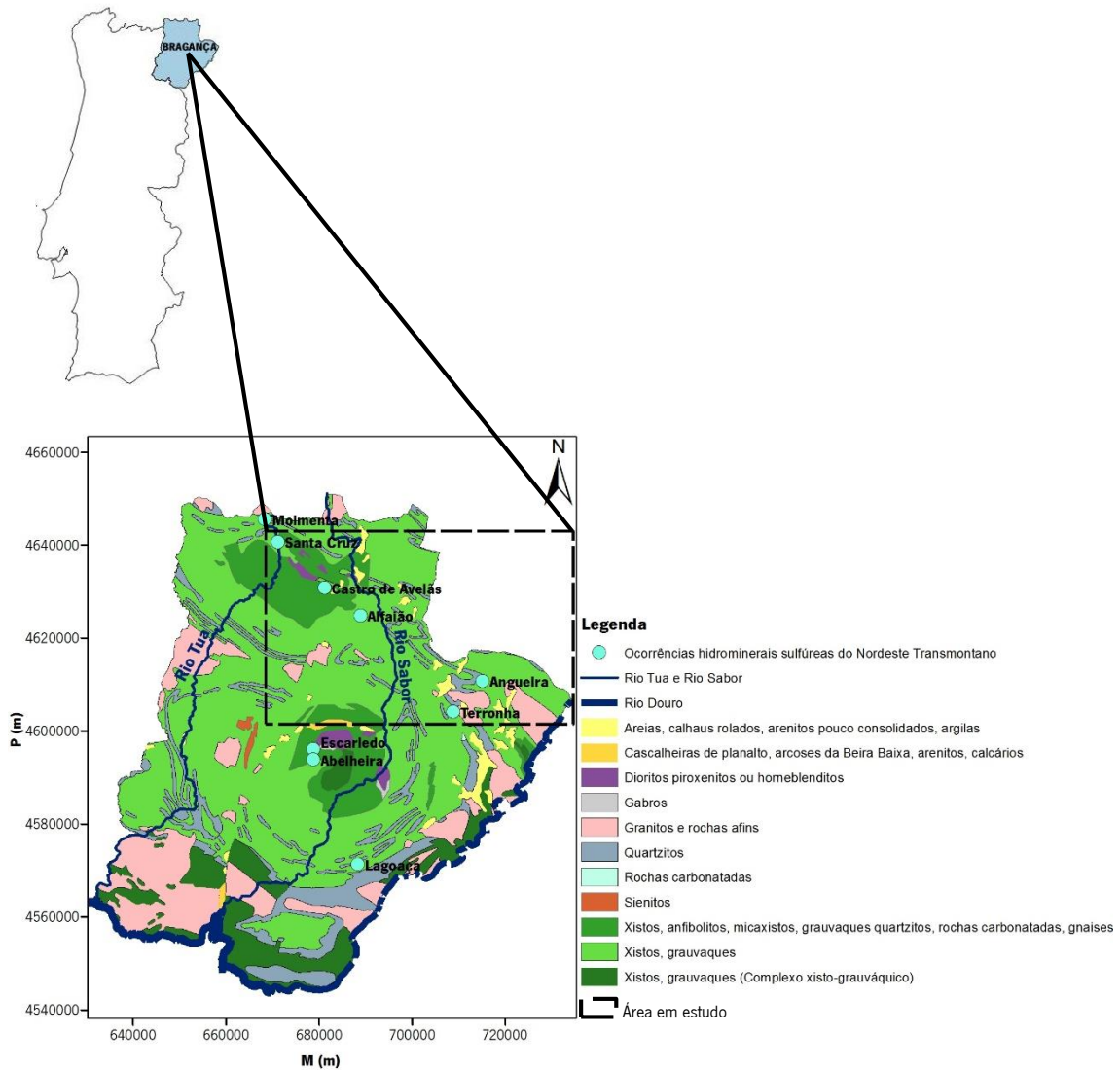


Figura II.1. Enquadramento da área em estudo e composição litológica do distrito de Bragança. Esboço da composição litológica elaborado em ArcGIS com recurso aos metadados da Agência Portuguesa do Ambiente (Atlas do Ambiente).

Este capítulo divide-se conceptualmente em duas partes, no enquadramento regional (geomorfologia, tectónica e geologia) e no enquadramento local (localização geográfica, geomorfologia e geologia das ocorrências em estudo).

Geomorfologia

Antes de iniciar a análise da geomorfologia regional da área em estudo é essencial ter em conta, alguns princípios base ao raciocínio geomorfológico. Assim, a formação de cadeias montanhosas e posterior erosão, são fenómenos que ocorrem, em cada ciclo orogénico. Num contexto geodinâmico, a história da Terra resulta de vários ciclos orogénicos, ou seja, formação e abrasão de várias cadeias montanhosas. Geralmente existem três fases na evolução de uma cadeia montanhosa, sendo a primeira fase, mais longa, a de sedimentação. A segunda fase, tectogénese, diz respeito à deformação dos materiais sedimentados, originado assim, as cordilheiras. Por último, a fase de reajustamento isostático (3ª fase) consiste na destruição das cordilheiras por agentes erosivos. No final desta fase, no final da evolução da cordilheira forma-se uma superfície de aplanamento, resultante do arrasamento das estruturas geológicas. Esta cordilheira arrasada constitui, no contexto morfoestrutural, uma plataforma e no ponto de vista estrutural, um soco. O soco ou fragmentos deste podem ser incorporados numa nova cordilheira ou sofrer deformações verticais, preservando a forma em plataforma. Deste modo, no caso de sofrer deformações verticais podem ocorrer dois cenários possíveis. Num primeiro cenário, considerando o predomínio de movimentos de subsidência, a superfície de aplanamento é fossilizada por sedimentos, constituindo, assim, uma bacia sedimentar. No segundo caso, em que predominam os movimentos de levantamento pode formar-se um escudo continental ou um maciço antigo, como acontece na Cadeia Varisca (Ferreira, 2005; Ferreira, 2001).

Em Portugal continental, a geomorfologia, é normalmente dividida através das três unidades morfoestruturais principais, o Maciço antigo, as orlas meso-cenozoicas (ocidental ou lusitânica e meridional ou algarvia) e a bacia cenozoica do Tejo-Sado (Figura II.2). Tal sucede devido às características litológicas, assim como, as deformações tectónicas que preservaram traços bem marcados e diferenciados da geomorfologia de cada um desses conjuntos. Contudo, esta divisão morfoestrutural não compreende todo o traçado do relevo de Portugal, nomeadamente a hipsometria. No Sul de Portugal, as terras baixas (inferiores a 400 m de altitude), que cobrem metade desta área transitam, por vezes, de um modo suave de bacias sedimentares para o Maciço antigo. Por outro lado, no Norte do país, excluindo a estreita faixa litoral e os principais fundos de vales, as altitudes são superiores a 400 m. Este contraste de altitudes depende, essencialmente das deslocações tectónicas recentes, em que as direções e amplitudes passam os limites dos conjuntos morfoestruturais referidos anteriormente (Ferreira e Ferreira, 2004).

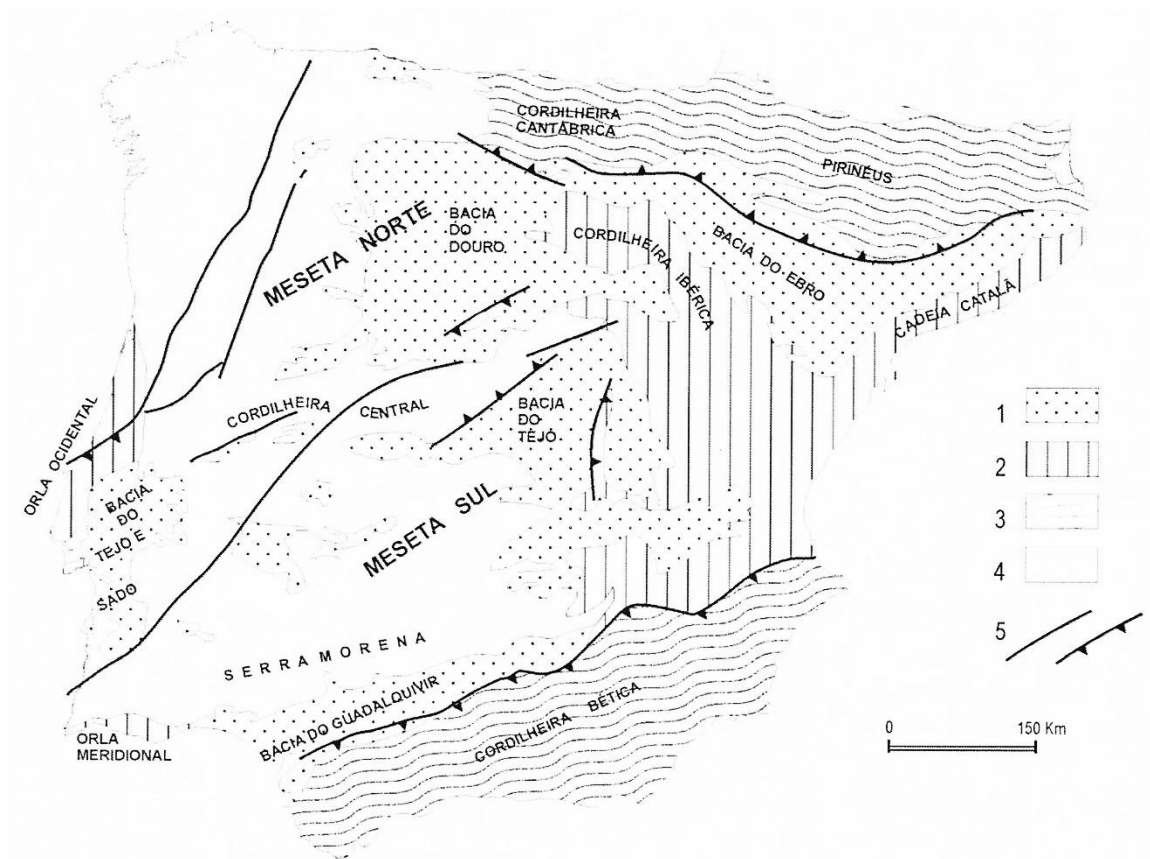


Figura II.2. Representação esquemática das unidades morfoestruturais da Península Ibérica. 1 – Bacias Cenozoicas; 2 – Cadeias Meso-Cenozoicas moderadamente enrugadas; 3 – Cadeias alpinas; 4 – Soco Varisco; 5 – Principais falhas e cavalgamentos alpinos. Retirado de Meireles (2011).

O fragmento do soco Varisco, isto é, o Maciço antigo da Ibéria Central e Ocidental, confere o carácter maciço à Ibéria (Ribeiro, 2013a). A cordilheira central atravessa este maciço, assim como, a Meseta Ibérica dividindo-o em dois blocos como se observa na Figura II.3 (Ribeiro, 2013a). Estes consistem na meseta norte ou setentrional (antigamente, denominada de Planalto de Castela-a-Velha) e na meseta sul ou meridional, outrora intitulada de Planalto de Castela-a-Nova (Biot, 1901; Ribeiro, 2013a). A meseta norte é drenada pelo Rio Douro apresentando altitude média entre 700 e 800 m (Biot, 1901; Ribeiro, 2004). Esta encontra-se bem conservada a leste do rio Sabor, na região de Miranda do Douro, denotando-se uma continuidade desta superfície na parte espanhola, no Planalto de Castela-a-Velha, da bacia do rio Douro (Ribeiro, 2004). No sector a este do Rio Sabor, esta superfície é denominada de Planalto Mirandês (Ribeiro *et al.*, 1987). Por outro lado, a meseta sul compreende, a este a Bacia do Tejo Superior e a oeste a Bacia do Baixo Tejo-Sado (Ribeiro, 2013a).



Figura II.3. Representação esquemática que demonstra a divisão da Meseta Ibérica e do Maciço Antigo pela Cordilheira Central e, respetivas, diferenças espaciais. Retirado de Lotze (1945).

Na evolução do Maciço Antigo, mais concretamente na fase final da destruição da cadeia hercínica, é possível definir uma superfície *pós-hercínica* ou *pré-triássica* (Cabral, 1993; Ferreira, 2001). Atualmente, em Portugal esta consiste apenas numa superfície de discordância não apresentando, assim, nenhum significado na topografia (Ferreira, 1978; Ferreira, 2001). Acresce ainda, que neste país podem ser considerados dois tipos de superfícies de aplanamento, as superfícies poligénicas e as escalonadas, que diferem no que diz respeito à evolução tectónica durante o Cenozoico (Ferreira, 1991; Ferreira, 1996; Ferreira, 2001). As superfícies poligénicas encontram-se bem representadas no Norte da Beira pela superfície da Meseta Norte e pela plataforma do Mondego. Estas superfícies formaram-se em áreas tectonicamente mais estáveis, onde a erosão anula sucessivamente as deformações de fraca amplitude. Por outro lado, as superfícies escalonadas estão preservadas nos planaltos centrais e nas montanhas ocidentais, em que se pode distinguir três níveis de aplanamento embutidos. Contudo, este escalonamento não corresponde a diferentes litologias, pelo que os diferentes níveis podem dever-se a um levantamento tectónico. Este levantamento tectónico forma volumes de relevo, que não são suprimidos pelas fases de aplanamento. É de salientar, que as superfícies de aplanamento

escalonadas são também observáveis no Norte de Portugal, no Minho e em Trás-os-Montes (Ferreira, 2001). Brum Ferreira (1991) no esboço morfotectónico do Norte de Portugal considera, em Trás-os-Montes duas superfícies de aplanamento. Uma consiste numa superfície de aplanamento poligénica de idade terciária e outra numa superfície de aplanamento escalonada, como se observa na Figura II.4 (Ferreira, 2004; Birot, 1901).

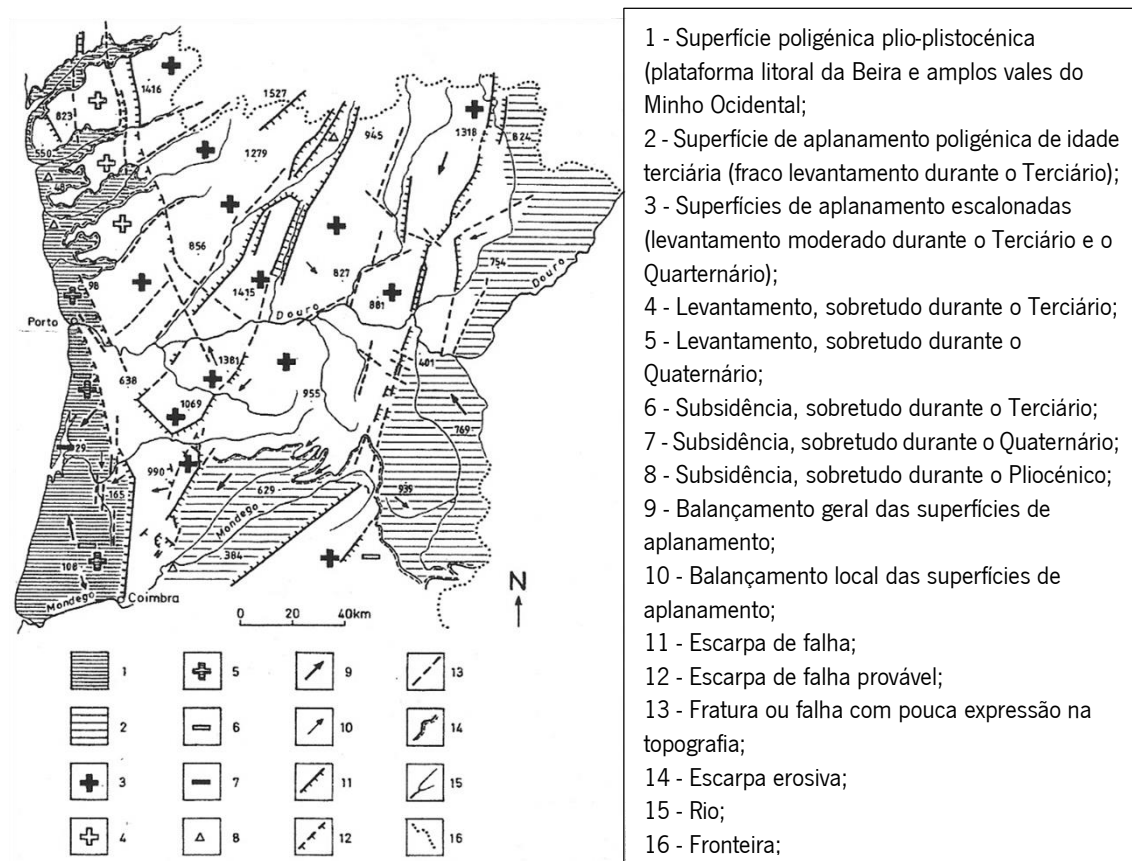


Figura II.4. Esboço morfotectónico do Norte de Portugal de Ferreira (1991). Retirado de Ferreira (2004).

Na região de Trás-os-Montes, domínio da *Superfície de erosão da Meseta Norte*, são observados relevos acima e abaixo desta superfície (Figura II.5). Os relevos acima desta superfície podem ter duas origens. Por conseguinte, podem resultar de fragmentos de uma *Superfície Culinante*, anterior ao ciclo de erosão que gerou a *Superfície da Meseta Norte* ou consistir em *Relevos residuais de dureza* resultantes de excedentes da *Superfície Culinante*, com formas tipo crista ou coroados. Por outro lado, os relevos abaixo da *Superfície de erosão da Meseta Norte* consistem em terraços rochosos que, apesar de embutidos se observam em níveis superiores e em terraços quaternários, em níveis mais inferiores. Os terraços rochosos, usualmente amplos observam-se ao longo das principais linhas de água e os terraços quaternários, normalmente ao longo de vales bem encaixados. Acresce ainda que, existem outros relevos, sejam eles elevados

ou depressões, que deformam os relevos anteriormente descritos, isto é, a *Superfície de erosão da Meseta Norte* e os terraços rochosos abaixo desta, assim como, a *Superfície Culinante*. Tal resultou da atividade tectónica no Neogénico e Quaternário em acidentes de 1ª ordem e acidentes de 2ª ordem, ramificações dos primeiros (Ribeiro, 2004).



Figura II.5. Esboço geomorfológico de Trás-os-Montes Oriental. Retirado de Ribeiro *et al.* (1987).

No nordeste transmontano observam-se, instalados em xistos, superfícies de erosão antigas soerguidas que se dividem numa variedade de cumes. De um modo geral, estas rochas fragmentam-se quando sujeitas à erosão de um pequeno ribeiro, pelo contrário, as vertentes que separam os vários talwegues apresentam uma certa rigidez dado que essas rochas são mais

resistentes ao tempo e a fenômenos naturais. Este é o tipo de relevo característico desta região em que as montanhas resultam da instalação da rede hidrográfica do tipo dendrítica (Biro, 1901).

Em suma, na Figura II.6, ilustra-se uma Carta Hipsométrica da região de Trás-os-Montes e Alto Douro, em que estão projetadas as ocorrências sulfúreas desta região. Deste modo, é possível identificar os relevos mais pronunciados, assim como, os rios mais relevantes desta região.

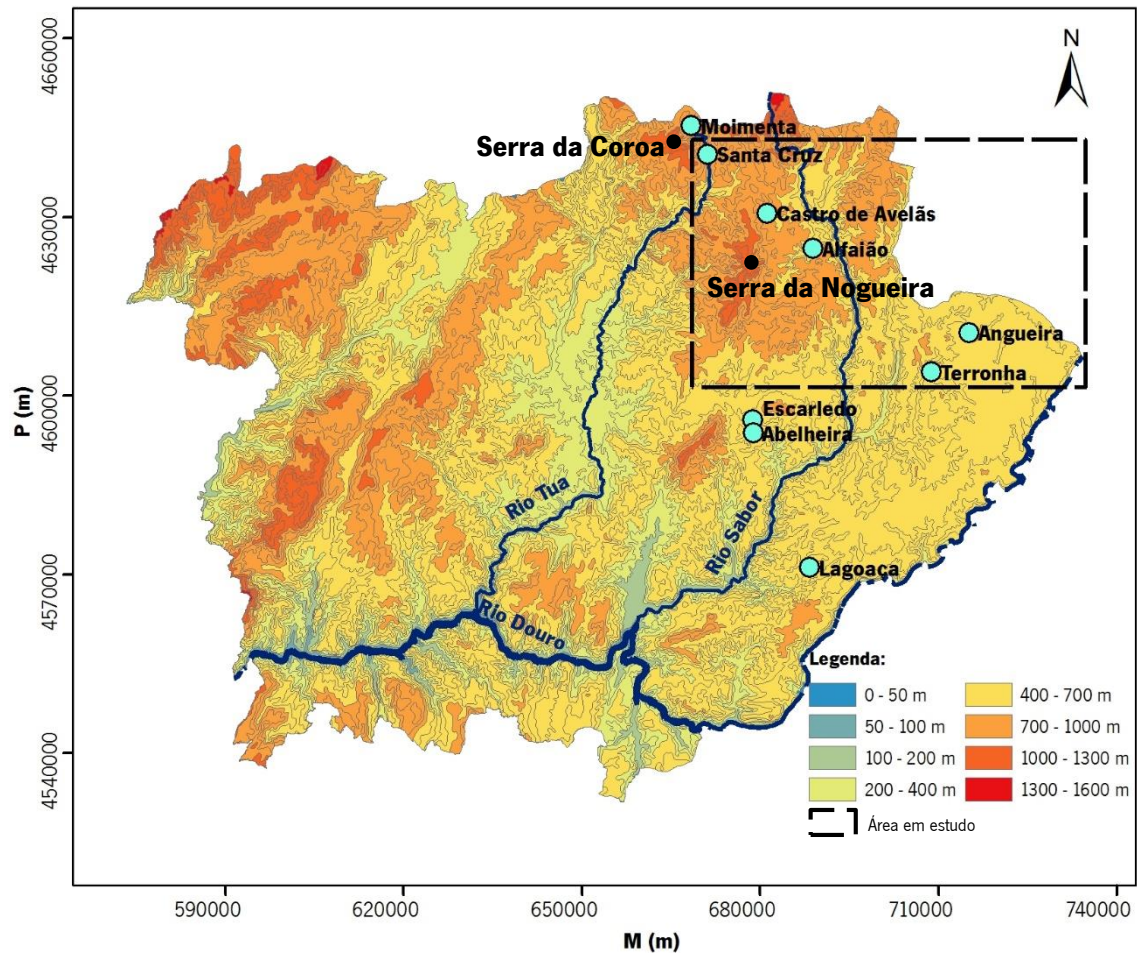


Figura II.6. Esboço hipsométrico da região de Trás-os-Montes e Alto Douro elaborado no *software* ArcGis com recurso aos metadados da Agência Portuguesa do Ambiente (Atlas do Ambiente).

Tectónica

Em relação ao enquadramento geotectónico, a região em estudo é afetada, fundamentalmente, por um conjunto de elementos frágeis que resultaram das fases de fracturação tardi-varisca. Deste modo, os acidentes tectónicos tardi-hercínicos de Bragança-Vilariça-Manteigas (BVM) e Verín-Régua-Penacova (VRP) são os principais elementos que afetam esta região (Ribeiro *et al.*, 1987). Estas falhas de desligamento esquerdo, uma no sector mais a nordeste do país (BVM) e outra mais ocidental (VRP), evidenciam posterior reativação. Tal, denota-se pela influência destas na evolução do relevo regional, assim como, pela relação com os sedimentos de cobertura de idade terciária e quaternária. Estes sedimentos encontram-se preservados em algumas áreas deprimidas tectonicamente por cima do soco Varisco (Cabral, 1993).

Os acidentes tectónicos de BVM e VRP constituem um dos princípios fundamentais da organização que dividem esta região em três faixas de orientação NNE-SSW com levantamentos distintos.

A falha de Bragança-Vilariça-Manteigas estende-se na direção NNE-SSW aproximadamente 250 km, desde a norte, de Puebla de Sanabria (Espanha) até a sul, em Unhais da Serra (Portugal) (Cabral, 1993). Como facilmente se compreende, este acidente tectónico atravessa várias unidades geológicas do soco rejeitando-as, como se referiu anteriormente, através de uma componente de desligamento esquerdo. Na área da Vilariça atinge uma separação tectónica horizontal máxima de aproximadamente 8 km, pois esta corresponde à zona de nucleação deste acidente há cerca de 300 Ma. Deste modo, nos limites da falha esta separação é menor, uma vez que, esta diminui progressivamente para as extremidades da falha (Ribeiro, 1974; Ribeiro *et al.*, 1983-85; Ribeiro *et al.*, 1991). Para além disto, esta falha possui uma componente vertical que provocou o desenvolvimento de uma escarpa de falha (separação vertical de 300 m durante o Cenozoico) na região da Beira Transmontana, constituindo assim, o limite ocidental da Meseta (Cabral, 1993). Acresce ainda que, existem evidências da reativação deste acidente tectónico no Cenozoico se ter processado com uma forte componente de desligamento esquerdo. Estas evidências consistem na presença, ao longo da zona de falha, de áreas de levantamento em compressão que podem ser vistas como estruturas de *push-up* e de bacias tectónicas que podem ser entendidas como “bacias de desligamento”. Nas estruturas de *push-up* incluem-se as Serras de Bornes e da Nogueira, localizadas em Trás-os-Montes Oriental. Por sua vez, as “bacias de desligamento” são constituídas pelas bacias de Longroiva, Vilariça, Macedo de Cavaleiros, Castro de Avelãs-Bragança e Portelo (Cabral, 1993).

A falha de Verín-Régua-Penacova, como foi referido anteriormente, tem orientação geral NNE-SSW, estendendo-se cerca de 200 km em Portugal e 20 km em Espanha (Verín). Neste sentido, é subparalela à falha Manteigas-Vilariça-Bragança, pelo que se localiza a oeste desta aproximadamente 60 km. Assim, esta falha pertence ao mesmo sistema de fraturas que o acidente tectónico MVB. Este acidente tectónico apresenta uma separação tectónica horizontal máxima de cerca de 3,4 km intercetando várias unidades geológicas do soco Varisco (Arthaud e Matte, 1975). Relativamente à reativação desta falha após a Orogenia Hercínica existem evidências da mesma índole, tal como na falha Manteigas-Vilariça-Bragança (Cabral, 1993). Estas dizem respeito tanto ao nível da geomorfologia, assim como, ao nível “estratigráfico”. Do ponto de vista geomorfológico, destaca-se a influência desta no relevo do Norte do país e da evolução do alinhamento das depressões tectónicas Vila Real-Chaves. Ao nível “estratigráfico” depreende-se a relação desta com alguns depósitos de cobertura que se encontram preservados em áreas deprimidas tectonicamente. Para além disto, a norte do Rio Douro alguns autores defendem a existência de “bacias de desligamento”, como as bacias de Vila Real, Telões, Pedras Salgadas e Chaves. Tal deve-se, ao conjunto de depressões tectónicas alinhadas que se observam ao longo do percurso deste rio. Estas “bacias de desligamento” encontram-se associadas à componente horizontal de movimentação do acidente tectónico Verín-Régua-Penacova (Cabral, 1993).

Por outro lado, os campos de fraturas mostram-se tão complexos, que em alguns casos, se intercetam originando uma rede aproximadamente ortogonal que, conseqüentemente, é capaz de orientar as sinuosidades dos cursos de água. Assim, a rede de drenagem no NE de Portugal é determinada pelo sistema de falhas com orientação NNE-SSW (Ribeiro *et al.*, 1987).

Salienta-se ainda, que ao nível tectónico, as estruturas do Complexo Alóctone Superior do Maciço de Bragança exibem características geométricas e cinemáticas que apenas têm expressão neste, pelo que não se estendem ao Complexo Ofiolítico nem aos terrenos subjacentes (Meireles, 2000).

Geologia

A região de Trás-os-Montes constitui um conjunto litológico particular devido à sua complexidade e variedade geológica (Ribeiro, 1979). Deste modo, no núcleo observam-se rochas ante-hercínicas polimetamórficas de fácies variadas, isto é, os Maciços de Morais e Bragança. A envolver estes maciços afloram grandes extensões de xistos, com intercalações variadas, sejam elas conglomeráticas, quartzíticas e/ou de outras rochas de idade paleozoica. Para além disto, este conjunto litológico distingue-se pela escassez de intrusões graníticas, geralmente associadas às zonas internas da orogenia hercínica (Ferreira e Ferreira, 2004).

Assim, de modo geral, o Nordeste Transmontano caracteriza-se geologicamente por uma grande diversidade litológica que compreende, essencialmente, xistos, gnaisses, anfibolitos, filitos e granulitos, ocorrendo ainda, com menor expressão, rochas graníticas (Figura II.7).

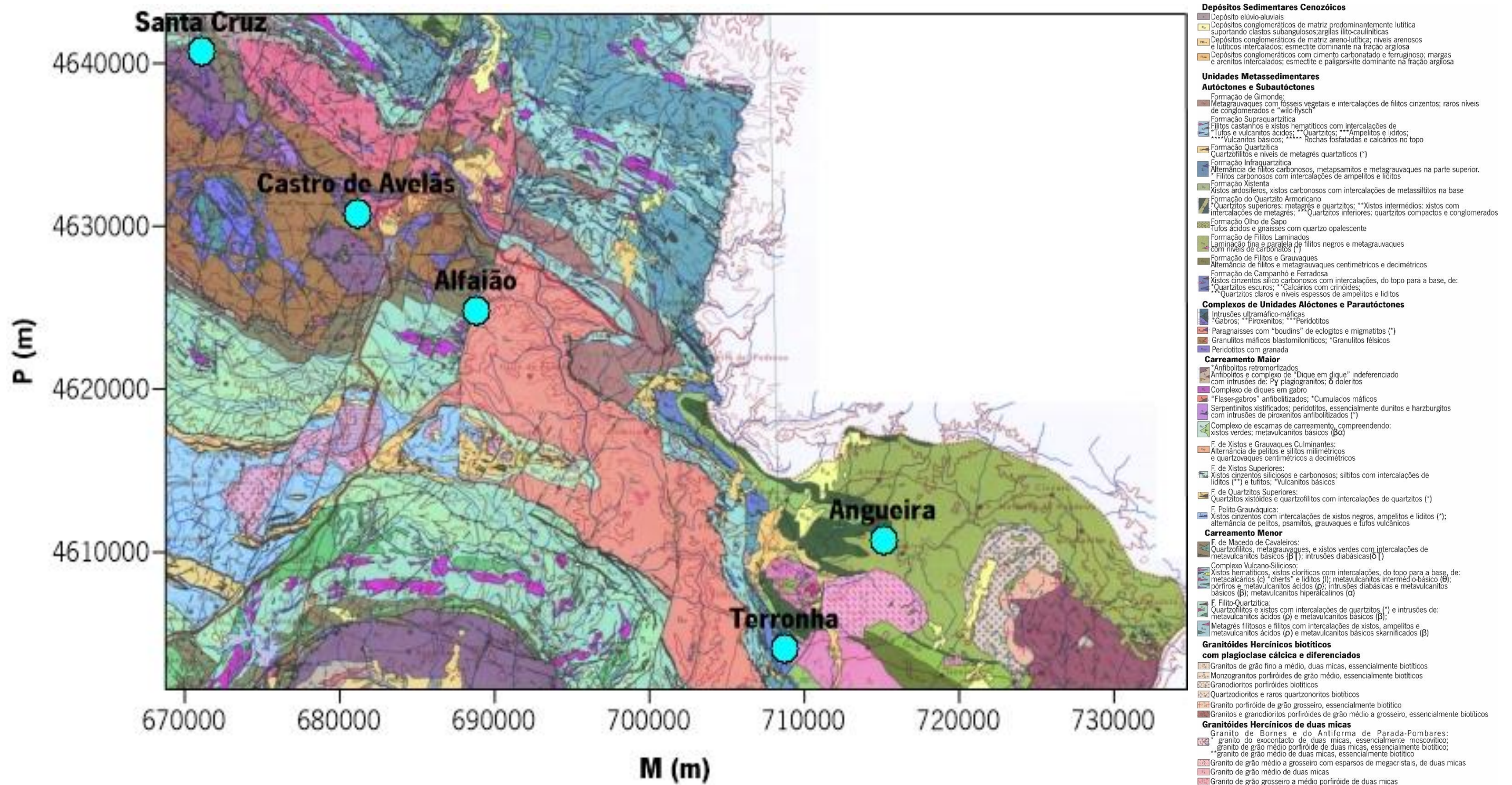


Figura II.7. Enquadramento geológico da área em estudo e ocorrências hidrominerais em estudo. Mapa elaborado no software Surfer com base na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Esta região integra-se no Maciço Hespérico que, por sua vez, representa o Varisco europeu no seu segmento mais ocidental (Ribeiro, 2013b). Atualmente, existe concordância quanto ao zonamento do Varisco Ibérico, contudo tal não se verifica quanto à cadeia Varisca no norte de Portugal. Esta divergência surge pelo facto deste sector, consistir numa zona axial da Cadeia Varisca, onde existe uma discordância ao nível geométrico e cronológico. As polaridades geométricas devem-se aos acidentes tectónicos principais resultando assim, numa distinção entre o sector a SW e o sector a NE. Da mesma forma, as polaridades cronológicas evidenciam ao longo do tempo uma migração das bacias sedimentares sinorogénicas (Ribeiro, 2013b; Dias e Ribeiro, 2013).

O zonamento do Varisco Ibérico foi inicialmente proposto por Lotze (1945) e constituiu a base do conhecimento geológico deste orógeno, uma vez que, as posteriores alterações consistiram em grande parte na afinação dos limites das zonas propostas. A partir da zonografia de Lotze houve uma evolução substancial do conhecimento do Varisco Ibérico, principalmente com a Teoria da Tectónica de Placas que permitiu encarar de um modo diferente a dinâmica do nosso planeta (Dias e Ribeiro, 2013).

O Varisco do Norte de Portugal foi dividido por Lotze (1945) em duas zonas, a Zona Galaico-Castelhana e a Zona Luso Oriental-Alcudiana (Figura II.8).



Figura II.8. Zonografia de Lotze (1945) do Varisco Ibérico. Retirado de Meireles (2011).

No entanto, com a referida evolução do conhecimento geológico do Varisco Ibérico, levaram a que Julivert *et al.* (1972) propusessem a criação da Zona Centro-Ibérica (Figura II.9).

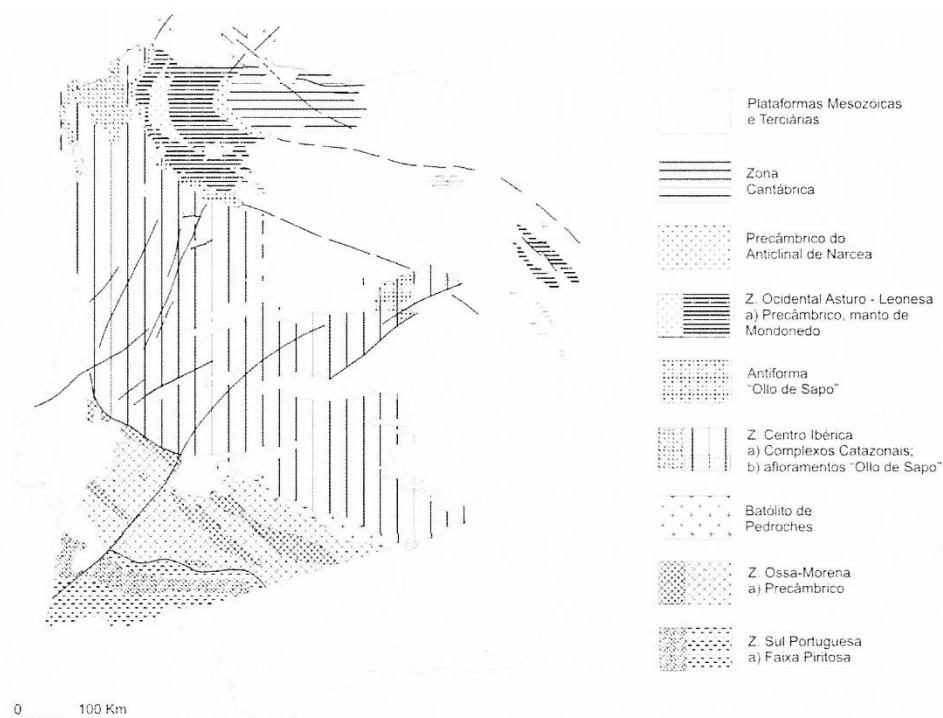


Figura II.9. Zonografia Julivert *et al.* (1972) do Varisco Ibérico. Retirado de Meireles (2011).

Esta consistia, como se pode observar na figura anterior, na junção das duas zonas individualizadas por Lotze. A proposta de Julivert *et al.* (1972) considerava uma "Sub-Zona" constituída pelos materiais com maior deformação e grau metamórfico do que as zonas propostas por Lotze. Estes autores reconheciam a contribuição dos materiais aí existentes apesar da controvérsia em torno do carácter alóctone dos maciços polimetamórficos (Dias e Ribeiro, 2013). Contudo, os maciços polimetamórficos, a elevada área abrangida por rochas metamórficas de alto grau e o abundante vulcanismo de idade silúrica foram os argumentos que levaram a que fosse considerado uma zona (Dias e Ribeiro, 2013). Tal foi formalmente proposto por Farias *et al.* (1987) como Zona Galiza-Trás-os-Montes (Figura II.10).

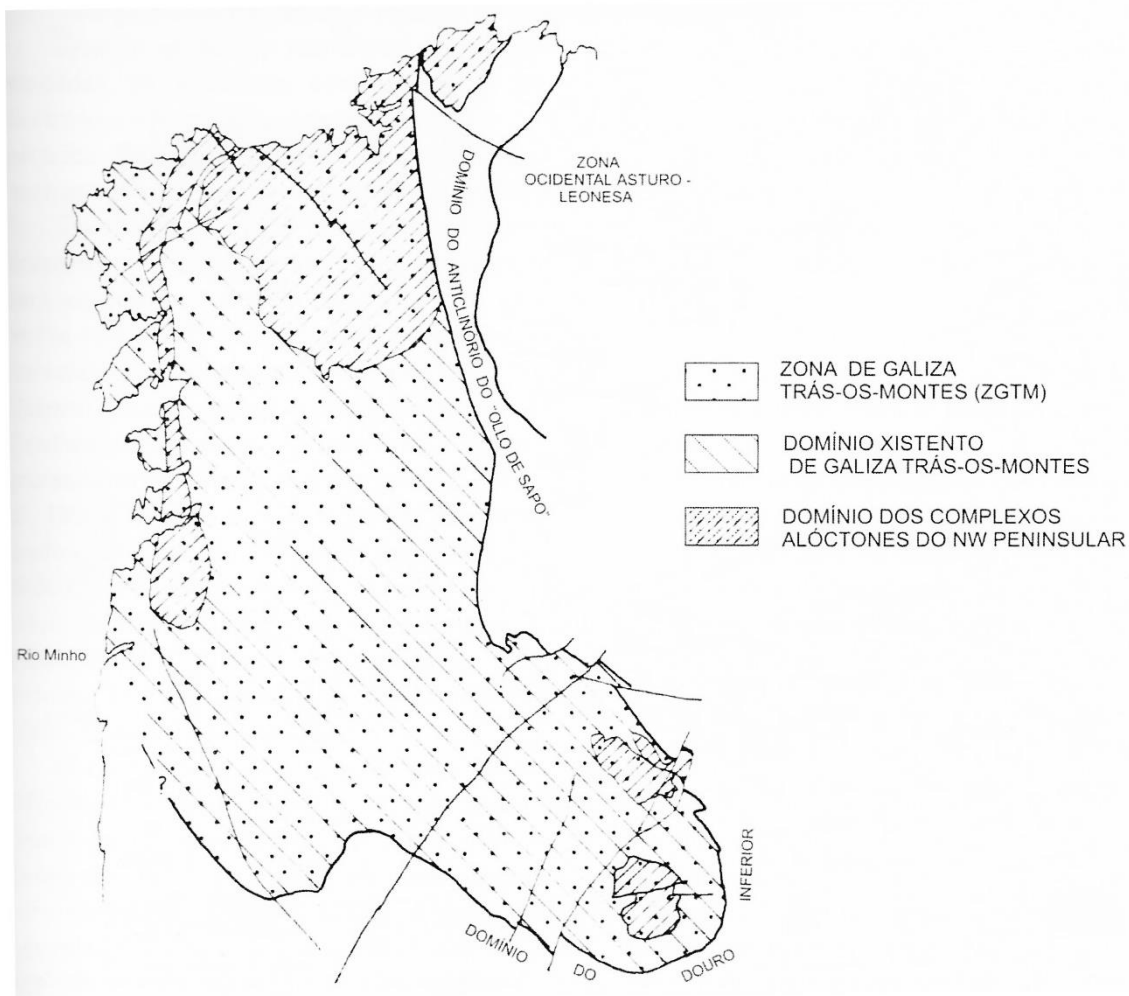


Figura II.10. Representação esquemática da Zona Galiza-Trás-os-Montes proposta por Farias *et al.* (1987). Retirado de Meireles (2011).

Atualmente, a questão em torno da Zona ou “*Sub-Zona*” Galiza-Trás-os-Montes ainda não é consensual, dado tratar-se de um empilhamento de mantos de carreamento distintos. Neste sentido, apresenta origens diferentes e, conseqüentemente, não se enquadra na definição original das restantes zonas de Lotze, visto que não tem uniformidade paleogeográfica (Dias e Ribeiro, 2013). Contudo, apesar desta controvérsia, tem sido utilizado com mais regularidade como Zona Galiza-Trás-os-Montes, pelas razões mencionadas.

Na definição original, a Zona Galiza-Trás-os-Montes é constituída por dois domínios sobrepostos, o Domínio Xistoso da Galiza-Trás-os-Montes e o Domínio dos Complexos Alóctones da Galiza-Trás-os-Montes. No primeiro domínio está englobado o Complexo Parautóctone, que apesar das semelhanças acentuadas com os metassedimentos da Zona Centro-Ibérica é de caráter alóctone. O segundo domínio diz respeito aos maciços metamórficos de alto grau, com rochas máficas e ultramáficas e aos testemunhos de metamorfismo de alta pressão (Dias e Ribeiro,

2013). Para além disto, os complexos alóctones são formados por uma sobreposição de unidades alóctones que têm sofrido deslocações, constituindo assim, parte de um grande empilhamento inicial de mantos (Ries e Shackleton, 1971).

A Zona Galiza-Trás-os-Montes corresponde a um sector no interior da Zona Centro-Ibérica em que ocorre a transição entre Unidades Autóctones, Parautóctones e Alóctones (Pérez-Estaún *et al.*, 2004; Pereira, 2006). O limite meridional da Zona Galiza-Trás-os-Montes é na região de Trás-os-Montes, em que os Complexos Alóctones do Maciço de Morais são os mais meridionais do NW Ibérico (Ribeiro *et al.*, 2013; Arenas *et al.*, 2004). Os materiais desta unidade morfoestrutural cavalgam sobre os da Zona Centro-Ibérica, resultando assim num empilhamento sucessivo de Unidades Alóctones, sendo estas o Complexo Alóctone Superior, o Complexo Alóctone Intermédio (Complexo Ofiolítico) e o Complexo Alóctone Inferior (Pereira e Ribeiro, 2006). As Unidades Alóctones separam-se entre si por carreamentos. O Complexo Parautóctone está limitado, inferiormente pela Zona Centro-Ibérica e superiormente pelo Complexo Alóctone Inferior, por duas superfícies de carreamento (Rodrigues *et al.*, 2013). Deste modo, o limite inferior é feito pelo Main Trás-os-Montes Thrust (MTMT) e o limite superior pelo carreamento de base do Complexo Alóctone Inferior (Pereira e Ribeiro, 2006; Dias e Ribeiro, 2013). Acresce ainda, que as Unidades Autóctones ocorrem na envoltória dos Maciços Polimetamórficos de Bragança e Morais (Figura II.11). Nestes maciços definem-se, do topo para a base, o Complexo Alóctone Superior, o Complexo Ofiolítico, o Complexo Alóctone Inferior e o Complexo Parautóctone (Meireles, 2000).

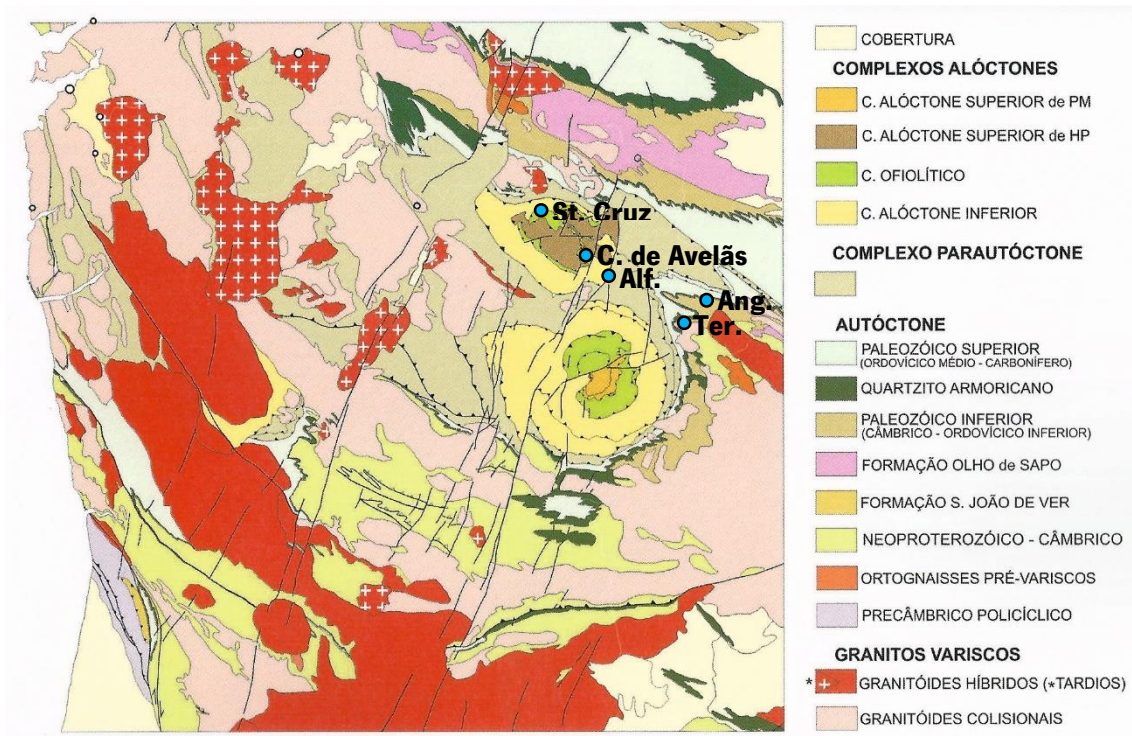


Figura II.11. Representação geral do quadro geológico da região NW do Maciço Ibérico, com discriminação dos Maciços Polimetamórficos de Bragança e Morais, assim como, das ocorrências hidrominerais sulfúreas em estudo. Retirado de Ribeiro *et al.* (2013).

Como foi referido, a área em estudo integra-se no Maciço Ibérico, mais concretamente na Zona Galiza-Trás-os-Montes. No Noroeste Peninsular, na Zona Galiza-Trás-os-Montes existem quatro complexos alóctones, o de Bragança e Morais no norte de Portugal e o de Órdenes e Cabo Ortegal no noroeste de Espanha (Figura II.12). A Banda Malpica-Tui é normalmente considerada um complexo alóctone, contudo esta é apenas uma unidade alóctone individual, Unidade Basal (Complexo Alóctone Inferior). Deste modo, a Banda Malpica-Tui não deve ser considerada, em sentido estrito, um complexo alóctone (Arenas *et al.*, 2004).

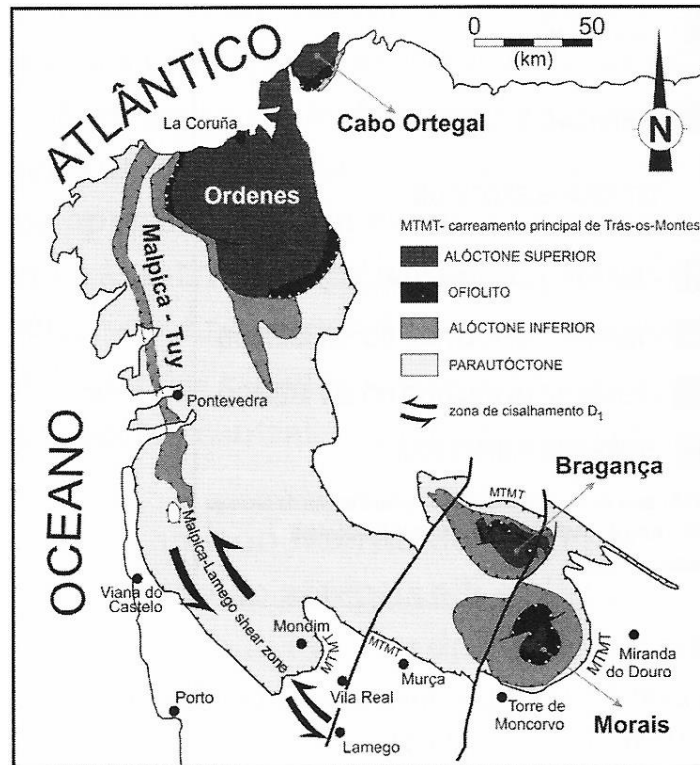


Figura II.12. Complexos Alóctones da Zona Galiza-Trás-os-Montes no NW Peninsular e MTMT (Main Trás-os-Montes Thrust - superfície de carreamento inferior do Complexo Parautóctone). Retirado de Ribeiro (2013b).

Maciço de Bragança

O Maciço de Bragança apresenta uma forma alongada, segundo a direção NW-SE (Figura II.13). Neste maciço, os alinhamentos tectónicos N90°E, N70°E e N50°W são relevantes para a captação dos cursos de água (Meireles, 2000).

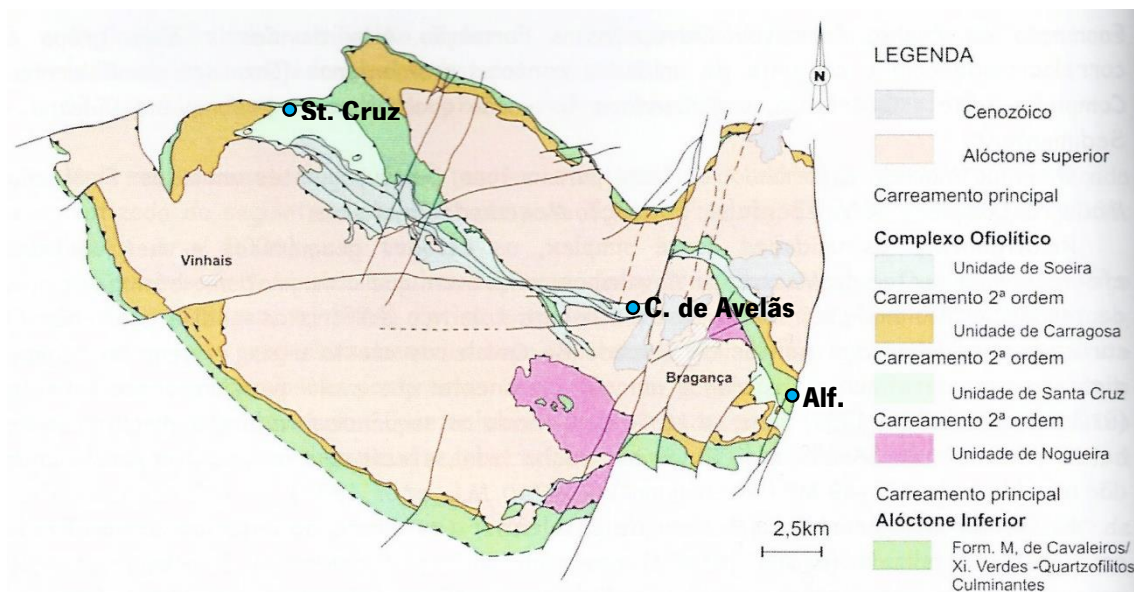


Figura II.13. Representação esquemática simplificada da geologia do Maciço de Bragança, em que estão projetadas algumas das ocorrências hidrominerais sulfúreas em estudo. Retirado Meireles (2011).

O Complexo Alóctone Superior, também designado de Terreno Polimetamórfico do NE de Trás-os-Montes, encontra-se melhor preservado no Maciço de Bragança. É de salientar, que quando se considera individualmente os Maciços de Bragança e Morais denota-se que estes complexos apresentam algumas peculiaridades que os distinguem (Pereira e Ribeiro, 2006; Ribeiro *et al.*, 2013). No Maciço de Bragança, as unidades deste complexo estão distribuídas de modo distinto pelas sinformas de Espinhosela-Baçal e Vila Boa de Ousilhão-Samil. A sinforma de Espinhosela-Baçal é constituída essencialmente por gnaisses e micaxistos com intercalações lenticulares de ecoglitos, surgindo também algumas porções de migmatitos. Por outro lado, as litologias da sinforma de Vila Boa de Ousilhão-Samil são essencialmente rochas máficas e ultramáficas, como granulitos e metaperidotitos. Deste modo, apenas na bordadura da sinforma de Vila Boa de Ousilhão-Samil é que surgem os gnaisses com ecoglitos (Meireles, 2000).

O Complexo Ofiolítico deste maciço, ao contrário do que acontece no Maciço de Morais, encontra-se suprimido devido a sucessivos cavalgamentos e por retrogradação para fácies de xistos verdes (Pereira e Ribeiro, 2006). Razão pela qual, apenas se encontra representado em pequenas porções descontínuas na bordadura das sinformas de Espinhosela e Ousilhão (Meireles,

2000). Ribeiro (1974) designa, genericamente, a unidade ofiolítica de Unidade de Soeira. Contudo, trabalhos mais recentes de Meireles e Ribeiro (1990) reestruturaram este complexo, definindo assim, três unidades principais, a Unidade de Soeira-Nogueira, Unidade de Santa Cruz e Unidade de Carragosa (Meireles, 2000). A Unidade Soeira-Nogueira apresenta-se extremamente tectonizada com direção NW-SE, pelo que no encaixante, xistos finos esteatizados e anfibolitos, ambos milonitizados, surgem tectonicamente instalados diversos corpos boudinados. Estes, de dimensão e composição variada, consistem em serpentinitos, anfibolitos, flaser gabros e gabros melanocráticos (Meireles, 2000). Na Unidade de Santa Cruz existem dois litótipos predominantes, xistos verdes e anfibolitos. De acordo com Prichard *et al.* (1991), primitivamente os xistos verdes eram um basalto com epidoto, feldspatos e anfibola. Os xistos verdes consistem em xistos cloríticos de textura milonítica, com abundante esfena e epidoto. Este litótipo apresenta intercalações de rocha verde escura com granulometria fina (Meireles, 2000). Nos anfibolitos denota-se retrogradação para fácies de xistos verdes. Estes anfibolitos caracterizam-se por possuir actinolite, albite, epidoto e leucoxena como associação mineralógica predominante. Por fim, na Unidade da Carragosa predominam, genericamente, os anfibolitos. Esta unidade ocorre na base da sinforma de Espinhosela, contudo no núcleo desta sinforma (a oeste da Aldeia de Rio Frio), estes anfibolitos afloram em janela tectónica. Anthonioz (1972) referiu a semelhança destes anfibolitos com os do Maciço de Morais. Geologicamente, consistem em anfibolitos, de grão fino, castanho pardo em que a foliação está bem marcada (Meireles, 2000).

O Complexo Alóctone Inferior é constituído por um conjunto de unidades litostratigráficas que, à escala cartográfica, não são separáveis (Ribeiro *et al.*, 2013; Pereira e Ribeiro, 2006). Estas unidades circundam o Maciço de Bragança e Morais, motivo pela qual também se utiliza a designação de Ribeiro (1974), Complexo de Unidades Centro-Transmontanas (Ribeiro *et al.*, 2013). No Maciço de Bragança, as litologias predominantes do Complexo Alóctone Inferior são os xistos verdes e vulcanitos básicos, assim como, quartzofilitos cinzentos e grauvaques (Meireles, 2000).

Maciço de Morais

O Maciço de Morais, ao contrário do Maciço de Bragança, apresenta uma forma arredondada (Figura II.14). Acresce ainda, que constitui um dos registos conhecidos mais completo do ciclo geológico posterior ao Ciclo Cadomiano.

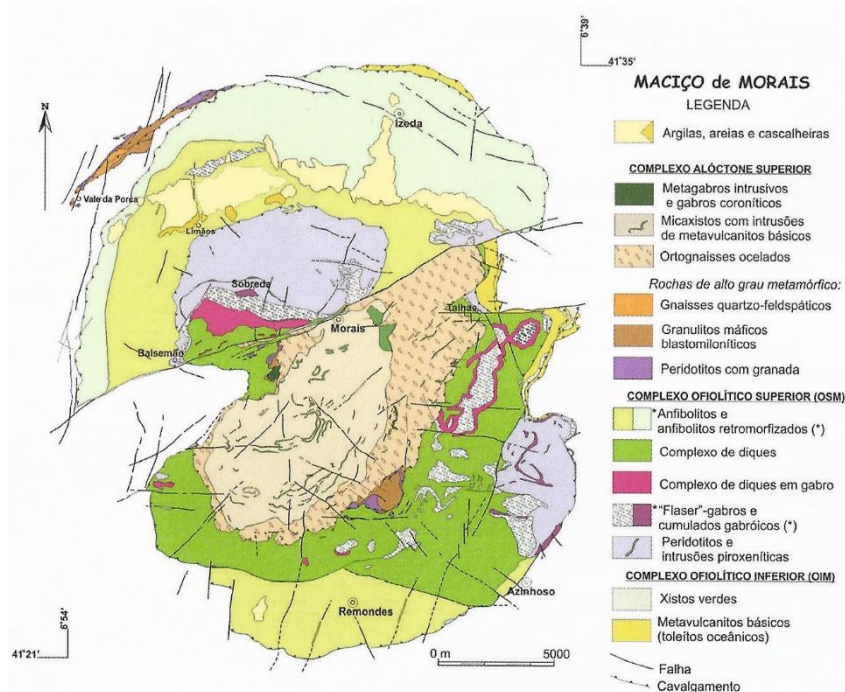


Figura II.14. Representação esquemática simplificada da geologia do Maciço de Morais. Retirado de Ribeiro *et al.* (2013).

No Complexo Alóctone Superior do Maciço de Morais reconhecem-se duas sequências de crosta continental distintas. As unidades que se destacam na sequência de crosta continental superior e média são os Micaxistos de Lagoa e os Ortognaisses Ocelados de Lagoa. Estas unidades encontram-se intruídas, nas fácies anfibolíticas com granada, por diques máficos. Por sua vez, a sequência de crosta continental inferior com alto grau de metamorfismo está presente nas unidades de Vale da Porca, Caminho Velho e Vinhas, alinhadas segundo a direção N35°W (Ribeiro *et al.*, 2013).

O Complexo Ofiolítico do Maciço de Morais é o que se encontra melhor exposto no NW Ibérico, preservando uma sequência completa de crosta oceânica. Esta sequência está dividida em duas unidades, as Unidades de Izeda-Remondes e de Morais-Talhinhas. Estratigraficamente, a Unidade de Izeda-Remondes (unidade inferior) separa-se da Unidade de Morais-Talhinhas (superior), pelo carreamento intermédio de Limões. Na unidade inferior, os anfibolitos e peridotitos, que correspondem aos termos superiores e inferiores da sequência ofiolítica, estão

melhor preservados e separam-se por falhas normais. Por outro lado, na unidade superior dominam os termos gabroicos e ultramáficos, apesar de se reconstituir o perfil completo da crosta oceânica nesta unidade. Acresce que na Unidade de Izeda-Remondes, nas proximidades do carreamento, as fácies anfibolíticas com granada estão retrogradadas para fácies de xistos verdes e na Unidade de Morais-Talhinhas está representada a fácies de transição das fácies anfibolíticas para granulíticas (Ribeiro *et al.*, 2013).

No Maciço de Morais, a sequência litostratigráfica do Complexo Alóctone Inferior, a leste da Falha da Vilariça, encontra-se repetida por um carreamento interno resultando em “*dois subdomínios*” com aproximadamente a mesma organização interna (Ribeiro *et al.*, 2013). O *simplex* de Macedo de Cavaleiros, assim como, o *duplex* de Pombais não se enquadram nestes subdomínios, dado que ambos estão localizados no topo deste complexo (base do Complexo Ofiolítico de Morais). No subdomínio inferior está representada uma macrodobra deitada (1.ª fase Varisca), em que o flanco inverso está preservado no sector SSE de Castelo Branco (Mogadouro). No subdomínio superior, existe uma segunda macrodobra deitada, em que está exclusivamente representado o flanco normal. Tal sucede, porque nesta segunda macrodobra o flanco inverso está completamente suprimido pelo carreamento interno deste complexo (Ribeiro *et al.*, 2013). De um modo geral, na Figura II.15 pode-se observar as Unidades Alóctones do Maciço de Morais.

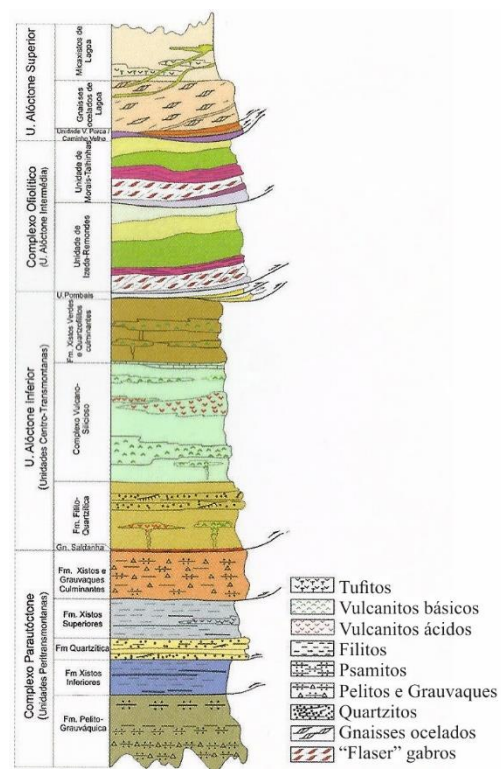


Figura II.15. Coluna litostratigráfica geral do Complexo Parautoctone e das Unidades Alóctones do Maciço de Morais. Retirado de Ribeiro *et al.* (2013).

Enquadramento geológico e geomorfológico local

Ocorrência de Alfaião

A ocorrência hidromineral designada de “Alfaião” situa-se a cerca de 9 km da cidade de Bragança. Assim, localiza-se na freguesia com o mesmo nome (Alfaião), no concelho e distrito de Bragança, como se pode observar na Figura II.16.

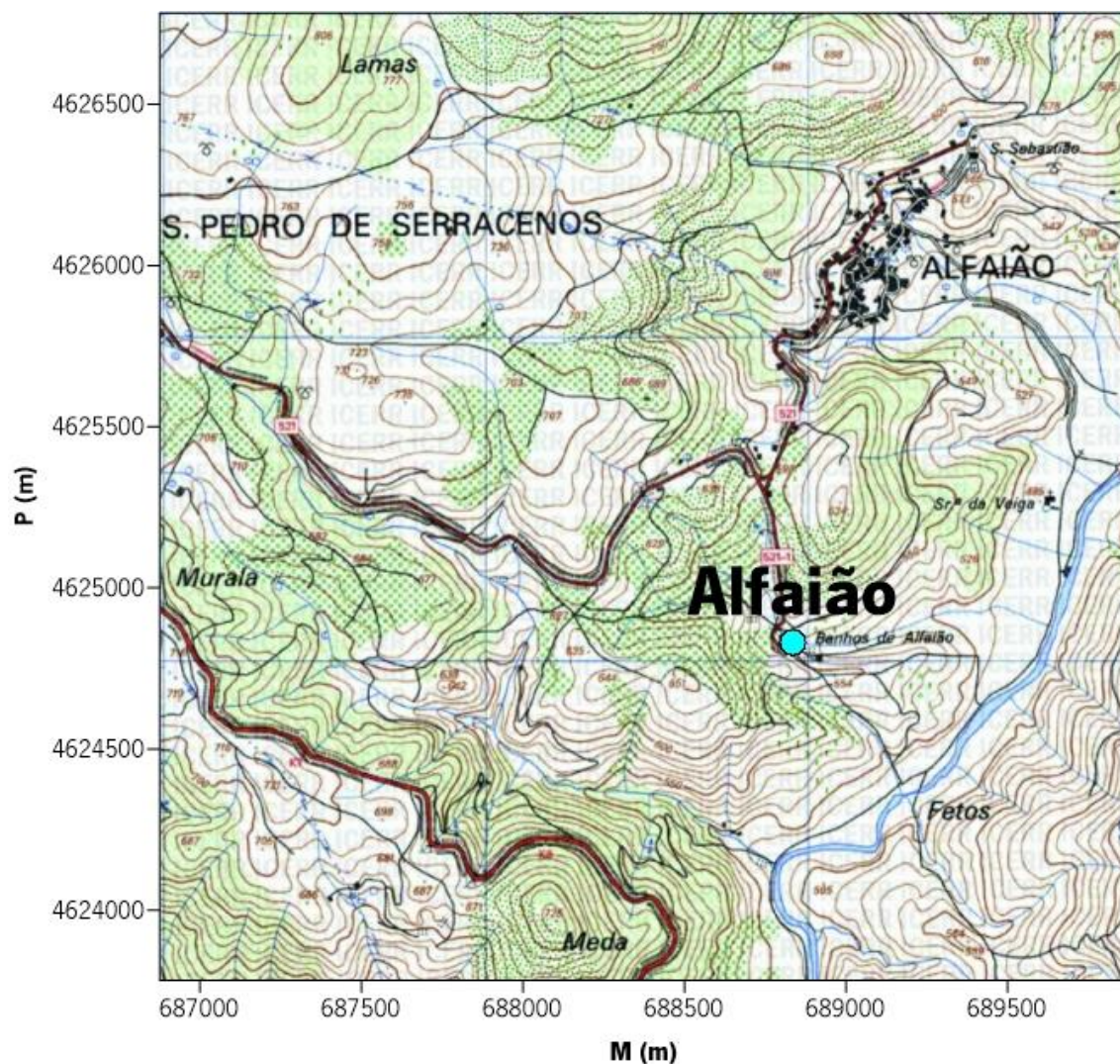


Figura II.16. Localização da ocorrência hidromineral de Alfaião (círculo azul). Mapa elaborado no *software* Surfer com base na folha 38 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Atualmente, o edifício dos balneários que antigamente utilizava as aptidões desta ocorrência encontra-se em ruínas. Esta ocorrência era indicada para doenças de pele e reumatismo (D´Almeida e Almeida, 1970).

Geomorfologia

Numa escala de maior pormenor, a ocorrência hidromineral de Alfaião enquadra-se na sub-bacia do Rio Fervença, uma vez que, se situa na margem esquerda da Ribeira de Penacal, afluente deste. O Rio Fervença é afluente do Rio Sabor que, por sua vez, é afluente da margem direita do Rio Douro.

Geologia

Do ponto de vista geológico, esta ocorrência hidromineral insere-se no domínio da Formação dos Xistos e Grauvaques Culminantes. Inicialmente foi estabelecida por Ribeiro (1974) como uma unidade designada de Xistos e Grauvaques Culminantes (Rodrigues, 2006). Esta formação é limitada, inferiormente pela Formação dos Xistos Superiores através de um contacto estratigráfico e superiormente, o seu limite não é conhecido, visto que na região a SE de Bragança é cortada pelo carreamento de base do Complexo Alóctone Inferior. Ao nível espacial, denota-se que esta abrange uma vasta extensão, em que o seu traçado forma um arco na envolvência do Maciço de Morais, desde Alfaião (SE de Bragança) até Vila de Ala (Mogadouro).

A Formação dos Xistos e Grauvaques Culminantes consiste numa sucessão contínua de alternâncias de filitos e metagrauvaques, ocorrendo também metassiltitos e psamitos finos (Rodrigues, 2006). A espessura desta formação é muito variável, observando-se níveis centimétricos a bancadas possantes. Os grãos detriticos de feldspato, assim como, as diversas classes granulométricas permitiram deduzir que os metagrauvaques, mais ou menos quartzosos, constituem uma fácies textural e composicionalmente imatura (Rodrigues, 2006).

Relativamente à idade desta formação apenas se pode afirmar que esta é deduzida a partir da idade atribuída à Formação dos Xistos Superiores e, portanto, pós-landoveriana média a superior. Tal sucede devido ao facto de ainda não se ter encontrado qualquer vestígio fóssil.

Segundo Lima *et al.* (2013), esta ocorrência encontra-se no contacto entre o Complexo Alóctone Inferior e o Complexo Parautóctone.

Assim, a Figura II.17 ilustra os substratos geológicos envolventes à ocorrência de Alfaião, assim como, os afloramentos analisados em trabalho de campo com maior pormenor (local 1, 2 e 3). Na proximidade da ocorrência de Alfaião não existiam muitas rochas aflorantes. Deste modo, no local 3, como o afloramento de xisto era pequeno e sem grande diaclasamento, apenas tem utilidade na medida em que demonstra que na envolvência desta ocorrência estamos perante este tipo de rocha.

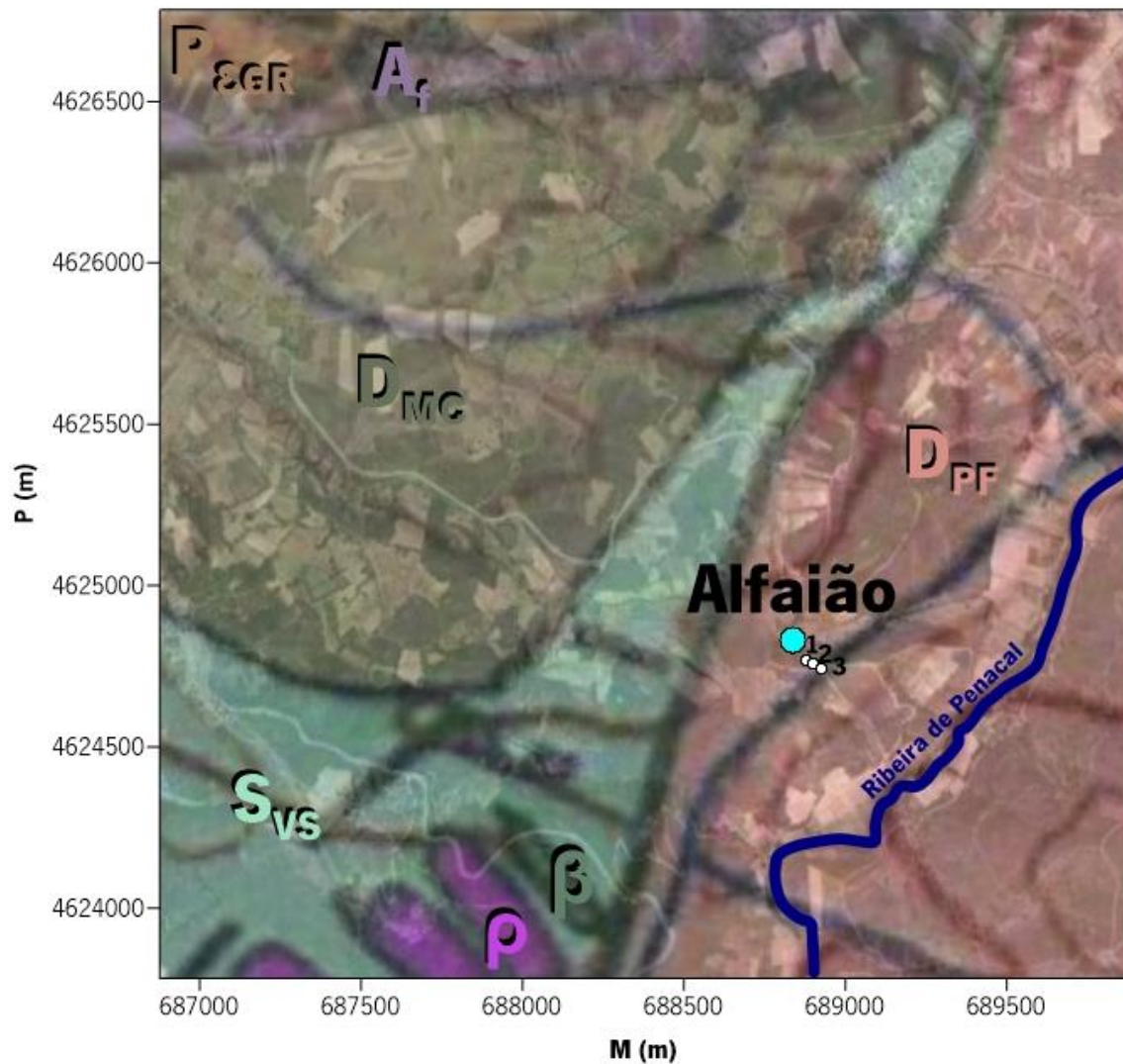


Figura II.17. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Alfaião e projeção dos locais estudados em campo (1, 2 e 3). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no *software* Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 38 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

De acordo com a figura anterior verifica-se que, a ocorrência hidromineral se situa na proximidade do contacto entre o Complexo Alóctone Inferior (S_{VS}) e o Complexo Parautóctone (D_{PF}). Para além disto, também se observa que, em trabalho de campo, foram analisados três locais. Deste modo, as litologias observadas na envólveda da ocorrência hidromineral de Alfaião são os xistos, tal como se pode observar na Figura II.18. Como referido anteriormente, apenas nos locais 1 e 2, os afloramentos foram analisados com maior pormenor devido às características do afloramento no local 3. Acresce ainda referir que, em cada afloramento, determinou-se a litologia e, caso existisse, as famílias de diáclases.



Figura II.18. Fotografias dos afloramentos no local 1 (a) e no local 2 (b) e, respetivas famílias de diáclases.

Em trabalho de campo, identificaram-se dois tipos litológicos diferentes e, portanto, apenas se recolheu amostras de campo em dois locais. Assim, identificou-se no local 1 um afloramento de xisto meteorizado (Figura II.19a) e nos locais 2 e 3 afloramentos de xistos (Figura II.19b).

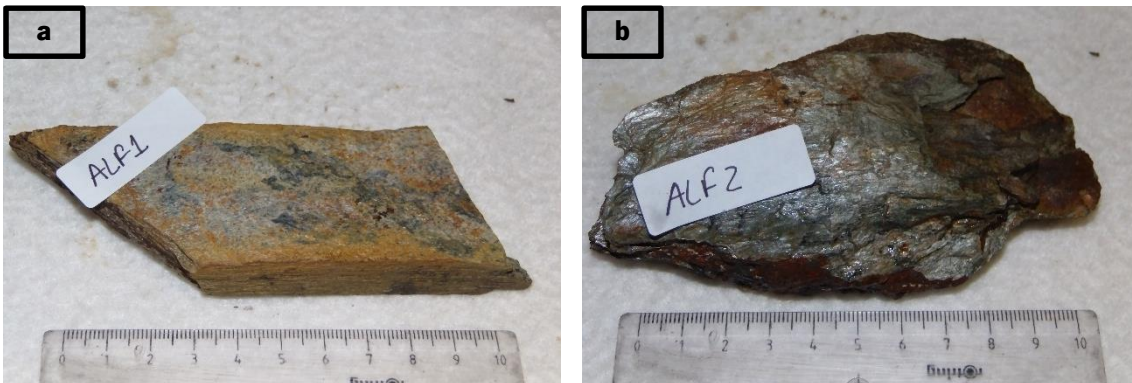


Figura II.19. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Xisto meteorizado do local 1; b – Xisto do local 2.

Acresce ainda que, nos locais 1 e 2, os afloramentos apresentam várias famílias de diáclases, como se pode observar no Quadro II.1.

Quadro II.1. Famílias de diáclases observadas na envolvência da ocorrência hidromineral de Alfaião.

Local 1	Local 2
1 - N 0°; subvertical	1 - N 100°; 50° S
2 - N 80°; 15° S	2 - N 145°; 60° E
3 - N 120°; 60° NE	

De modo a compreender as famílias de diáclases presentes nos afloramentos da envólveia da ocorrência hidromineral de Alfaião, procedeu-se ao estudo destas no *software* Dips. Assim, determinou-se a reta de maior declive (RMD) de cada plano de descontinuidade e, conseqüentemente, estas foram inseridas no *software*. O *software* Dips permite projetar na rede de Schimdt os polos de cada RMD, sendo também possível visualizar os seus planos médios. Deste modo, obtém-se um diagrama de isodensidades, em que é possível determinar a atitude média de cada família de diáclases. Na Figura II.20 pode-se observar que existem quatro famílias de diáclases, não existindo uma família dominante.

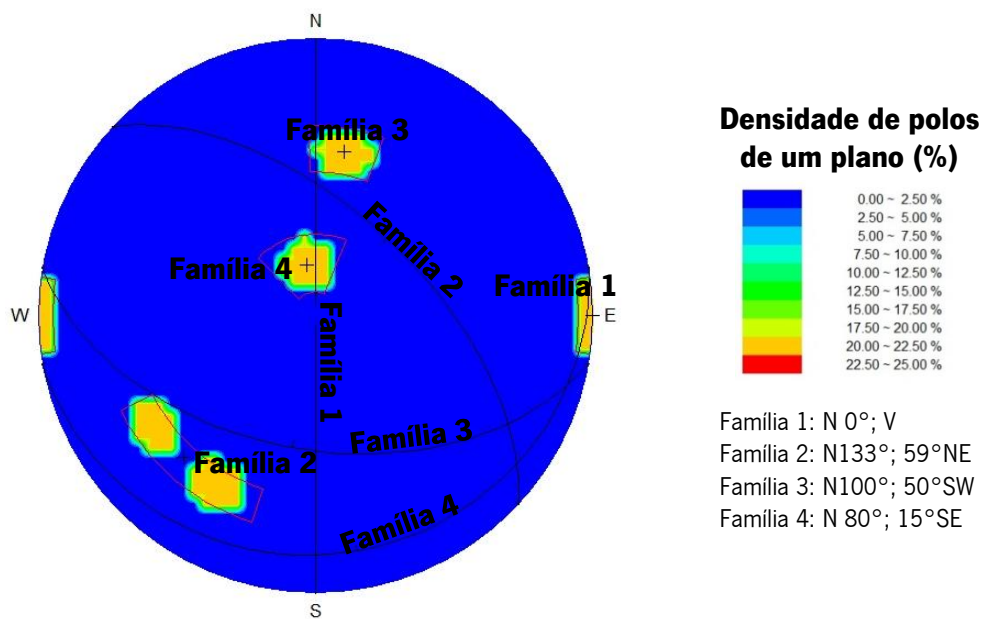


Figura II.20. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envólveia da ocorrência de Alfaião. Este diagrama foi efetuado com recurso ao *software* Dips.

Ocorrência de Santa Cruz

A ocorrência designada de “Santa Cruz” é, das ocorrências hidrominerais em estudo, a que se situa no sector mais a norte. Neste sentido, localiza-se na freguesia de Santa Cruz, concelho de Vinhais, distrito de Bragança, mais concretamente na margem esquerda do Rio Tuela (Figura II.21).

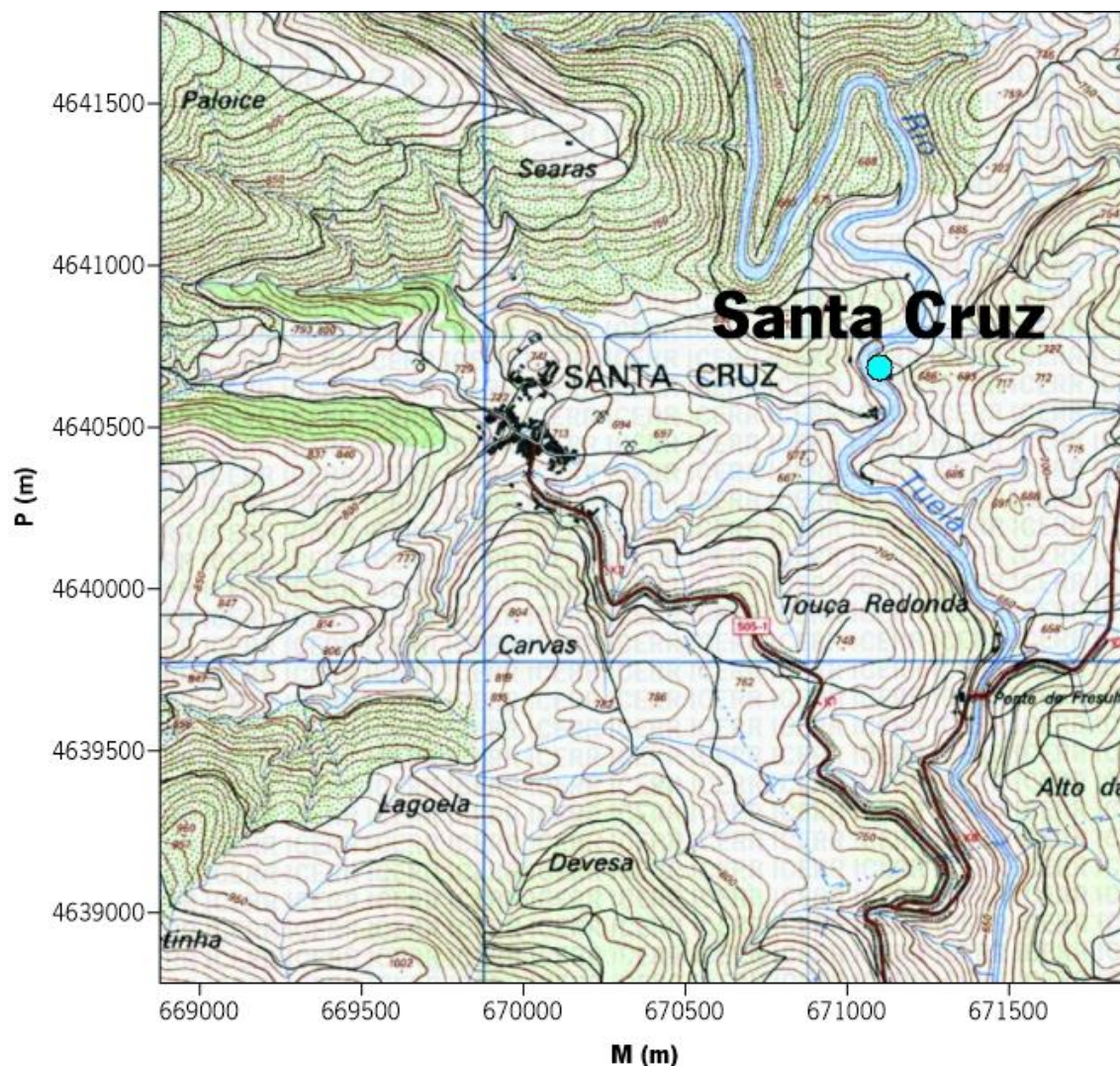


Figura II.21. Localização da ocorrência hidromineral de Santa Cruz (círculo azul). Mapa elaborado no *software* Surfer com base na folha 24 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Antigamente, esta ocorrência fazia parte de um complexo termal constituído por dois edifícios, sendo indicado para doenças de pele e reumatismo. Contudo, era mais procurado para tratamento de doenças de pele. Atualmente, este complexo termal encontra-se fechado (D´Almeida e Almeida, 1970).

Geomorfologia

No sector próximo desta ocorrência as superfícies de erosão estão representadas por relevos antigos, como a Serra de Montesinho e por relevos residuais do tipo cristas quartzíticas, como a Serra das Barreiras Brancas (Meireles, 2000).

A ocorrência de Santa Cruz insere-se no Maciço de Bragança e, neste o relevo consiste, essencialmente, em colinas de vertentes esbatidas. Neste sentido, nas colinas das áreas xistentas observa-se que as encostas a sul são mais suaves, enquanto as viradas a norte apresentam maior declive (Meireles, 2000).

Ao nível da rede de drenagem destaca-se que esta é predominantemente dendrítica e encontra-se controlada pelas litologias, assim como, pelas estruturas (Meireles, 2000).

Numa escala de mais pormenor esta ocorrência hidromineral enquadra-se na bacia hidrográfica do Rio Tuela. Este rio em junção com o Rio Rabaçal forma o Rio Tua, afluente da margem direita do Rio Douro. A bacia hidrográfica do Rio Tuela é alongada segundo a orientação NE-SW e apresenta em média uma altitude mais elevada do que a bacia hidrográfica do Rio Sabor. Esta diferença de altitudes deve-se à falha da Vilariça de orientação NNE-SSW e, conseqüentemente, à elevação do bloco Oeste (Meireles, 2000).

Geologia

De acordo com a folha 3-D da Carta Geológica de Portugal à Escala de 1/50 000 (Figura II.22) constata-se que, esta ocorrência se projeta nos aluviões atuais do Holocénico. Uma vez que, a rede de drenagem é dendrítica e fortemente controlada pelas estruturas e litologias, observa-se que os rios se encontram bem encaixados e com manchas aluvionares restritas. Os aluviões têm maior expressão do que os metassedimentos Paleozoicos, na área da sinforma de Espinhosela. No entanto, os aluviões consistem apenas em depósitos de cobertura, pelo que a ocorrência de Santa Cruz deverá estar na verdade inserida sobre as Unidades Centro Transmontanas (D_{MC}). Esta consiste numa sequência metassedimentar constituída essencialmente por filitos cinzento-escuro e psamitos com alternâncias milimétricas e centrimétricas de quartzofilitos cinzentos e xistos negros. Acresce ainda que, no sector entre Dine e Fresulfe, ocorrem bancadas decimétricas a métricas de quartzovaques (D_{MC}) na passagem a xistos verdes ($D_{MC}\beta_t$). A ocorrência de Santa Cruz, como se pode observar pela Figura II.22, localiza-se nesta transição das Unidades Centro Transmontanas.

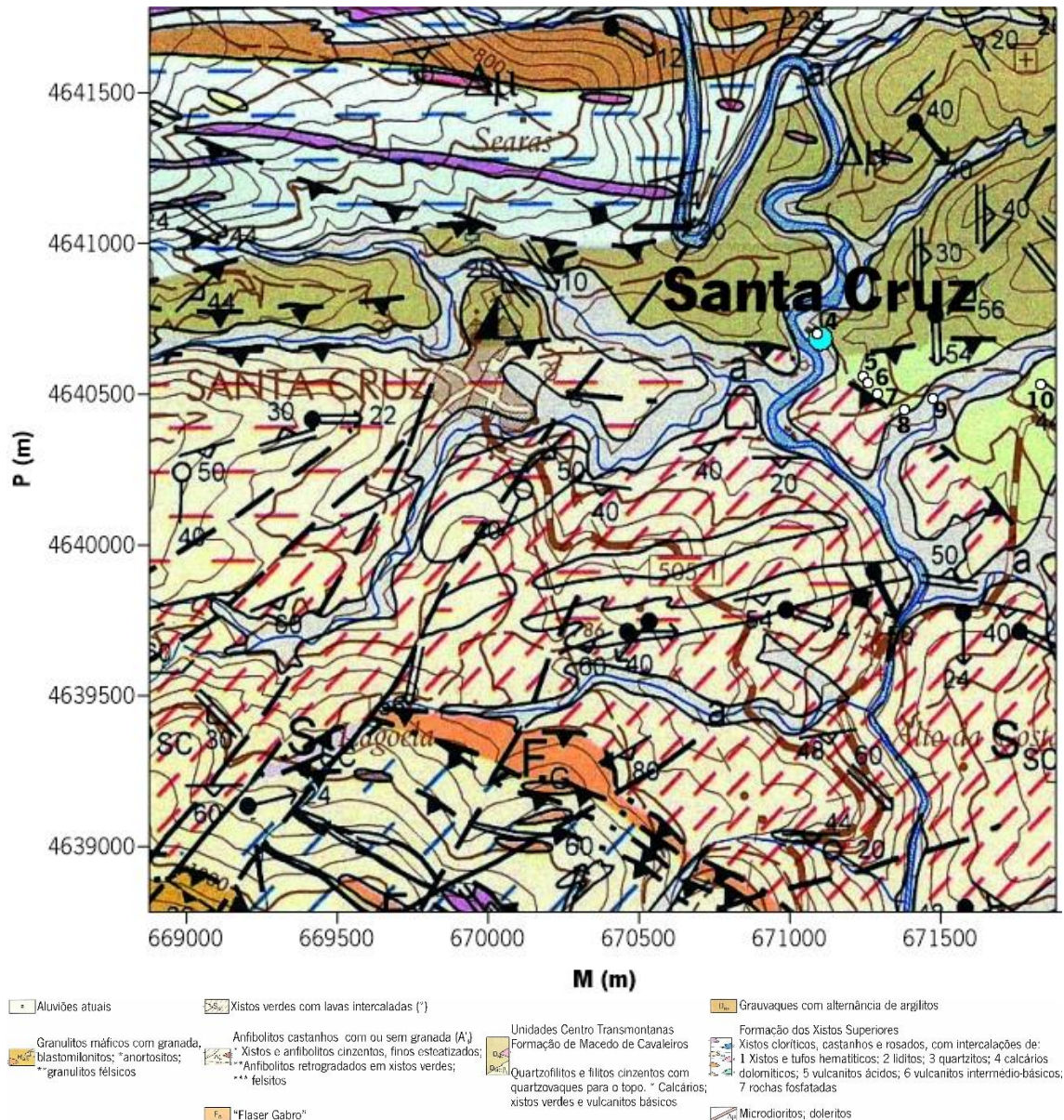


Figura II.22. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Santa Cruz (círculo azul) e projeção dos locais estudados (4 a 10). Mapa elaborado no *software* Surfer com base na folha 3-D da Carta Geológica de Portugal à Escala 1/50 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Acresce ainda que, esta ocorrência se apresenta muito próxima da transição entre as Unidades Centro Transmontanas (D_{MC}) e a Unidade de Santa Cruz (A'_i^{**}).

Nas Unidades Centro Transmontanas reconhecem-se dois conjuntos litológicos diferentes, os xistos verdes e vulcanitos básicos e os quartzofilitos e filitos cinzentos, com quartzovaques no topo da camada. Acresce ainda que, as Unidades Centro Transmontanas consistem no Complexo Alóctone Inferior do Maciço de Bragança.

Por sua vez, a Unidade de Santa Cruz já foi descrita anteriormente, pelo que se destaca que esta compõe o Complexo Ofiolítico do Maciço de Bragança.

Assim, a ocorrência hidromineral de Santa Cruz encontra-se muito perto do cavalgamento provável. A existência deste cavalgamento, faz todo o sentido, dado que este se projeta na transição entre dois Complexos Alóctones (o inferior e o intermédio), que como vimos anteriormente, consistem num empilhamento sucessivo de mantos que são separados por cavalgamentos. (Meireles, 2000)

Como se observou na Figura II.22 foram analisados sete locais em trabalho de campo, projetando-se a maioria destes sob o domínio dos xistos verdes e vulcanitos básicos. No entanto, os afloramentos observados tinham como substratos geológicos os anfibolitos e os xistos, como se pode observar na Figura II.23.

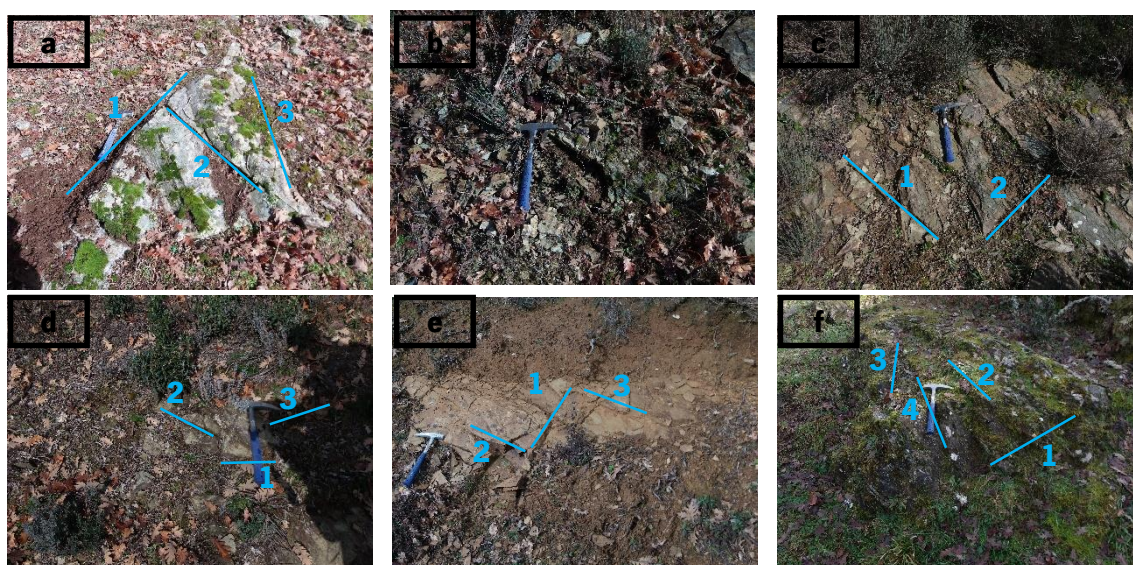


Figura II.23. Fotografias dos afloramentos nos locais 4 (a), 5 (b), 7 (c), 8 (d), 9 (e) e 10 (f) e, respectivas famílias de diáclases.

Na envolvente da ocorrência hidromineral de Santa Cruz apenas se recolheu amostras em dois locais, uma vez que, a litologia era a mesma em todos os locais estudados. Assim, as amostras recolhidas apenas diferem no grau de alteração que apresentam (Figura II.24).

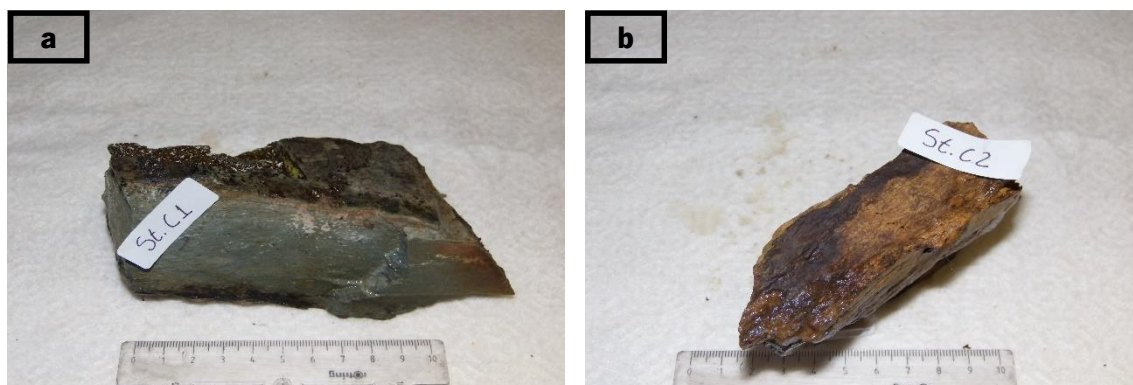


Figura II.24. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Anfibolito do local 4; b – Xisto meteorizado do local 9.

As famílias de diáclases determinadas nos afloramentos analisados podem ser consultadas no Quadro II.2.

Quadro II.2. Famílias de diáclases observadas na envólvecia da ocorrência hidromineral de Santa Cruz.

Local 4	Local 5	Local 6	Local 7	Local 8	Local 9	Local 10
1 - N 40°; 30° NW	1 - N 30°; 40° NE	1 - N 140°; subvertical	1 - N 130°; 70° SW	1 - N 140°; subvertical	1 - N 10°; 70° E	1 - N 0°; 60° E
2 - N 140°; 35° SW	2 - N135°; 75° SW	2 - N10°; subvertical	2 - N 0°; 80° E	2 - N 350°; subvertical	2 - N 80°; 65° S	2 - N 80°; subvertical
3 - N 5°; 70° E			3 - N 110°; 70° S		3 - N 140°; 70° SW	3 - N 130°; subvertical
						4 - N 110°; 65° N

Nos afloramentos estudados, observaram-se três famílias de diáclases na envólvecia da ocorrência de Santa Cruz. A Figura II.25 ilustra as várias famílias de diáclases identificadas verificando-se que, das três famílias, a família 1 é a dominante.

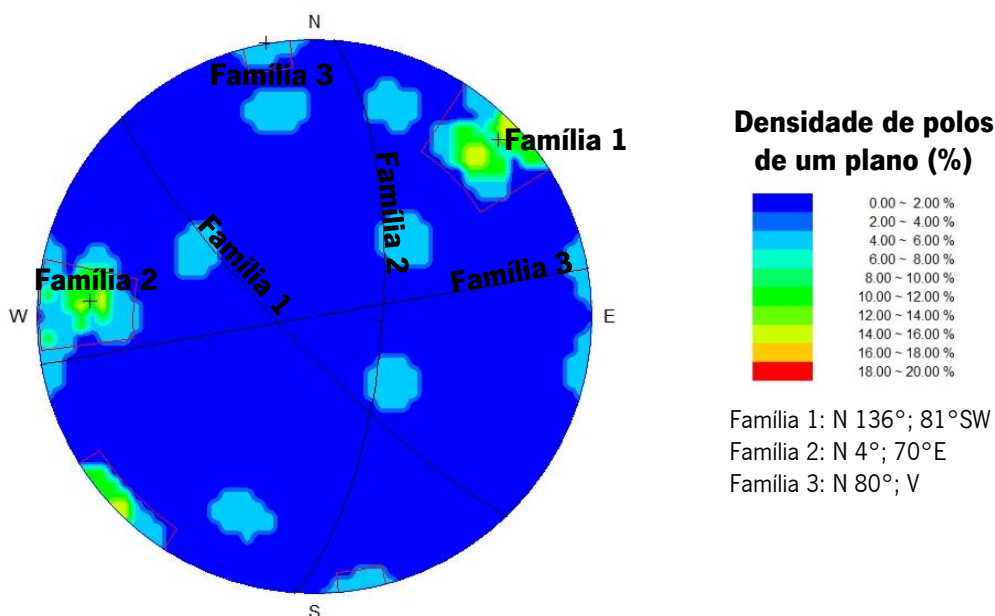


Figura II.25. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envólvecia da ocorrência de Santa Cruz. Este diagrama foi efetuado com recurso ao *software* Dips.

Ocorrência de Castro de Avelãs

A denominada ocorrência hidromineral de “Castro de Avelãs” é a que se situa mais perto da sede de distrito das ocorrências em estudo, a cidade de Bragança. Esta ocorrência localiza-se na freguesia de Gosteí, concelho e distrito de Bragança, como se pode observar na Figura II.26.

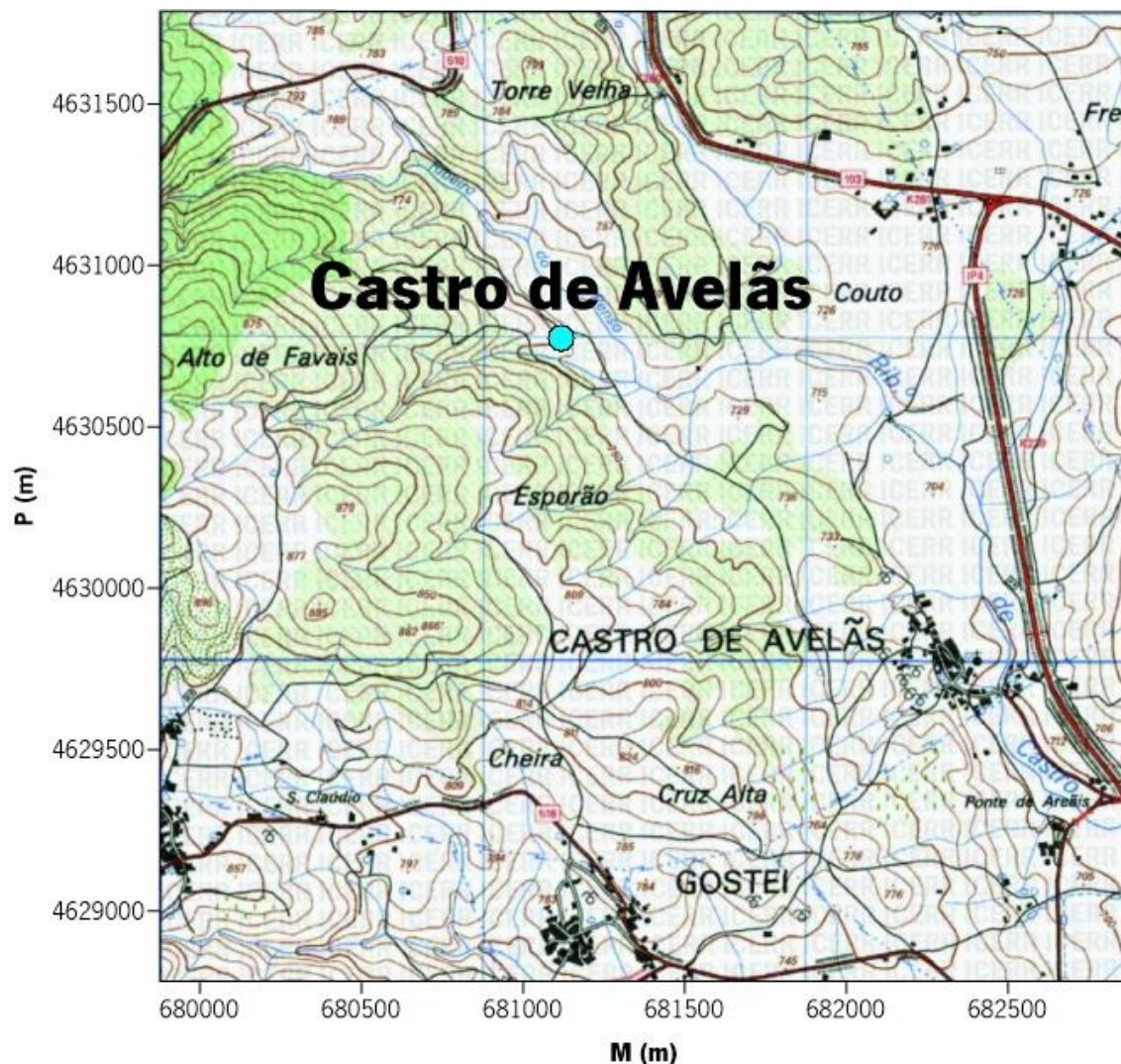


Figura II.26. Localização da ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs (círculo azul). Mapa elaborado no *software* Surfer com base na folha 37 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Ao nível terapêutico, a ocorrência de Castro de Avelãs era indicada para doenças de pele (D´Almeida e Almeida, 1970).

Geomorfologia

A uma escala mais reduzida, a ocorrência de Castro de Avelãs situa-se na margem direita do Ribeiro de Penso, afluente do Ribeiro de Castro. Deste modo, esta ocorrência hidromineral insere-se na sub-bacia do Rio Fervença, visto que o Ribeiro de Castro é afluente deste rio. Este rio é afluente do Rio Sabor, que constitui um dos afluentes da margem direita do Rio Douro.

Geologia

Do ponto de vista geológico, a ocorrência de Castro de Avelãs integra-se no Complexo Ofiolítico do Maciço de Bragança.

No Complexo Ofiolítico dos maciços polimetamórficos do NE de Portugal, identificam-se quatro conjuntos litológicos diferentes. Estes são, do topo para base, os anfibolitos espessos e complexo de diques com muita deformação (A), o complexo de diques em gabro (diques inferiores designado de D_6 , os “Flaser-gabros” que se encontram anfibolitizados e os cumulos máficos (F_6) e, por fim, as rochas ultramáficas, principalmente, dunitos, harzburgitos e serpentinitos xistificados denominado de ψ_6 (Pereira e Ribeiro, 2006).

A ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs insere-se, mais concretamente, no domínio litológico dos anfibolitos (Figura II.27).

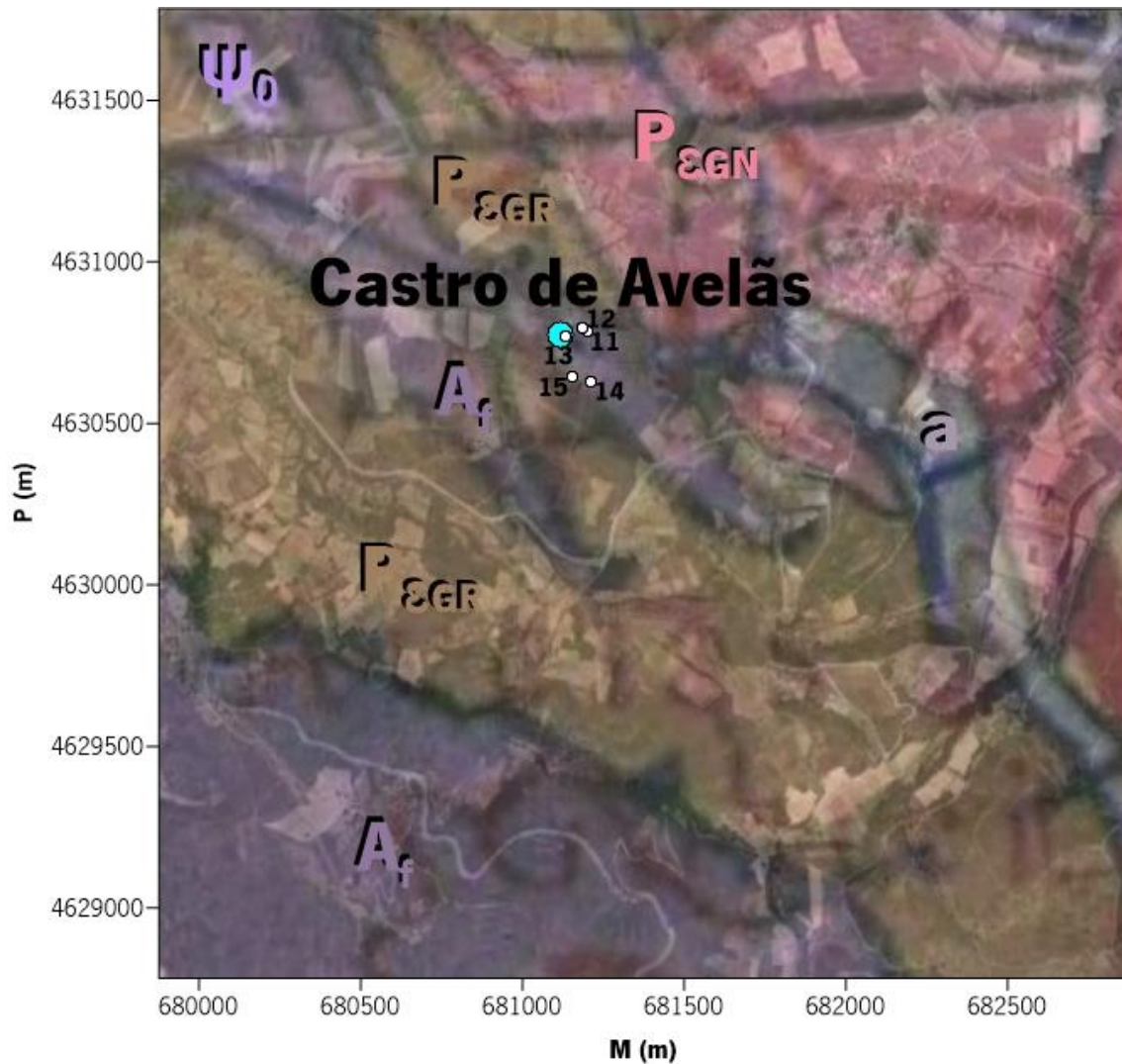


Figura II.27. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs e projeção dos locais estudados em campo (11 a 15). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no *software* Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 37 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Pela observação da figura anterior constata-se que, esta ocorrência hidromineral se localiza na proximidade do contacto entre o Complexo Ofiolítico (A_f e ψ_0) e o Complexo Alóctone Superior (P_{EGR} e P_{EGN}). Para além disto, como podemos observar pela figura, os locais estudados em trabalho de campo inserem-se no mesmo substrato geológico, os anfibolitos. Assim, dos cinco locais analisados, apenas se recolheu amostra no local 11. No entanto, foram determinadas as várias famílias de diáclases em cada afloramento estudado, como se pode observar na Figura II.28.



Figura II.28. Fotografias dos afloramentos nos locais 11 (a), 12 (b), 13 (c), 14 (d) e 15 (e) e, respetivas famílias de diáclases.

Como referido anteriormente, a recolha de amostras das litologias envolvidas apenas foi efetuada no local 11, podendo esta amostra ser observada na Figura II.29.



Figura II.29. Fotografias da amostra recolhida em campo no local 11 (anfibolito).

As atitudes das famílias de diáclases identificadas nos diferentes afloramentos está descrita no Quadro II.3.

Quadro II.3. Famílias de diáclases observadas na envólvecia da ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs.

Local 11	Local 12	Local 13	Local 14	Local 15
1 - N 90°; 35° S	1 - N 350°; vertical	1 - N 140°; 60° SW	1 - N 140°; 40° NE	1 - N 135°; 80° SW
2 - N 130°; 65° SW	2 - N 90°; 70° S	2 - N 100°; vertical	2 - N 100°; 55° SW	2 - N 100°; 50° N
3 - N 355°; vertical	3 - N 137°; 60° SW	3 - N 340°; 60° E		3 - N 130°; 40° SW
4 - N 140°; 60° SW				4 - N 0°; 55° W

Em suma, em trabalho de campo, observaram-se quatro famílias de diáclases na envólvecia da ocorrência hidromineral de Castro de Avelãs (Figura II.30). A família 2 é, das famílias de diáclases identificadas, a mais dominante nos afloramentos estudados.

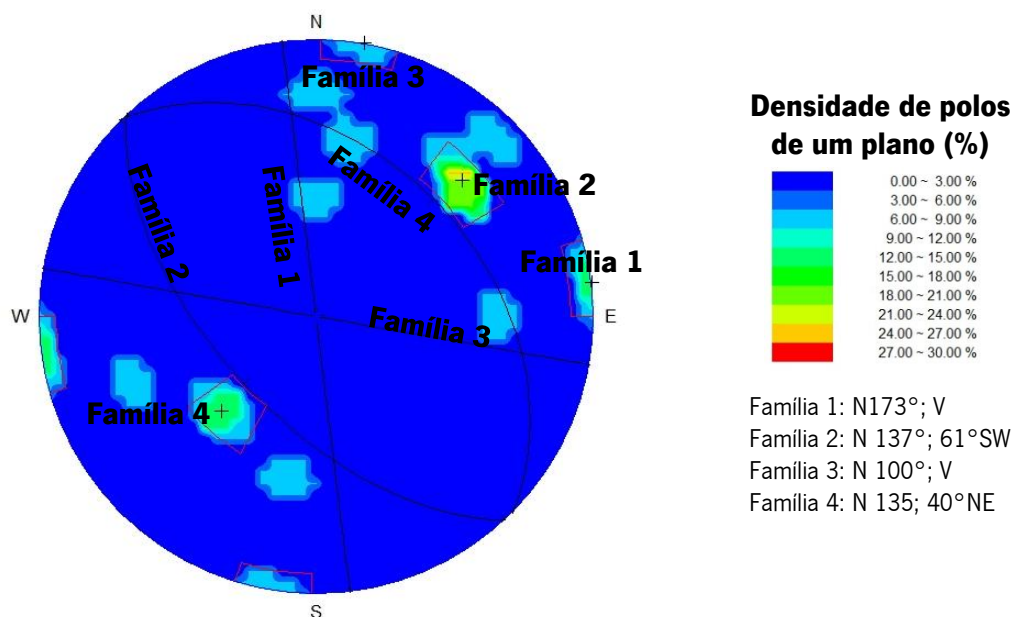


Figura II.30. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envólvecia da ocorrência de Castro de Avelãs. Este diagrama foi efetuado com recurso ao *software* Dips.

Ocorrência de Terronha

A ocorrência hidromineral denominada de “Terronha” é, das ocorrências em estudo, a que se situa no sector mais a sul e na sede de concelho, a cidade de Vimioso. Neste sentido, a ocorrência de Terronha localiza-se na freguesia e concelho de Vimioso, distrito de Bragança, mais concretamente na margem direita do Rio Angueira (Figura II.31).

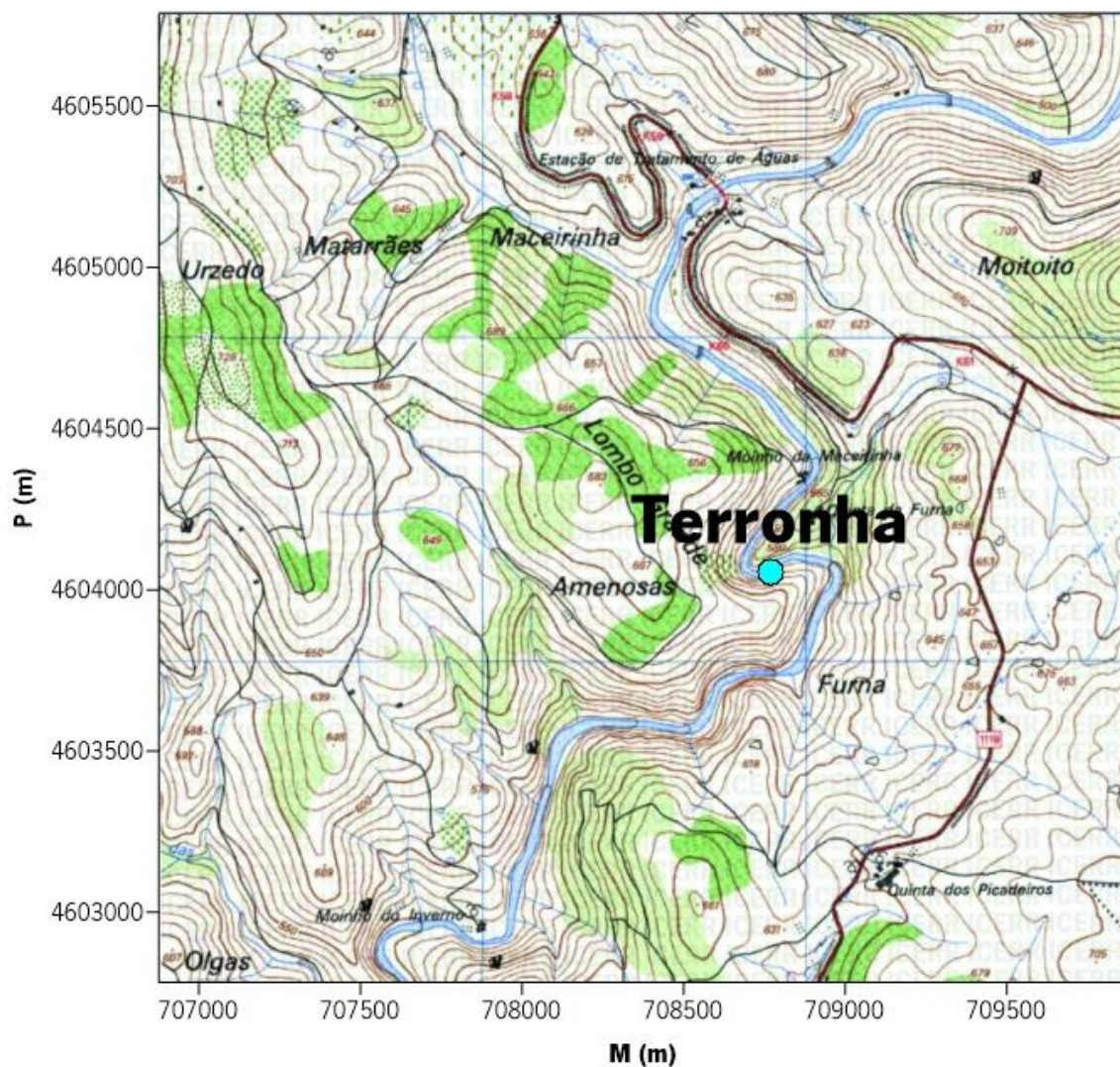


Figura II.31. Localização da ocorrência hidromineral de Terronha (círculo azul). Mapa elaborado no *software* Surfer com base na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Do mesmo modo que Alfaião e Santa Cruz, esta ocorrência hidromineral era indicada para doenças de pele e reumatismo (D´Almeida e Almeida, 1970). Recentemente foi inaugurado o complexo termal (23/08/2013), que estará em fase experimental por um período de 2 anos.

Geomorfologia

A ocorrência hidromineral de Terronha situa-se na margem direita do Rio Angueira. Deste modo, insere-se na sub-bacia do Rio Maçãs que, como foi referido é afluente do Rio Sabor e, por sua vez, este é um afluente da margem direita do Rio Douro.

Geologia

Na transição entre Ordovícico e Silúrico observam-se três situações diferentes quanto às unidades autóctones ou às pouco distadas destas, como a Formação de Campanhó/Ferradosa. Por outro lado, as unidades subautóctones são afetadas por acidentes internos e a separação com o Silúrico autóctone é feita por carreamento (Pereira, 2006).

No primeiro caso, a topo da Formação Xistenta do Ordovícico médio (xistos cinzentos azulados) denota-se uma camada descontínua de quartzitos. Esta porção de quartzitos, de espessura métrica, apresenta na margem esquerda do Rio Sabor (a norte de Souto da Velha) entre 10 a 15 metros de espessura. Na camada por cima dos quartzitos constatam-se esporadicamente uma formação, que pode ser equivalente à Formação de Maceiras do Ordovícico, de pelitos com diamictitos de granularidade fina e espessura muito reduzida. De um modo contínuo, estão sobrepostos os xistos argilosos e carbonosos do Silúrico (Pereira, 2006).

O segundo caso descreve que, de um modo geral, à Formação Xistenta sobrepõem-se, em descontinuidade, os xistos carbonosos. Estes xistos diferem dos xistos da Formação Xistenta, pois apresentam intercalações milimétricas de siltitos, assim como, liditos e ampelitos, que constituem as litologias características do Silúrico.

Num terceiro caso verifica-se que, a sul do Complexo Alóctone do Maciço de Morais (povoações de Ferradosa e Quinta das Quebradas), o Silúrico consiste numa brecha tectónica. Por vezes, observa-se um olistostroma grosseiro que se sobrepõe, em discordância cartográfica, à Formação Xistenta diferenciando-se assim, duas unidades (Pereira, 2006).

Esta ocorrência insere-se no domínio geológico da Formação de Campanhó/Ferradosa, como se pode observar na Figura II.32. A Formação de Campanhó/Ferradosa consiste, de um modo geral, numa sequência condensada basinal em que se distinguem cinco camadas, da base para o topo, que serão enumeradas por esta ordem. Assim, destacam-se os xistos carbonosos e siliciosos (base), os níveis espessos de liditos e ampelitos, os xistos carbonosos, com intercalações lenticulares de quartzitos, um nível espesso de xistos ampelitosos, alternados com finos leitões de

liditos e, por fim, os quartzitos cinzentos (topo). A unidade do topo desta formação, delaminada por acidentes tangenciais, pode atingir no máximo 150 m de espessura (Pereira, 2006).

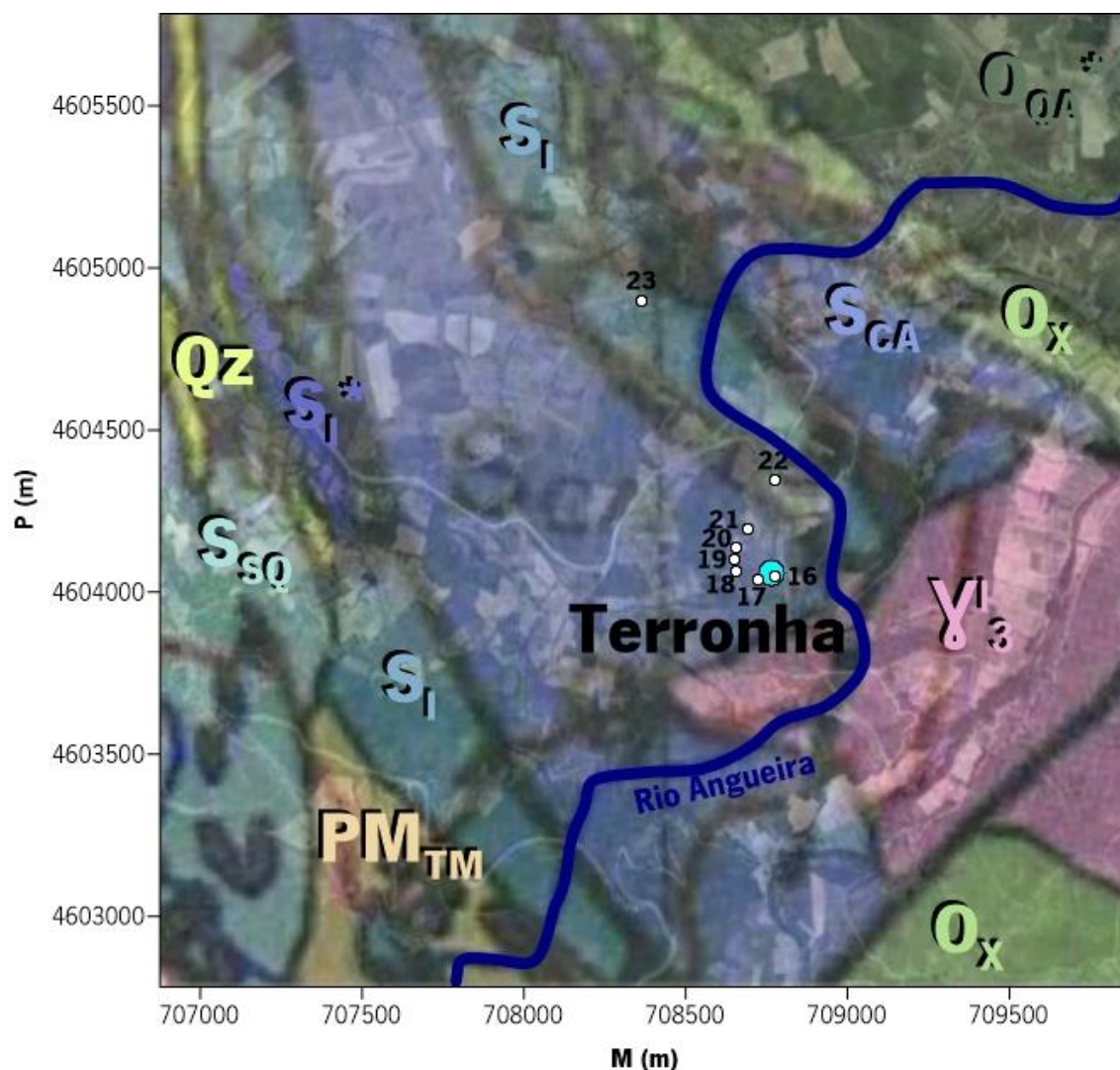


Figura II.32. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Terronha e projeção dos locais estudados em campo (16 a 23). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no *software* Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

De acordo com a figura anterior verifica-se que, esta ocorrência encontra-se na proximidade de granitoides de duas micas, o granito de Caçarelhos (γ_3). Acresce ainda que, os locais estudados em campo inserem-se em diferentes litologias. Deste modo, observaram-se granitos, filitos, filões de quartzo, xistos mosqueados e quartzitos, tal como se pode observar na Figura II.33.



Figura II.33. Fotografias dos afloramentos nos locais 16 (a), 17 (b), 18 (c), 20 (d), 21 (e), 22 (f) e 23 (g) e, respectivas famílias de diáclases.

A variada litologia na envoltura da ocorrência hidromineral de Terronha permitiu recolher amostras em quatro locais (16, 18, 22 e 23), como se observa na Figura II.34.



Figura II.34. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Granito do local 16; b – Filito do local 18; c – Xisto mosqueado do local 22; d – Quartzito do local 23.

No Quadro II.4 ilustra-se as diferentes famílias de diáclases determinadas nos afloramentos estudados.

Quadro II.4. Famílias de diáclases observadas na envoltória da ocorrência hidromineral de Terronha.

Local 16	Local 18	Local 20	Local 23
1 - N 210°; 80° SE	1 - N 80°; 55° N	1 - N 30°; 70° W	1 - N 40°; vertical
2 - N 120°; vertical	2 - N 350°; 80° W	2 - N 140°; 50° SW	2 - N 140°; 10° NE
3 - N 40°; 20° W	3 - N 60°; vertical	3 - N 150°; 60° NE	3 - N 120°; vertical
	4 - N 80°; vertical		4 - N 5°; 60° E
	5 - N 115°; vertical		
	6 - N 20°; 60° NW		

De acordo com o trabalho de campo na ocorrência de Terronha foi possível definir três famílias de diáclases nos afloramentos estudados, como se pode observar na Figura II.35. A família de diáclases dominante é a 1, pois apresenta maior densidade de polos.

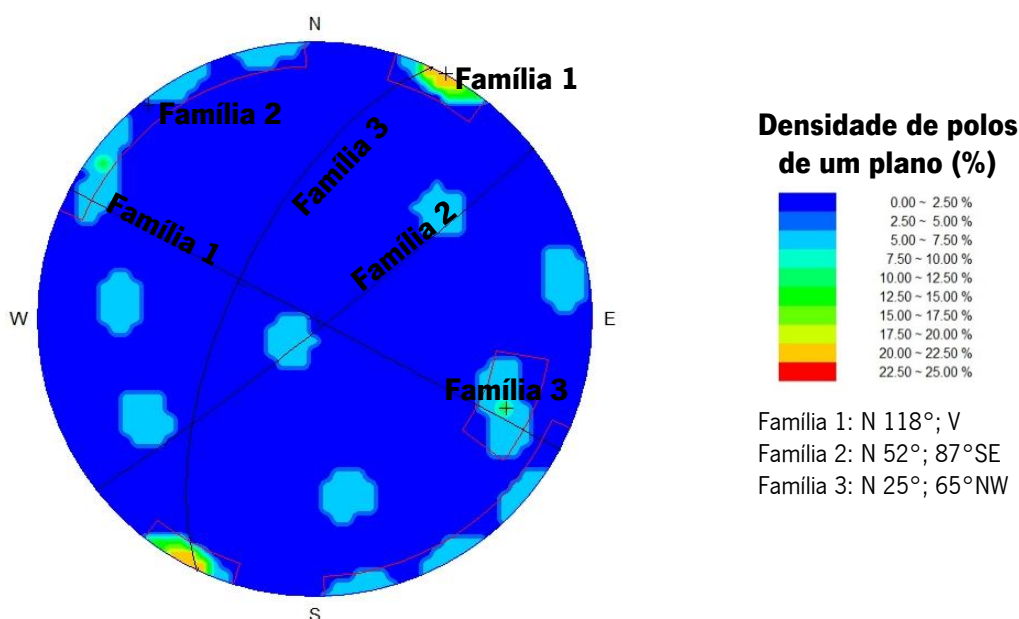


Figura II.35. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envoltória da ocorrência de Terronha. Este diagrama foi efetuado com recurso ao *software* Dips.

Ocorrência de Angueira

No conjunto das ocorrências hidrominerais em estudo, a intitulada ocorrência de “Angueira” é a que se situa no sector mais a este. Esta ocorrência localiza-se na freguesia de Angueira, concelho de Vimioso, distrito de Bragança, especificamente na margem direita do Rio Angueira, outrora designado de Ribeira de Angueira (Figura II.36).

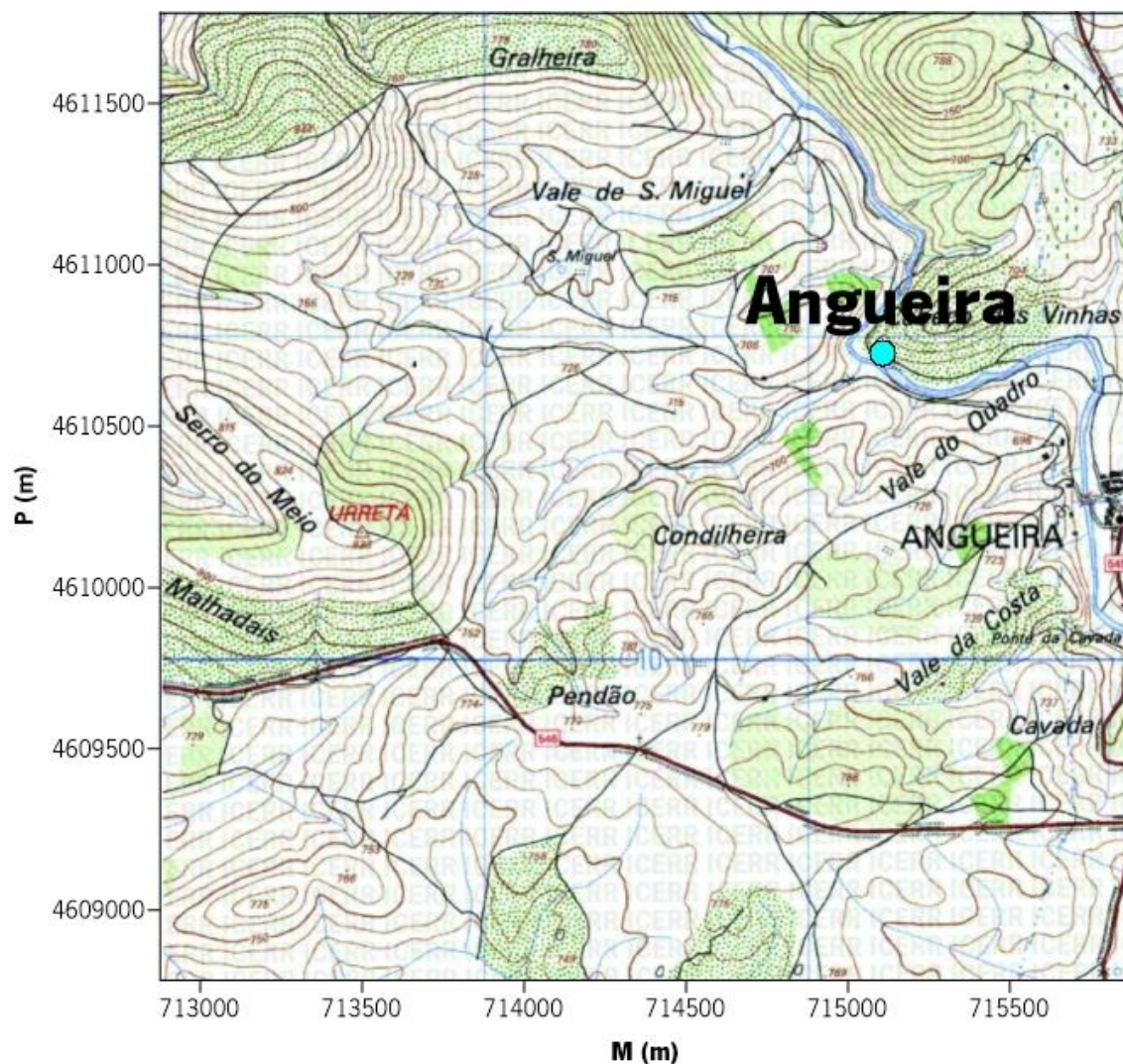


Figura II.36. Localização da ocorrência hidromineral de Angueira (círculo azul). Mapa elaborado no *software* Surfer com base na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Antigamente existia um moinho (“*azenha*”) que servia como balneário. No entanto, hoje em dia apenas restam as suas ruínas. A ocorrência hidromineral de Angueira, tal como a de Castro de Avelãs, era indicada para doenças de pele (D’Almeida e Almeida, 1970).

Geomorfologia

Como referido anteriormente, tal como a ocorrência de Terronha, esta ocorrência situa-se na margem direita do Rio Angueira, afluente da margem esquerda do Rio Maçãs, inserindo-se assim, na sub-bacia do Rio Maçãs. O Rio Maçãs é afluente do Rio Sabor, pelo que este constitui um dos afluentes da margem direita do Rio Douro.

Geologia

A ocorrência hidromineral de Angueira enquadra-se no domínio da Formação do Quartzito Armoricano. Esta é constituída essencialmente, por quartzitos alternados com xistos argilosos. Os quartzitos encontram-se bem estratificados e apresentam uma espessura variável, por outro lado, os xistos argilosos exibem várias tonalidades (rosados, cinzentos e negros). Acresce ainda que, a matriz dos quartzitos é greso-pelítica, apresentando alguma variabilidade. Deste modo, nos termos inferiores da sequência domina a componente pelítica, enquanto nos termos superiores desta predomina a componente siliciosa (Pereira, 2006).

Com recurso à Paleontologia e, conseqüentemente, aos fósseis de idade foi possível atribuir à Formação do Quartzito Armoricano idade entre o Ordovícico Inferior a Médio. Esta formação apresenta uma espessura variável, pelo que em Moncorvo possui mais de 700 m (Rebelo, 1983), no Marão aproximadamente 370 m (Coke, 2000), no Alvão cerca de 240 m (Pereira, 1989) e na região de Murça apenas algumas dezenas de metros (Pereira, 2006).

De um modo geral, a Formação do Quartzito Armoricano pode ser dividida em quatro membros, pelo que estes podem não ser todos cartografáveis nas diferentes regiões. Ribeiro (1974) evidenciou, da base para o topo, quartzitos inferiores, xistos intermédios, quartzitos superiores e psamitos superiores (Pereira, 2006).

Os quartzitos inferiores, normalmente, compreendem quartzitos de grão grosseiro a médio, com matriz filito-arenítica, que se encontram alternados com bancadas métricas a decimétricas de xistos argilosos. Acresce ainda, a observação com bastante frequência de clastos sub-rolados e angulosos, predominantemente quartzo filoniano, envolvidos por níveis de conglomerados clasto-suportados com matriz arenítica (Pereira, 2006).

Na região em estudo (NE de Trás-os-Montes), os xistos intermédios são facilmente separáveis dos quartzitos. Deste modo, consistem em xistos argilo-areníticos com intercalações dispersas, de quartzitos com pouca espessura.

Nos quartzitos superiores, a característica principal é a existência de quartzitos compactos com uma espessura métrica a centimétrica e, por outro lado, a carência de conglomerados. Para além disto, observam-se intercalações e interbancos de metaquartzzoaques, psamitos e xistos com tonalidades variadas, destacando-se os xistos negros. À medida que se avança para o topo desta camada verifica-se que a componente argilosa aumenta e que os quartzitos transitam, lateralmente, para horizontes ricos em ferro.

Os psamitos superiores caracterizam-se por uma alternância de quartzitos de espessura centimétrica e filitos ou então de metassiltitos e filitos estabelecendo, deste modo, gradualmente a transição de quartzitos para xistos ardosíferos da formação suprajacente (Pereira, 2006).

A ocorrência de Angueira insere-se no domínio dos xistos intermédios (Figura II.37).

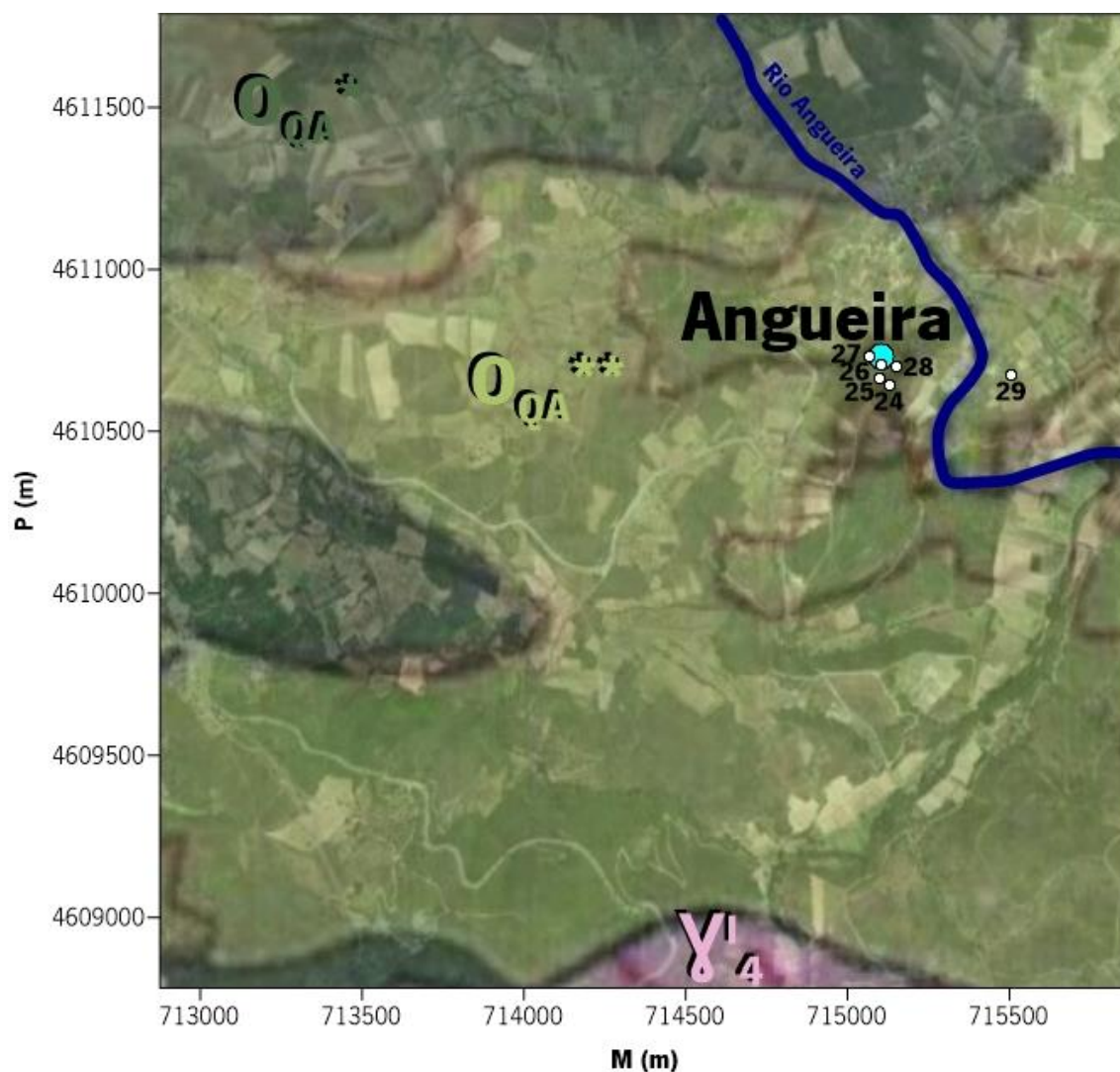


Figura II.37. Enquadramento geológico da ocorrência hidromineral de Angueira e projeção dos locais estudados em campo (24 a 29). As siglas das litologias podem ser consultadas na legenda da Figura II.7. Mapa elaborado no *software* Surfer com base em Imagem GoogleEarth, na folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/200 000 e na folha 66 da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército à Escala 1/25 000, referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares métricas), WGS84.

Pela observação da figura anterior constata-se que, os locais analisados na envólveia desta ocorrência inserem-se todos nos xistos intermédios. Os afloramentos estudados podem ser observados na Figura II.38.

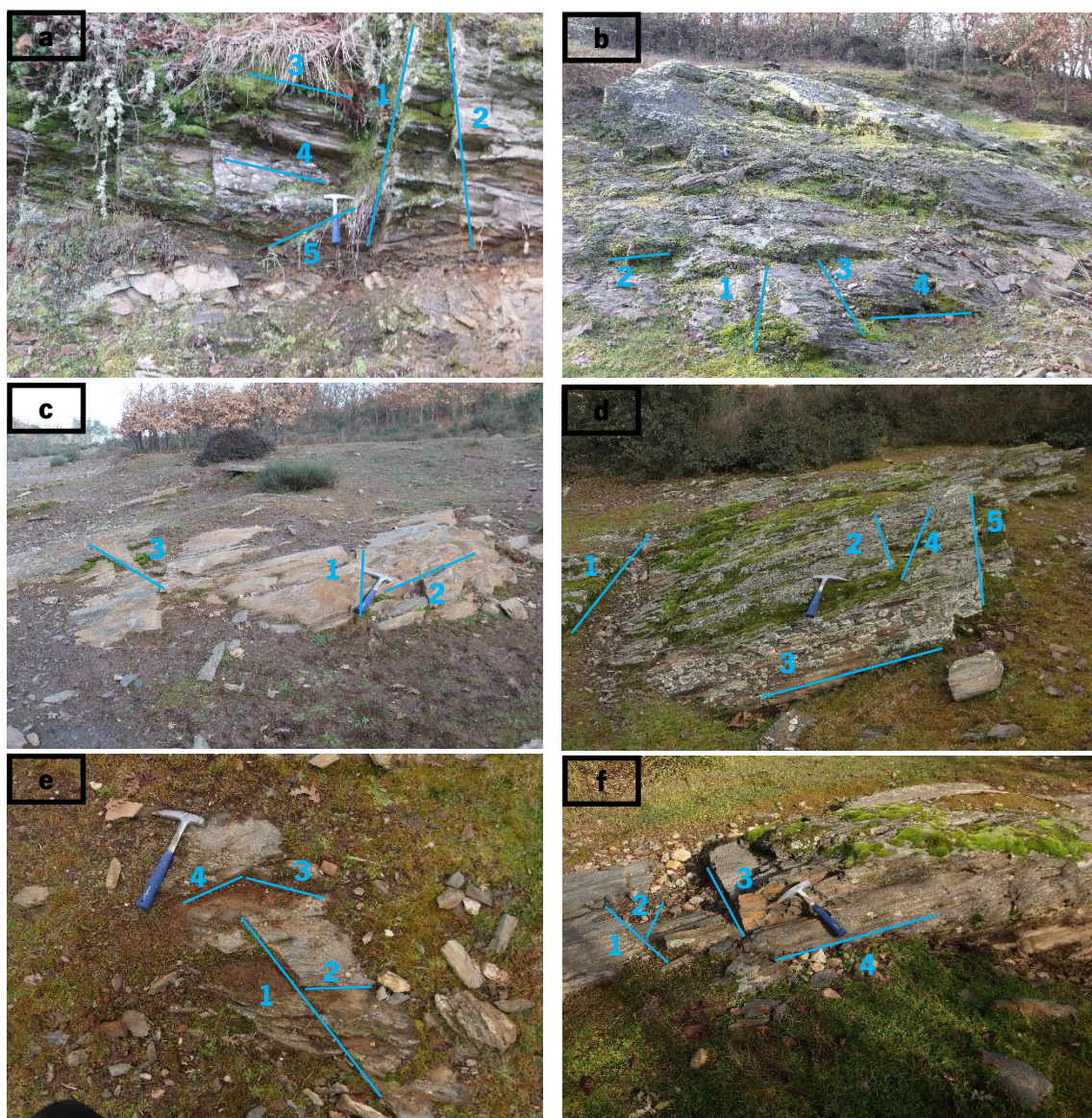


Figura II.38. Fotografias dos afloramentos nos locais 24 (a), 25 (b), 26 (c), 27 (d), 28 (e) e 29 (f) e, respetivas famílias de diáclases.

Como se referiu anteriormente, os afloramentos observados em trabalho de campo encontram-se no domínio dos xistos intermédios, segundo a folha 2 da Carta Geológica de Portugal à Escala 1/50 000. Contudo, nestes locais não se observaram apenas xistos, mas também quartzitos (Figura II.39).



Figura II.39. Fotografias das amostras recolhidas em campo. a – Xisto do local 24; b – Quartzito do local 26; c – Xisto meteorizado do local 27;

A atitude das famílias de diáclases determinadas nos diferentes afloramentos podem ser observadas no Quadro II.5.

Quadro II.5. Famílias de diáclases observadas na envoltória da ocorrência hidromineral de Angueira.

Local 24	Local 25	Local 26	Local 27	Local 28	Local 29
1 - N 08°; vertical	1 - N 40°; 75° SE	1 - N 0°; vertical	1 - N 10°; 60° W	1 - N 120°; 70° SW	1 - N 0°; vertical
2 - N 30°; vertical	2 - N 120°; subvertical	2 - N 60°; vertical	2 - N 0°; 80° E	2 - N 70°; 80° N	2 - N 20°; vertical
3 - N 100°; 68° N	3 - N 0°; 85° E	3 - N 135°; 60° NE	3 - N 95°; 80° N	3 - N 90°; 70° S	3 - N 0°; vertical
4 - N 110°; 60° SW	4 - N 130°; 50° NE		4 - N 5°; vertical	3 - N 50°; vertical	4 - N 100°; 70° N
5 - N 0°; 35° E			5 - N 150°; 40° NE		

Assim, nos afloramentos analisados na envoltória da ocorrência hidromineral de Angueira observaram-se quatro famílias de diáclases, sendo a família 1 a mais dominante (Figura II.40).

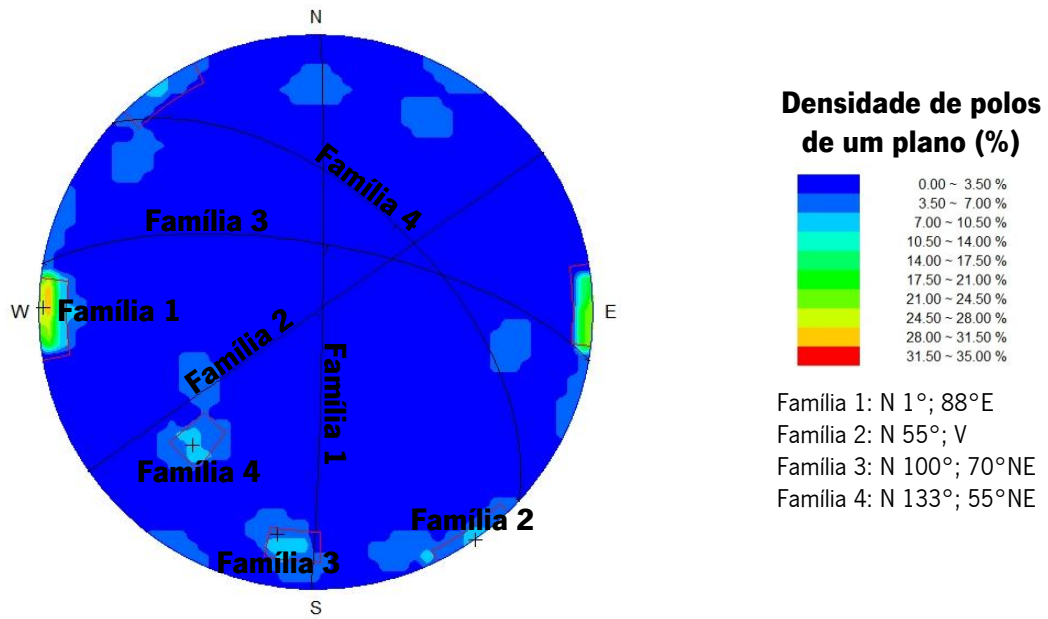


Figura II.40. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades dos afloramentos estudados na envólveira da ocorrência de Angueira. Este diagrama foi efetuado com recurso ao *software* Dips

Conclusões

Como facilmente se compreende, a região de Trás-os-Montes é, ao nível geológico, muito diversificada e complexa. Tal sucede devido ao empilhamento de mantos de carreamento distintos que se observam na Zona Galiza-Trás-os-Montes. Assim, nesta região observam-se rochas de várias naturezas, uma vez que, constituem Unidades Autóctones, Parautóctones e Alóctones (C. Alóctone Superior, C. Ofiolítico e C. Alóctone Inferior).

As ocorrências hidrominerais em estudo inserem-se em litologias muito diferentes. De acordo com a folha 2 da Carta Geológica de Portugal à Escala 1/200 000, Alfaião projeta-se sobre a Formação dos Xistos e Grauvaques Culminantes (D_{FF}), Castro de Avelãs em anfibolitos retromorfizados (A_r), Terronha sobre a Formação de Campanhó/Ferradosa (S_{CA}) e, por fim, Angueira na Formação do Quartzito Armoricano (O_{OA}^{**}). A ocorrência de Santa Cruz é a única para qual existe cartografia de maior pormenor, pelo que na folha 3-D da Carta Geológica de Portugal insere-se nas Unidades Centro Transmontanas (D_{MC}). Acresce ainda que Alfaião, Santa Cruz e Castro de Avelãs, situam-se na proximidade de transições entre as diferentes unidades. Assim, a ocorrência de Alfaião localiza-se perto da transição entre Complexo Alóctone Superior e C. Parautóctone, Santa Cruz próximo da transição C. Alóctone Inferior e C. Ofiolítico e, por fim, Castro de Avelãs na transição entre C. Ofiolítico e C. Alóctone Superior. Em trabalho de campo, as litologias observadas foram em Alfaião xistos, em Santa Cruz anfibolitos e xistos, em Castro de Avelãs anfibolitos, em Terronha existia uma maior diversidade observando-se granitos, filitos, xistos mosqueados e quartzitos, por último, em Angueira observou-se xistos e quartzitos.

Salienta-se ainda que, o trabalho de campo permitiu identificar as famílias de diáclases observadas nos diferentes afloramentos. Assim, considerando todas as ocorrências em estudo verifica-se que, existem três famílias de diáclases, sendo a família 1 a mais dominante (Figura II.41).

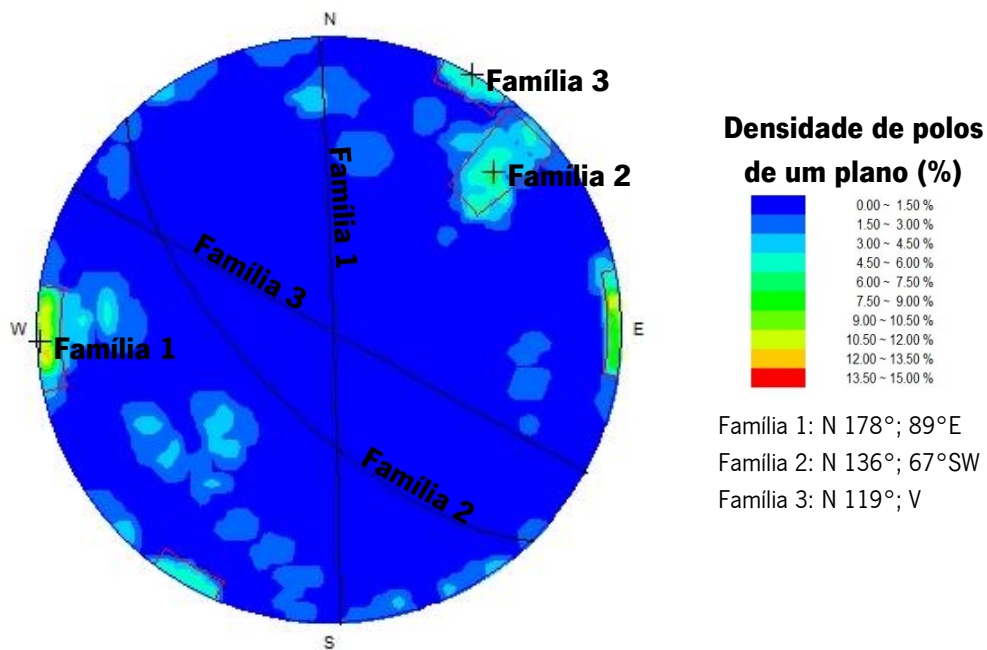


Figura II.41. Diagrama de isodensidades dos polos com a identificação das principais famílias de descontinuidades nas ocorrências hidrominerais em estudo. Este diagrama foi efetuado com recurso ao *software* Dips

III. CLIMATOLOGIA

“Estas águas banharam outras terras,
foram rios e lagos, foram mares,
nos céus flocos de espuma e depois chumbo,
relâmpagos, trovões e depois água.

E, no eterno girar do ciclo,
o céu as verte sobre nós agora”

Anderson Braga Horta, 1976

In: *Marvário*

O clima constitui um parâmetro fundamental num estudo hidrológico, uma vez que atua e modela todas as fases do ciclo hidrológico. Para além disto, também atua direta e indiretamente sobre o relevo, isto é, sobre a morfologia dos terrenos (Peixoto, 1987). Na descrição quantitativa do clima, normalmente utilizam-se conceitos físicos denominados de elementos climáticos. Assim, o clima é constituído por oito elementos climáticos. Normalmente, o elemento climático mais importante é a temperatura do ar, seguindo-se a precipitação. A temperatura do ar é considerada o elemento climático mais importante pelo facto de influenciar todos os processos biológicos, assim como, as atividades humanas. Por outro lado, a precipitação é também um elemento climático relevante, pois a vida à superfície da Terra depende da existência de água (Peixoto, 1987). Contudo, em Portugal a maior parte do território é mais dependente da repartição precipitação do que das oscilações térmicas (Ribeiro *et al.*, 1988).

As características próprias e particulares de Portugal Continental permitem distingui-lo da Europa Central. Neste sentido, uma das mais importantes características é o facto de nos meses de Julho e Agosto existir uma quase absoluta estabilidade dos tipos de tempo, contrariando a variabilidade registada nos outros meses do ano. Tal originalidade do clima de Portugal Continental depende, fundamentalmente da posição marginal deste país em relação ao Atlântico, numa latitude subtropical (Ribeiro e Lautensach, 1988).

Segundo Ribeiro *et al.* (1988), Portugal pode ser dividido em onze províncias climáticas, pelo que a região em estudo integra-se na Província Continental do Norte. Esta caracteriza-se por um Verão quente de periodicidade curta e um Inverno rigoroso de longa duração e, ocasionalmente com queda de neve. Para além disto, a precipitação varia com o relevo, pelo que mesmo no sector mais a este é superior a 600 mm.

A região de Trás-os-Montes, região em estudo, localizada no Nordeste de Portugal encontra-se separada das zonas litorais por dois cordões montanhosos. Deste modo, pode-se afirmar que esta região está praticamente fechada por cordões montanhosos e planaltos. Os cordões montanhosos protegem a região de Trás-os-Montes da influência marítima, conferindo-lhe características pronunciadas de interioridade relativamente ao clima. Nesta região, na parte leste domina um vasto planalto (Planalto de Bragança-Miranda) e na parte central localizam-se as depressões de Mirandela e da Vilarica. Neste sentido, a fisiografia da região de Trás-os-Montes é fundamental na diferenciação de climas regionais. Segundo Gonçalves (1985), existem dois climas regionais, a Terra Fria Transmontana e a Terra Quente Transmontana. De um modo geral, estes climas correspondem, respetivamente à zona planáltica e às depressões referidas anteriormente.

Na Terra Quente Transmontana, o inverno é menos extenso e o verão mais seco, apresentando temperaturas extremas mais elevadas. Assim, a temperatura média anual na Terra Quente é superior a 14°C, enquanto na Terra Fria varia entre 10 e 12,5°C.

Salienta-se ainda que, os relevos desta região são fundamentais ao nível pluviométrico, uma vez que, a existência de sucessivos acidentes topográficos obriga as massas de ar a subir subsequentemente. Por este motivo, provocam pluviosidades sucessivas à medida que as massas de ar atravessam esta região. O papel desempenhado por estes relevos não depende apenas das suas características, como a altitude, o comprimento, o traçado e a continuidade, mas também da sua orientação em relação às massas de ar que, influenciam principalmente a sua velocidade e persistência (Ribeiro e Lautensach, 1988).

O conceito de clima não é suficiente, pois não engloba os processos de interação entre os vários sistemas e os fenómenos não lineares intrínsecos que conduzem aos mecanismos de autorealimentação (Peixoto, 1987). Neste sentido, surgiu o conceito de sistema climático. O sistema climático consiste num sistema global que se caracteriza por um conjunto de propriedades globais e parciais, assim como, pelos processos responsáveis pelo clima e pelas suas variações. Este é formado essencialmente por cinco subsistemas, a atmosfera, a hidrosfera, a criosfera, a litosfera e a biosfera (Peixoto, 1987; Miranda, 2001). No sistema climático, a água é das substâncias que tem um domínio mais preponderante, visto que é comum a todos os subsistemas. Deste modo, os subsistemas condicionam a circulação da água no sistema climático, originando o muito conhecido ciclo hidrológico (Peixoto, 1987). No ciclo hidrológico o fator meteorológico mais importante é a radiação solar, uma vez que é a fonte de energia que origina e mantém a circulação da água neste ciclo (Peixoto, 1977).

Como facilmente se compreende, em sentido amplo, o clima é uma condição característica da atmosfera de uma determinada região na proximidade da superfície terrestre. No entanto, o clima não se refere a uma situação temporal restrita, mas sim a uma generalização do tempo (Strahler e Strahler, 1989). Deste modo, a generalização do clima a partir de uma ou mais estações de observação, define-se através da média das observações sobre séries de períodos anuais.

Assim, neste capítulo pretende-se caracterizar o clima da região em estudo, nomeadamente os elementos climáticos mais importantes, temperatura e precipitação. Acresce ainda que, o objetivo final é a classificação do clima da região em estudo.

Precipitação

A precipitação atmosférica é também um componente do ciclo hidrológico e representa uma das ligações principais deste ciclo, pois proporciona que a água que se encontra na atmosfera atinja a superfície terrestre. A recarga das águas subterrâneas pode ocorrer por duas vias, naturalmente através da precipitação, dos rios, canais e lagos ou por fenómenos induzidos pelo Homem, como atividades de rega e pela urbanização dos terrenos. As perdas de água por rega, na maioria dos casos, são superiores à precipitação (Lerner *et al.*, 1990). Deste modo, este elemento climático constitui, direta ou indiretamente, a fonte de recarga das águas subterrâneas (Lima, 2010).

De acordo com os fenómenos meteorológicos que estão associados à precipitação, esta classifica-se como convetiva, orográfica e frontal.

A precipitação convetiva é um fenómeno de circulação atmosférica, que resulta do aquecimento diferencial da superfície terrestre. Esta ocorre devido ao aquecimento das massas de ar, resultante de forte insolação, na proximidade da superfície do solo, desencadeando o movimento ascensional destas massas de ar. No decurso deste movimento o embate com camadas superiores da atmosfera e, conseqüentemente, mais frias origina a condensação do vapor de água. Este tipo de precipitação é característico de regiões tropicais, observando-se também nos períodos quentes das regiões temperadas (Custodio e Llamas, 1983; Lencastre e Franco, 1992; Wanielista, 1990).

Na precipitação orográfica, as massas de ar ao atingir uma cadeia montanhosa têm tendência a ascender. Estas vão arrefecer, uma vez que, a altitudes maiores a temperatura é mais baixa e, conseqüentemente dá-se a condensação do vapor de água. Neste sentido, este tipo de precipitação é típica de regiões montanhosas (Custodio e Llamas, 1983; Lencastre e Franco, 1992; Wanielista, 1990).

Por fim, a precipitação frontal ocorre devido à convergência de superfícies de contacto, vulgarmente denominadas de frentes, de massas de ar com temperaturas e humidade diferentes. Assim, a massa de ar quente, menos densa e com mais vapor de água, vai cavalgar sobre a massa de ar fria, ascendendo e originando a condensação do vapor de água (Custodio e Llamas, 1983; Lencastre e Franco, 1992; Wanielista, 1990).

O estudo da precipitação atmosférica é de extrema importância, uma vez que, permite compreender a origem e circulação das águas em estudo.

Os dados da precipitação foram retirados do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos e do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (SNIRH, 2014; IPMA, 2014). As séries anuais de 1969-2000 e as séries pluviométricas mensais de 1940-1944, 1968-1998, 1982-1998, 1983-1998, 1985-1991, assim como, as características das estações meteorológicas escolhidas foram carregados do SNIRH. Acresce ainda que, as séries pluviométricas mensais de 1981-2010 e 2012/2013 foram retirados respetivamente, das Normais Climatológicas e dos Boletins Climatológicos do IPMA.

Precipitação interanual

Na distribuição interanual da precipitação utilizaram-se séries de 31 anos, isto é, 31 anos hidrológicos que se iniciam a 1 de Outubro e terminam a 30 de Setembro para as estações escolhidas. Na região de Trás-os-Montes, a rede climatológica apresenta estações abrangendo todo o distrito de Bragança. As estações foram selecionadas com base na sua distribuição espacial, pelo que para caracterizar a área em estudo estas estações foram selecionadas de modo a circundar as ocorrências em estudo. Assim, foram escolhidas dez estações, Argozelo, Avelanoso, Campo de Víboras, Deilão, Izeda, Malhadas, Moimenta da Raia, Pombares, Samil e Vinhais, que se encontram ilustradas na Figura III.1, tal como as ocorrências em estudo.

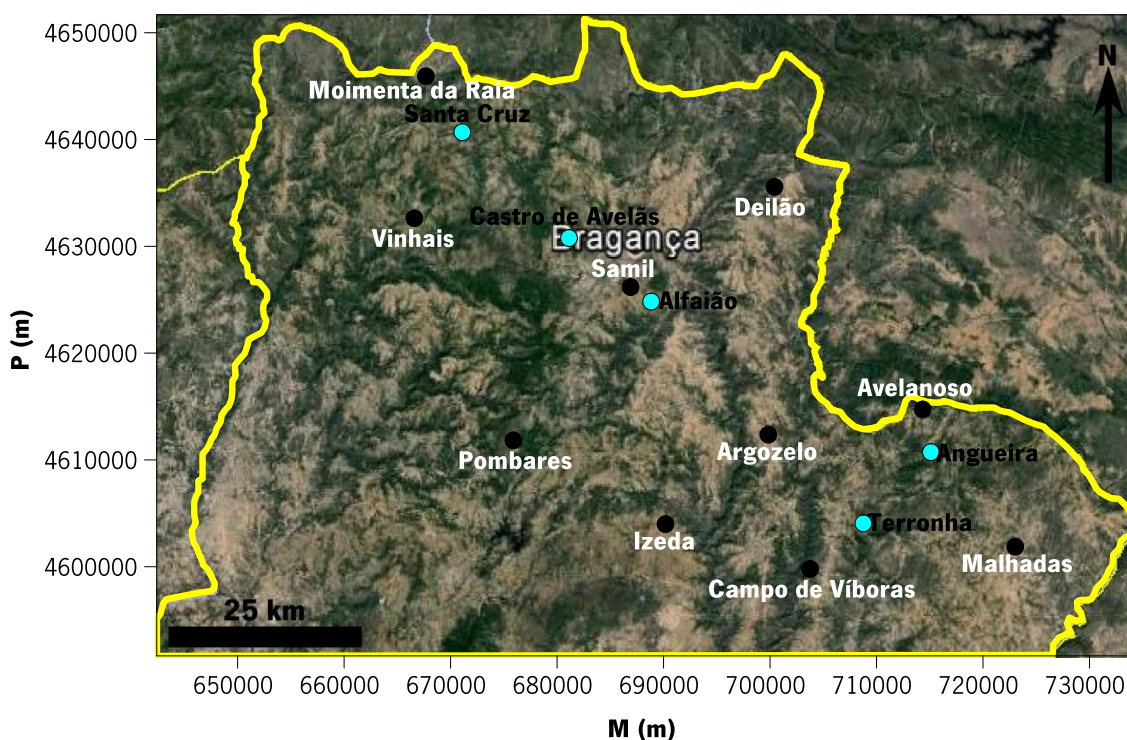


Figura III.1. Imagem de satélite com a localização das estações meteorológicas escolhidas (círculo a preto) e das ocorrências em estudo (círculo a azul). Referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares Métricas), WGS84.

Nas estações selecionadas apenas Moimenta da Raia é uma estação climatológica, isto é, mede vários parâmetros como a precipitação, temperatura, humidade do ar, a insolação, a evaporação, a velocidade e direção do vento.

Com a exceção de Deilão que é uma estação udográfica, as restantes são estações udométricas. Estas estações distinguem-se da estação climatológica, pois apenas medem a precipitação. Para além disto, as estações udográficas distinguem-se das estações udométricas pelos aparelhos de medição da precipitação. Neste sentido, nas estações udográficas utiliza-se o

udógrafo que faz medições contínuas no tempo. Por outro lado, as estações udométricas fazem medições pontuais da precipitação através de udómetros (Pimenta *et al.*, 1998).

Do ponto de vista prático, os udógrafos são o aparelho ideal, uma vez que não é necessário um observador para efetuar as medições diárias, tal como acontece nos udómetros. Assim, nos udógrafos é dispensável a presença humana nas proximidades da estação, pois é tudo automático dependendo apenas da autonomia do mecanismo de relojoaria. Acresce ainda que, os udómetros e os udógrafos podem ser instalados nas estações com o respetivo nome, assim como, nas estações climatológicas (Pimenta *et al.*, 1998).

As características mais relevantes das estações escolhidas são demonstradas no Quadro III.1, destaca-se que pertencem todas à Bacia do Rio Douro.

Quadro III.1. Características das estações meteorológicas selecionadas para a área em estudo. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).

Código	Nome	Altitude (m)	M (m) UTM-29N WGS84	P (m) UTM-29N WGS84	Tipo	Instalação
04R/01UG	Argozelo	685	699842,67	4612364,08	Udométrica	01/01/1932
04S/01UG	Avelanoso	713	714338,21	4614727,52	Udométrica	01/01/1932
04R/03UG	Campo de Viboras	654	703764,97	4599787,79	Udométrica	01/01/1932
02R/02G	Deilão	892	700418,14	4635561,83	Udográfica	01/01/1932
04Q/01UG	Izeda	613	690177,68	4603983,99	Udométrica	11/02/1957
04T/01U	Malhadas	780	723026,05	4601871,37	Udométrica	01/01/1932
02P/01C	Moimenta da Raia	837	667682,05	4645917,98	Climatológica	01/01/1932
04P/01UG	Pombares	951	675893,33	4611829,34	Udométrica	01/10/1974
03Q/03UG	Samil	742	686908,90	4626181,93	Udométrica	01/10/1982
02O/02UG	Vinhais	636	666596,20	4632622,32	Udométrica	01/09/1913

Como se pode constatar pela observação do quadro anterior as estações não se encontram a altitudes muito díspares, sendo que a estação que está a cota mais alta é Pombares a 951 metros e a que está a cota mais baixa é Izeda a 613 metros. Entre estas existe uma diferença de 338 metros. No entanto, isto não constitui um problema para a posterior formação de “estações tipo”, pois como veremos oportunamente uma das características destas é apresentar precipitação idêntica. Acresce ainda referir sobre a altitude das estações meteorológicas que este parâmetro relaciona-se com a precipitação, mais concretamente com a sua quantidade. Deste modo, numa determinada região a pluviosidade aumenta com a altitude. Contudo, não é um aumento contínuo, pois a precipitação atmosférica só aumenta até um determinado valor limite

que está dependente da distância ao litoral. Assim, este valor limite é tanto maior quanto mais afastado o cume montanhoso mais elevado estiver do litoral.

O modelo de distribuição interanual é relativo às séries pluviométricas de Outubro 1969 a Setembro 2000. Esta série pluviométrica de 31 anos tem como estações completas, isto é, estações que não apresentam lacunas, as estações de Campo de Vitoras, Izeda, Moimenta da Raia e Vinhais. Neste sentido, é necessário completar as restantes séries, as estações de Argozelo, Avelanoso, Deilão, Malhadas, Pombares e Samil. Os dados iniciais com as séries pluviométricas incompletas e completas podem ser observados no Quadro III.2.

Quadro III.2. Dados pluviométricos anuais das estações em estudo no intervalo de 1 de Outubro 1969 a 30 de Setembro 2000. As colunas a sombreado indicam as estações incompletas. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).

Ano Hidrológico	Argozelo	Avelanoso	Campo de Víboras	Deilão	Izeda	Malhadas	Moimenta da Raia	Pombares	Samil	Vinhais
1969/1970	618,3	591,4	477,6	716,4	599,7	667,6	1086,1	-	-	633,7
1970/1971	726,6	831,9	595,7	1089,3	853,5	795,3	1209,7	-	-	1097,7
1971/1972	521,6	545,2	384,1	729,5	552,6	586,3	894,9	-	-	851,7
1972/1973	589,2	600,5	668,1	785,8	632,8	536,3	1244,4	-	-	970,3
1973/1974	781,3	752,2	646,8	841,4	783,7	811,3	1282,7	-	-	1065,3
1974/1975	550,4	542,5	434,7	592,3	609,2	536,1	939,3	873,3	-	754,5
1975/1976	439,8	492,7	394,9	526,4	461,8	463,2	748,5	747,2	-	676,4
1976/1977	854,4	808,2	719,4	700,3	872,9	840,8	1394,2	1379,9	-	1180,1
1977/1978	953,1	847,5	712,4	921,1	923	746,9	1419,8	1531,6	-	1287,1
1978/1979	1163,8	999,7	969,2	883,3	1140,2	975,6	1750,6	1540,7	-	1425,6
1979/1980	623,4	547,7	482,2	802,7	778,2	627,8	1079,6	1064,1	-	1006,5
1980/1981	431,7	403,7	368,1	583,9	461,2	358,7	825,6	706,9	-	780,4
1981/1982	815,7	596,3	490,2	880,7	579	498,9	1157	929,6	-	970,5
1982/1983	723,7	666,9	563,4	844,6	637,2	636	1103,6	1131,6	687,8	1168,2
1983/1984	703,9	630,8	569,2	769,1	611,3	648,7	1076,3	1158,1	761,6	1122,7
1984/1985	1050,6	915,9	883	1099,4	914,4	859,4	1463,1	1334,4	1020,9	1654,1
1985/1986	740,6	604,7	586,9	705,4	639,1	-	1127,4	880,5	724,4	1289,7
1986/1987	636,5	622,9	537,4	667,9	468,9	-	957,7	864,1	658,2	1158,3
1987/1988	853,2	792,3	712,3	927,1	727,8	-	1419,8	1310,9	892,8	1285,5
1988/1989	515,5	473,4	450,2	611,3	499,3	-	693,8	645	476,4	743,3
1989/1990	962,0	754,3	680,5	957	872	-	1325,2	1187,4	935,8	1163,6
1990/1991	669,0	563,5	539,1	676,8	488,2	-	1083,1	886,1	620,7	1007,4
1991/1992	590,3	440,4	511,4	510,3	427,5	-	706,1	671,8	507,8	802,2
1992/1993	742,3	628,7	682,7	752,4	611,3	-	969,8	712,4	690,6	830
1993/1994	815,1	714,8	752,2	821,2	684	-	1237,4	1337,9	739,2	1126,7
1994/1995	635,5	490,1	667,3	705,9	591,1	-	1119,8	877,1	610,3	974,5
1995/1996	1120,1	1032,6	1135,4	1229,2	1031,3	-	1696,1	1363,7	1222,1	1454,2
1996/1997	753	619,3	903,9	912,9	719,5	-	1188,2	1003,6	778,2	987,8
1997/1998	1094,6	886,5	1561,5	1114,2	1020,0	-	1472,8	1463,9	1118,8	1324,5
1998/1999	-	-	629,7	-	497,1	-	857,1	-	-	787,2
1999/2000	-	616	841,3	732,7	565,6	-	1022,4	942,8	-	946,4

Pela observação do quadro anterior, constata-se que as lacunas no registo da precipitação para Argozelo estão nos dois últimos anos (1998/1999 e 1999/2000), para Avelanoso e Deilão no ano hidrológico de 1998/1999, para Malhadas no período de 1985 a 2000, para Pombares no período de 1969 a 1974 e, ainda no ano hidrológico de 1998/1999 e, por fim, em Samil as lacunas ocorrem no período de 1969 a 1982 e nos dois últimos anos (1998/1999 e 1999/2000). Assim, nas séries incompletas observa-se um total de 40 lacunas (Quadro III.3).

Quadro III.3. Estações das séries pluviométricas incompletas e respetivo número de lacunas no registo da precipitação.

Código	Nome	Número de anos em falta
04R/01UG	Argozelo	2
04S/01UG	Avelanoso	1
02R/02G	Deilão	1
04T/01U	Malhadas	15
04P/01UG	Pombares	6
03Q/03UG	Samil	15

Pela observação do quadro anterior constata-se que, nas estações de Malhadas e Samil, as lacunas representam quase metade do período em estudo. No entanto, como veremos oportunamente, tal não representou nenhum problema analítico.

O completamento das séries pluviométricas incompletas foi efetuado através do método de regressão linear, baseado quer no coeficiente de correlação mais elevado como no melhor ajuste gráfico dos pontos. Assim, comparou-se cada série incompleta com cada série completa, selecionando-se as séries que melhor obedeciam aos critérios atrás expostos. Deste modo, em primeiro lugar, efetuou-se a matriz de correlação entre as estações em estudo e, posteriormente gráficos de dispersão para visualizar o melhor ajuste dos pontos.

No Quadro III.4 pode-se observar a matriz de correlação entre as estações em estudo. Esta é necessária para selecionar as séries completas mais correlacionadas com as que têm lacunas para, conseqüentemente proceder ao completamento das estações incompletas. Salienta-se ainda que, neste estudo, o completamento das séries pluviométricas incompletas apenas se efetuou com estações completas.

Quadro III.4. Matriz de correlação das estações em estudo. As células do quadro a sombreado dizem respeito às estações incompletas.

	Argozelo	Avelanoso	Campo de Víboras	Deilão	Izeda	Malhadas	Moimenta da Raia	Pombares	Samil	Vinhais
Argozelo	1,000									
Avelanoso	0,922	1,000								
Campo de Víboras	0,816	0,729	1,000							
Deilão	0,810	0,840	0,712	1,000						
Izeda	0,889	0,917	0,723	0,808	1,000					
Malhadas	0,846	0,941	0,851	0,647	0,918	1,000				
Moimenta da Raia	0,913	0,921	0,717	0,808	0,914	0,866	1,000			
Pombares	0,857	0,897	0,667	0,756	0,886	0,938	0,911	1,000		
Samil	0,977	0,964	0,818	0,965	0,961	0,987	0,941	0,852	1,000	
Vinhais	0,854	0,838	0,639	0,745	0,766	0,755	0,836	0,823	0,817	1,000

De acordo com o quadro anterior constata-se que, a estação de Argozelo, Avelanoso e Pombares apresentam maior correlação com a estação completa de Moimenta da Raia, que as estações de Malhadas e Samil encontram-se mais correlacionadas com a estação de Izeda e, por fim, que a estação de Deilão apresenta maior correlação quer com Izeda como Moimenta da Raia (0,808).

Como se referiu anteriormente, após a avaliação da correlação entre as estações em estudo, realizou-se através da projeção em gráficos de dispersão de escalas aritméticas os valores das séries incompletas em função dos valores das séries completas. De um modo geral, as estações completas selecionadas estão de acordo com o observado na matriz de correlação, com a exceção das estações de Avelanoso, Deilão e Samil. No caso da estação de Avelanoso, apesar de se mostrar mais correlacionada com a estação de Moimenta da Raia, selecionou-se a estação de Izeda, pois apresenta um melhor ajuste dos pontos no gráfico. A estação de Deilão está igualmente correlacionada com as estações de Izeda e Moimenta da Raia. Contudo, apesar da relação com Moimenta da Raia apresentar um R^2 ligeiramente superior, utilizou-se a estação de Izeda, uma vez que, se observa um melhor ajuste dos pontos. Na estação de Samil, apesar de Izeda apresentar uma melhor correlação, selecionou-se a estação completa de Moimenta da Raia, uma vez que, o ajuste gráfico dos pontos é significativamente superior.

As relações das séries completas selecionadas com cada série incompleta podem ser observadas nas Figuras III.2 a III.7, em que estão indicadas as equações, assim como, o respetivo coeficiente de correlação (R^2). Nestes gráficos verifica-se que, para as estações de Argozelo, Pombares e Samil, utilizou-se a estação completa de Moimenta da Raia (a azul-escuro nos gráficos) e que para as estações de Avelanoso, Deilão e Malhadas a estação completa de Izeda (a azul-claro nos gráficos).

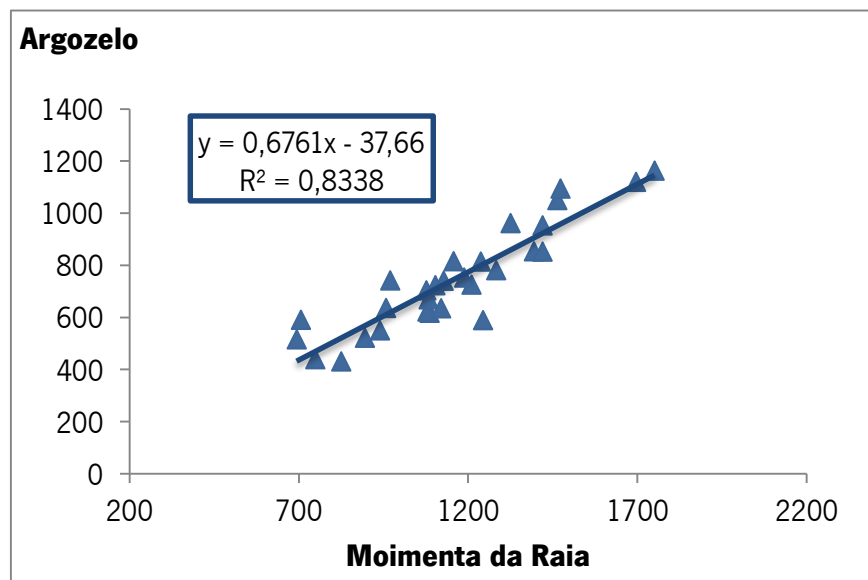


Figura III.2. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Moimenta da Raia) e a série incompleta (Argozelo). Os valores de precipitação estão em mm.

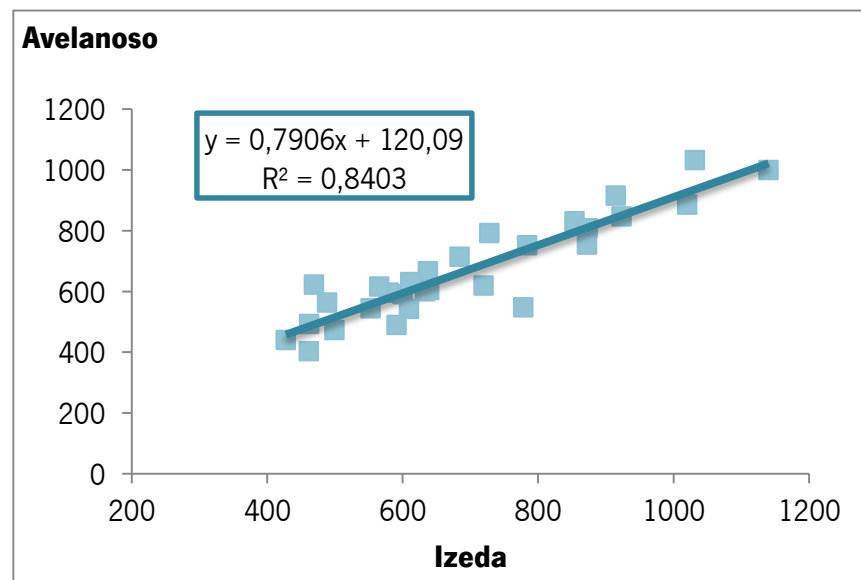


Figura III.3. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Izeda) e a série incompleta (Avelanoso). Os valores de precipitação estão em mm.

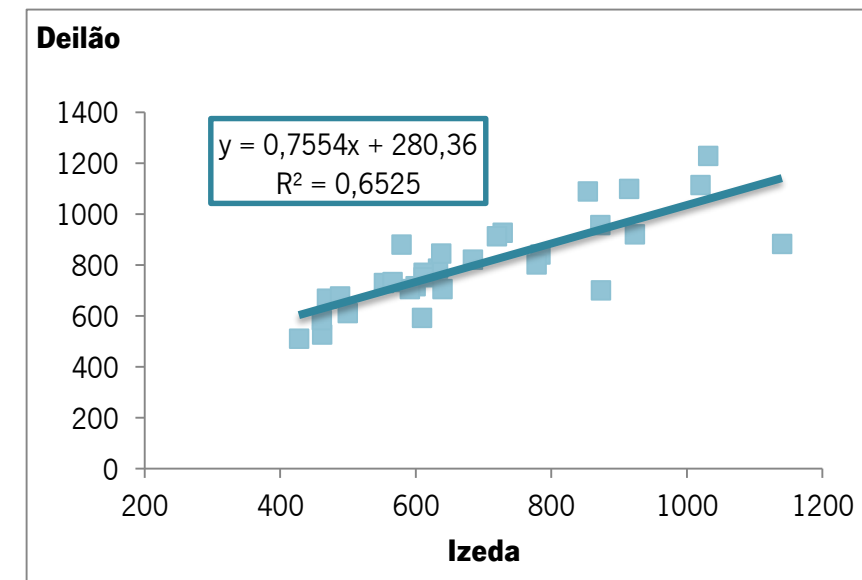


Figura III.4. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Izeda) e a série incompleta (Deilão). Os valores de precipitação estão em mm.

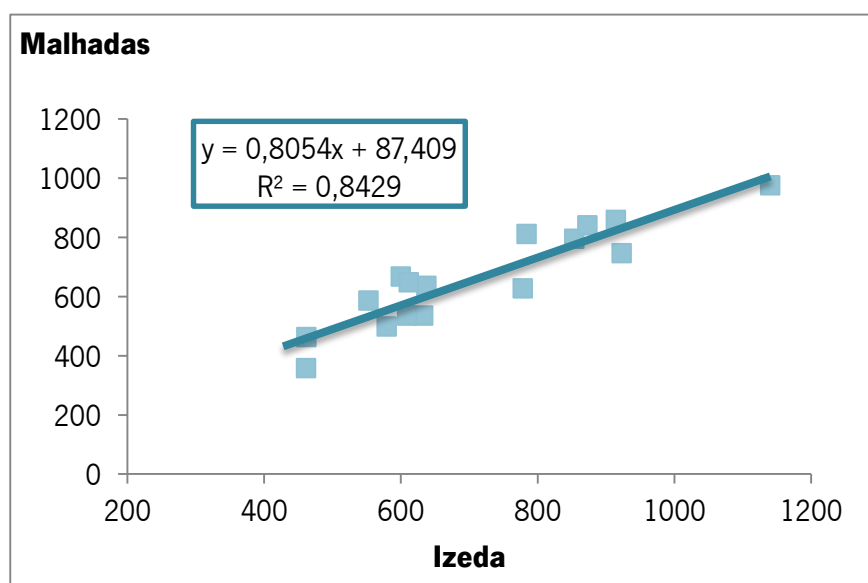


Figura III.5. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Izeda) e a série incompleta (Malhadas). Os valores de precipitação estão em mm.

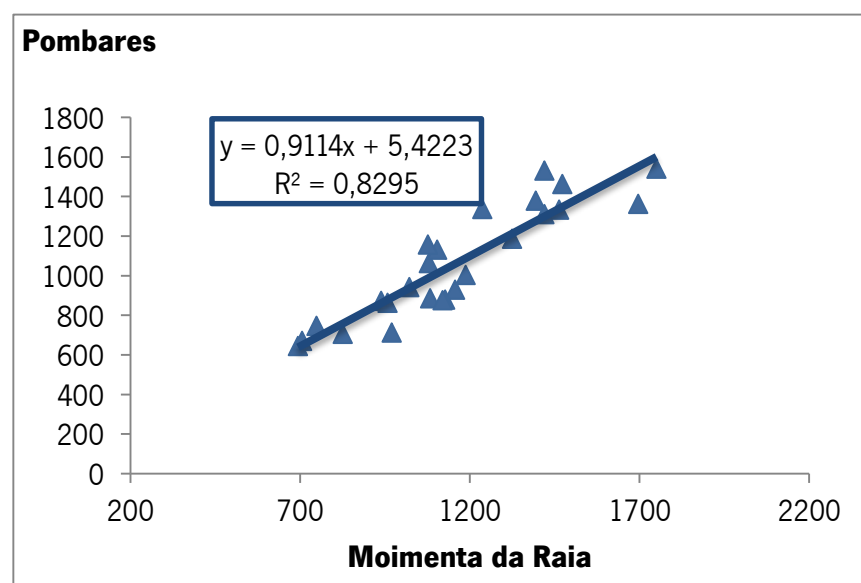


Figura III.6. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Moimenta da Raia) e a série incompleta (Pombares). Os valores de precipitação estão em mm.

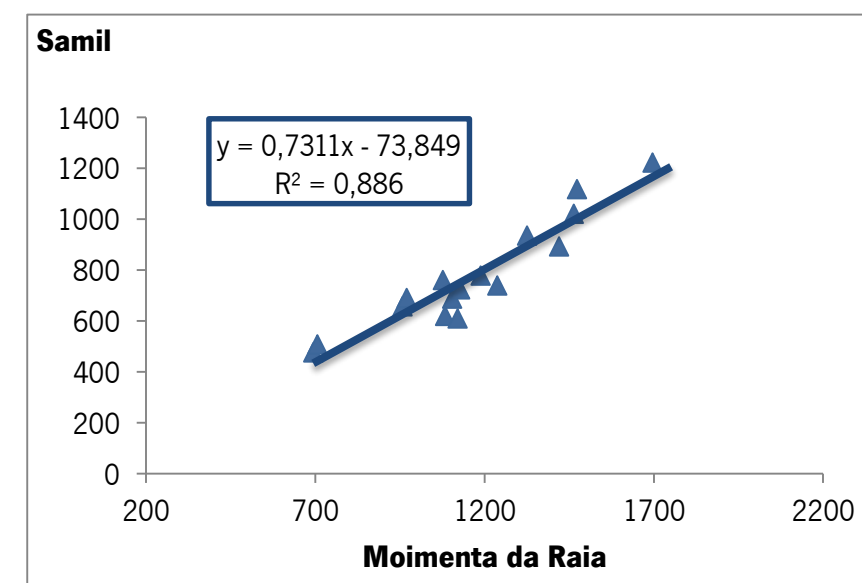


Figura III.7. Gráficos de dispersão dos dados pluviométricos anuais que demonstra a relação entre a série completa (Moimenta da Raia) e a série incompleta (Samil). Os valores de precipitação estão em mm.

Assim, para completar as séries pluviométricas incompletas aplicaram-se as equações indicadas anteriormente nos gráficos.

As séries completadas pelo método referido anteriormente podem ser observadas no Quadro III.5.

Quadro III.5. Dados pluviométricos anuais das séries completadas no intervalo de 1 de Outubro 1969 a 30 de Setembro 2000. Os valores a azul-escuro foram calculados através da estação completa de Moimenta da Raia e os valores a azul-claro com a estação completa de Izeda. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).

Ano Hidrológico	Argozelo	Avelanoso	Deilão	Malhadas	Pombares	Samil
1969/1970	618,3	591,4	716,4	667,6	995,3	720,2
1970/1971	726,6	831,9	1089,3	795,3	1107,9	810,6
1971/1972	521,6	545,2	729,5	586,3	821	580,4
1972/1973	589,2	600,5	785,8	536,3	1139,6	835,9
1973/1974	781,3	752,2	841,4	811,3	1174,5	863,9
1974/1975	550,4	542,5	592,3	536,1	873,3	612,9
1975/1976	439,8	492,7	526,4	463,2	747,2	473,4
1976/1977	854,4	808,2	700,3	840,8	1379,9	945,5
1977/1978	953,1	847,5	921,1	746,9	1531,6	964,2
1978/1979	1163,8	999,7	883,3	975,6	1540,7	1206
1979/1980	623,4	547,7	802,7	627,8	1064,1	715,4
1980/1981	431,7	403,7	583,9	358,7	706,9	529,7
1981/1982	815,7	596,3	880,7	498,9	929,6	772
1982/1983	723,7	666,9	844,6	636	1131,6	687,8
1983/1984	703,9	630,8	769,1	648,7	1158,1	761,6
1984/1985	1050,6	915,9	1099,4	859,4	1334,4	1020,9
1985/1986	740,6	604,7	705,4	602,1	880,5	724,4
1986/1987	636,5	622,9	667,9	465,1	864,1	658,2
1987/1988	853,2	792,3	927,1	673,6	1310,9	892,8
1988/1989	515,5	473,4	611,3	489,5	645	476,4
1989/1990	962	754,3	957	789,7	1187,4	935,8
1990/1991	669	563,5	676,8	480,6	886,1	620,7
1991/1992	590,3	440,4	510,3	431,7	671,8	507,8
1992/1993	742,3	628,7	752,4	579,8	712,4	690,6
1993/1994	815,1	714,8	821,2	638,3	1337,9	739,2
1994/1995	635,5	490,1	705,9	563,5	877,1	610,3
1995/1996	1120,1	1032,6	1229,2	918	1363,7	1222,1
1996/1997	753	619,3	912,9	666,9	1003,6	778,2
1997/1998	1094,6	886,5	1114,2	908,9	1463,9	1118,8
1998/1999	541,8	513,1	655,9	487,8	786,6	552,8
1999/2000	653,6	616	732,7	542,9	942,8	673,6

Para além de completar as séries incompletas é fundamental verificar a consistência dos dados, quer das séries incompletas como das séries completas.

Normalmente, os erros nas medições da precipitação são pequenos, contudo tendem a originar valores inferiores aos previstos (Wanielista, 1990). Os erros fundamentais nas séries pluviométricas longas são os acidentais e os sistemáticos, afetando os cálculos posteriores (Lima, 2001). Deste modo, surge a necessidade de proceder à sua correção.

Nos erros acidentais estão incluídos observações e leituras mal feitas, leituras de dados em intervalos de tempo diferentes dos recomendados, invenção de dados, erros devido a evaporação, transbordo do udómetro em dias de forte precipitação, udómetro perfurado ou perdas de água na passagem para a proveta, enganos de transcrição e/ou cálculo, lapsos de cópia e/ou impressão e colocação do udómetro em local errado. Por outro lado, os erros sistemáticos ocorrem devido à localização do equipamento de medição em zonas de microclima, à alteração de local do equipamento de medição e à má calibração do equipamento (Lima, 2001).

No sentido de verificar a existência deste tipo de erros nas séries pluviométricas em estudo procedeu-se ao método das curvas de dupla acumulação. Este consiste na projeção dos valores acumulados da estação a verificar em função dos valores acumulados da “estação tipo”, em gráficos de dispersão de escalas aritméticas. A ausência de erros numa série pluviométrica é traduzida por um ajuste linear perfeito entre os valores desta série e os da “estação tipo” que, graficamente corresponde a uma reta. Por outro lado, um erro de tipo acidental desloca os pontos representativos dos pares de valores paralelamente ao eixo correspondente aos dados da “estação tipo”, enquanto um erro sistemático produz padrões gráficos não retilíneos. Assim, um erro acidental define dois segmentos de reta com inclinação idêntica, mas de diferente ordenada, enquanto um erro sistemático define dois segmentos de reta com inclinação diferente (Lima, 2001).

A constituição das “estações tipo” teve em conta as normas definidas por Heras (1976) que serão enunciadas de seguida. Assim, o número de estações que constituem a “estação tipo” não deve ser inferior a três, a distância entre as estações não deve ser superior a 50 quilómetros, devem ter precipitação idêntica, a diferença entre cotas não deve ser superior a 300 metros e as estações devem ter uma distribuição geográfica semelhante.

As “estações tipo” foram formadas através da média das precipitações das estações escolhidas. No Quadro III.6 estão listadas as “estações tipo” constituídas para cada estação, assim como a altitude.

Quadro III.6. Síntese das “estações tipo” de cada estação em estudo.

Código	Nome	Altitude (m)	“Estação tipo”
04R/01UG	Argozelo	685	04S/01UG, 04R/03UG, 04Q/01UG
04S/01UG	Avelanoso	713	04R/01UG, 04R/03UG, 04T/01U
04R/03UG	Campo de Víboras	654	04R/01UG, 04S/01UG, 04Q/01UG
02R/02G	Deilão	892	04R/01UG, 04S/01UG, 03Q/03UG
04Q/01UG	Izeda	613	04R/01UG, 04S/01UG, 04R/03UG
04T/01U	Malhadas	780	04S/01UG, 04R/03UG, 04Q/01UG
02P/01C	Moimenta da Raia	837	02R/02G, 04P/01UG, 02O/02UG
04P/01UG	Pombares	951	02R/02G, 02P/01C, 03Q/03UG
03Q/03UG	Samil	742	04R/01UG, 02R/02G, 04Q/01UG
02O/02UG	Vinhais	636	02R/02G, 02P/01C, 03Q/03UG

Após a constituição das “estações tipo” procedeu-se à elaboração dos gráficos de dispersão de dupla acumulação, como se observa na Figura III.8. Tal, permite verificar a consistência dos dados pluviométricos, uma vez que, permite visualizar a existência de erros.

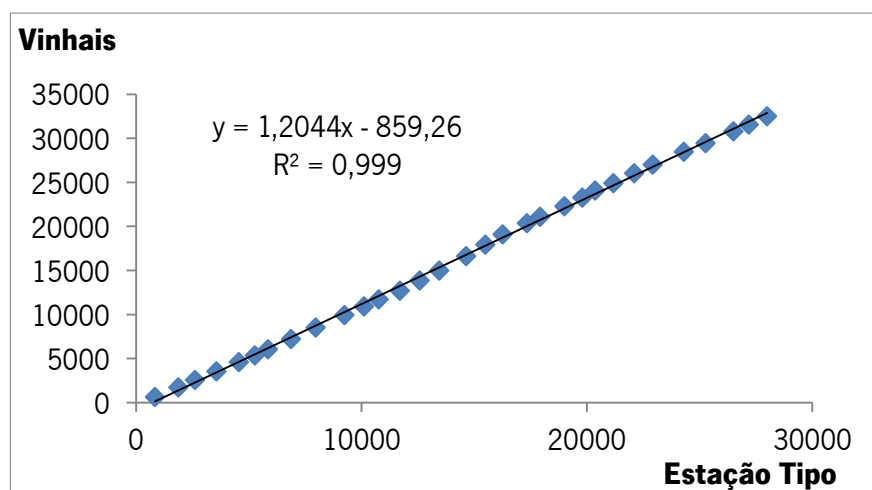
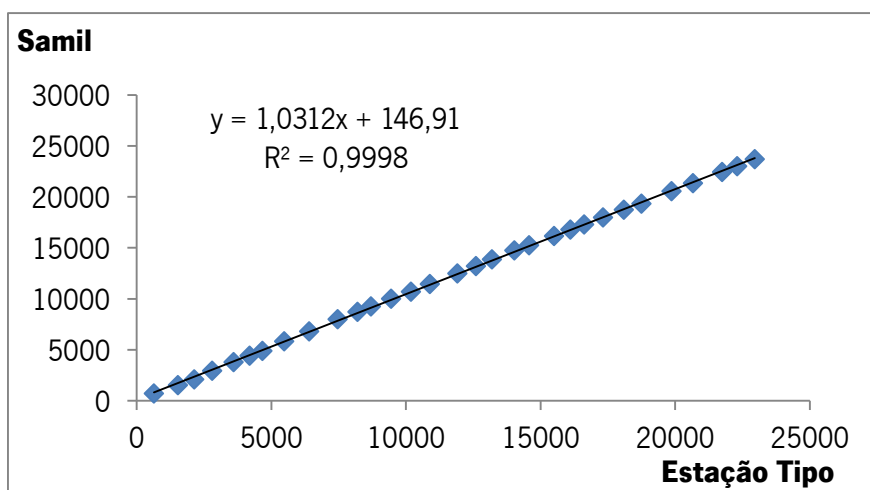
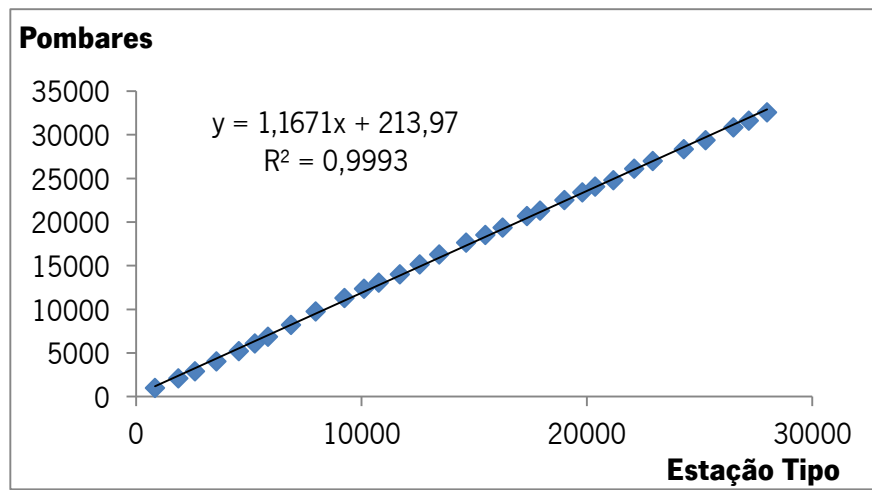
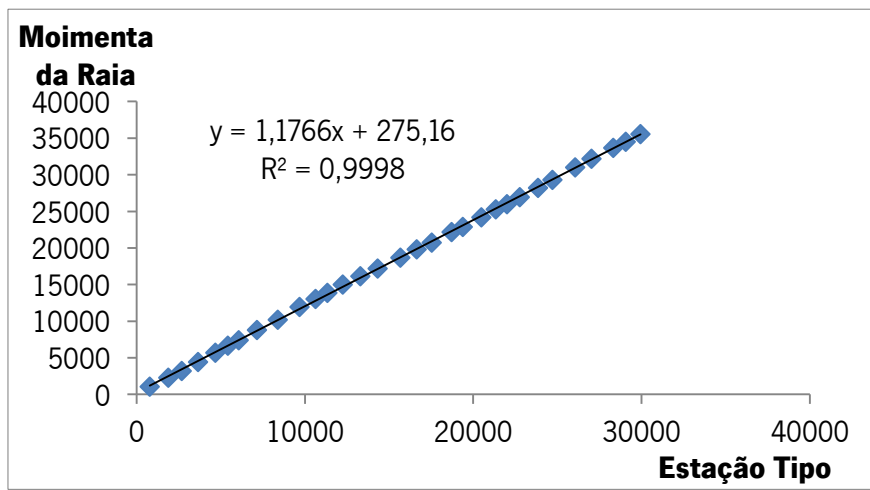
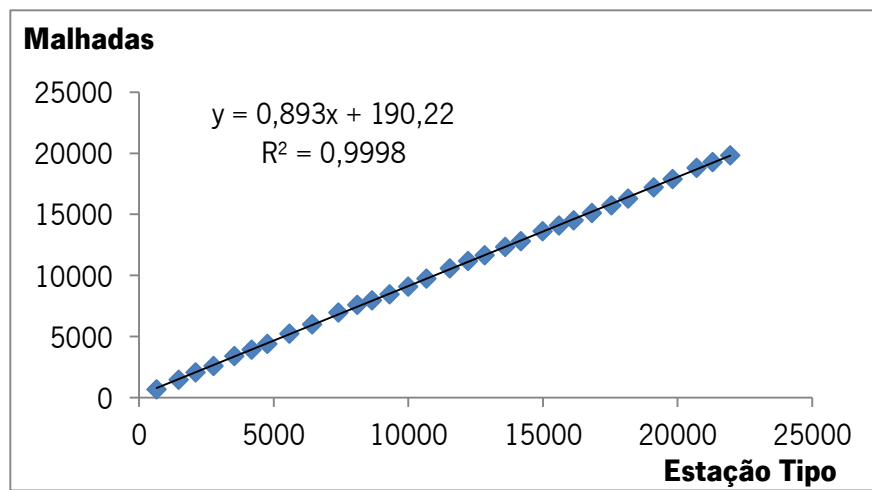
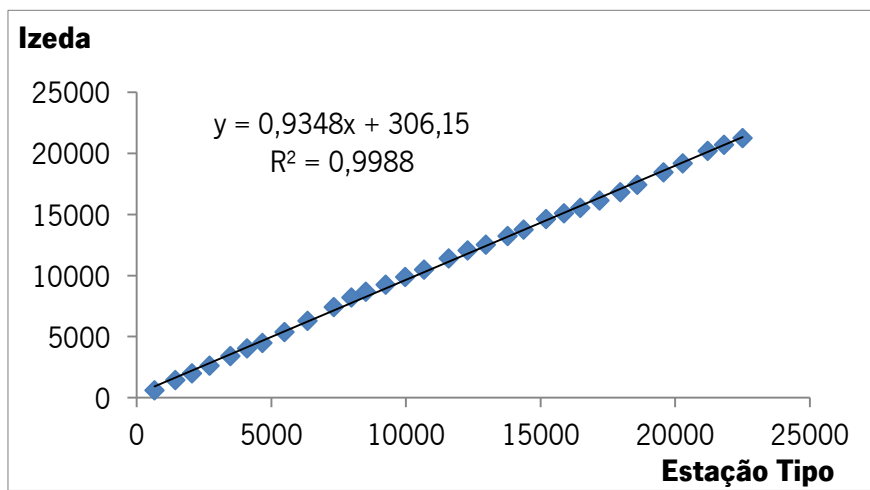
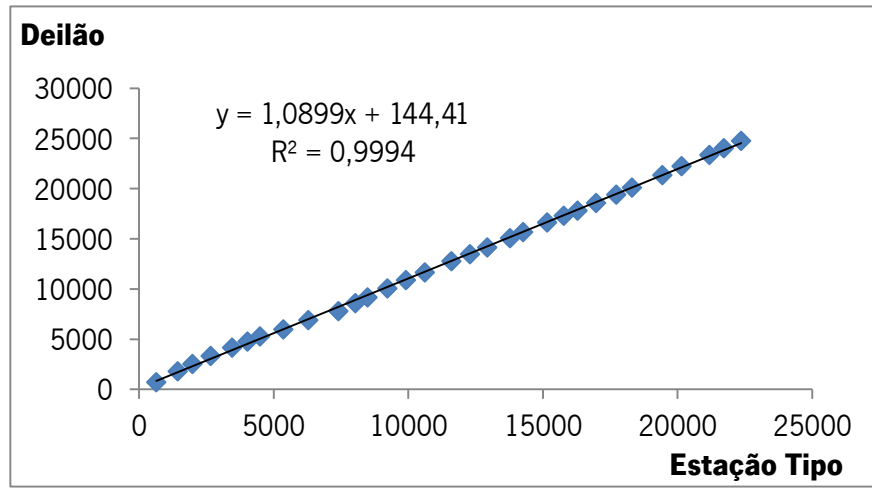
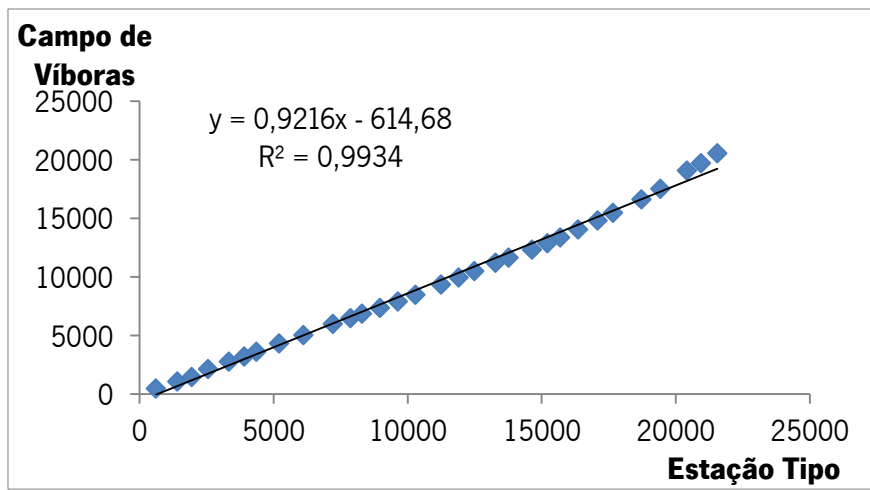
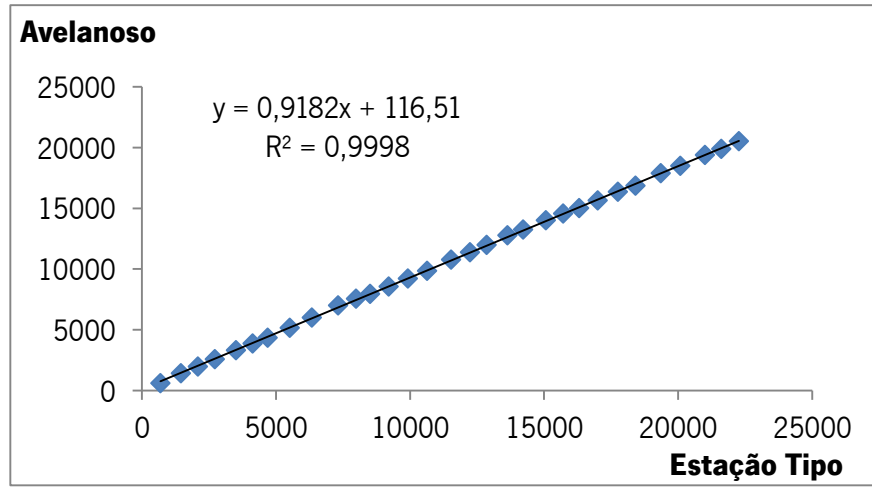
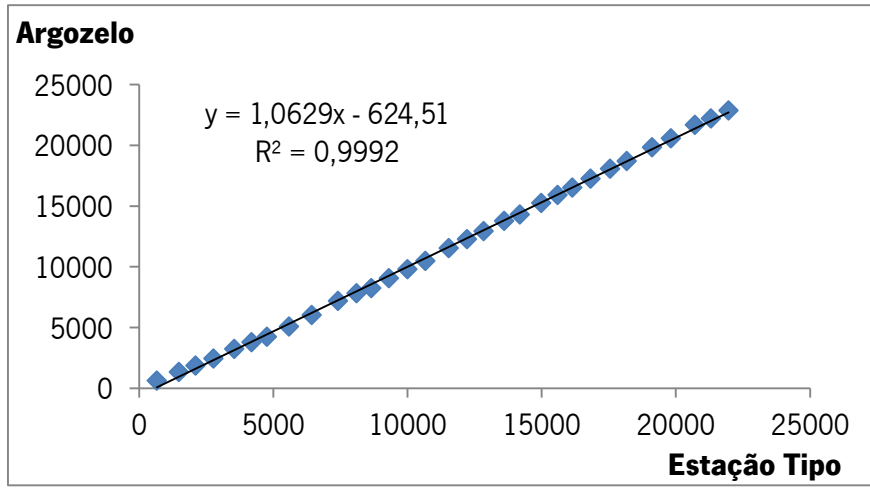


Figura III.8. Gráficos de dispersão de dupla acumulação que demonstra a consistência dos dados pluviométricos das estações em estudo. Os valores estão em mm.

Pela observação dos gráficos anteriores constata-se que, apenas a estação de Campo de Vóboras apresenta erros. Este é um erro sistemático, verificando-se que os últimos cinco valores apresentam um declive diferente dos restantes valores (Figura III.9).

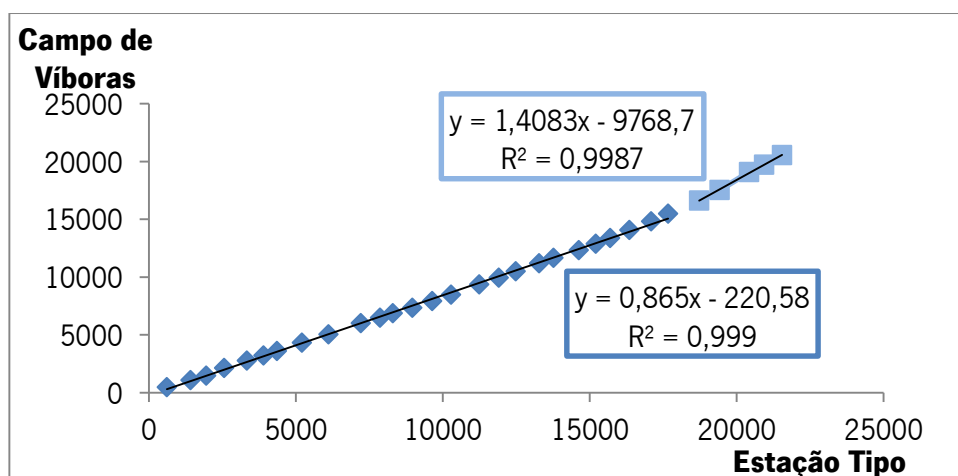


Figura III.9. Gráfico de dispersão de dupla acumulação que demonstra o erro sistemático, assim como, as respetivas equações e coeficiente de correlação. Os valores estão em mm.

A correção de um erro sistemático é efetuada através da divisão dos declives das retas ($1,4083/0,865=1,628$) e da sua multiplicação nos dados da primeira reta. Os dados pluviométricos da estação de Campo de Vóboras corrigidos podem ser observados no gráfico de dispersão de dupla acumulação da Figura III.10.

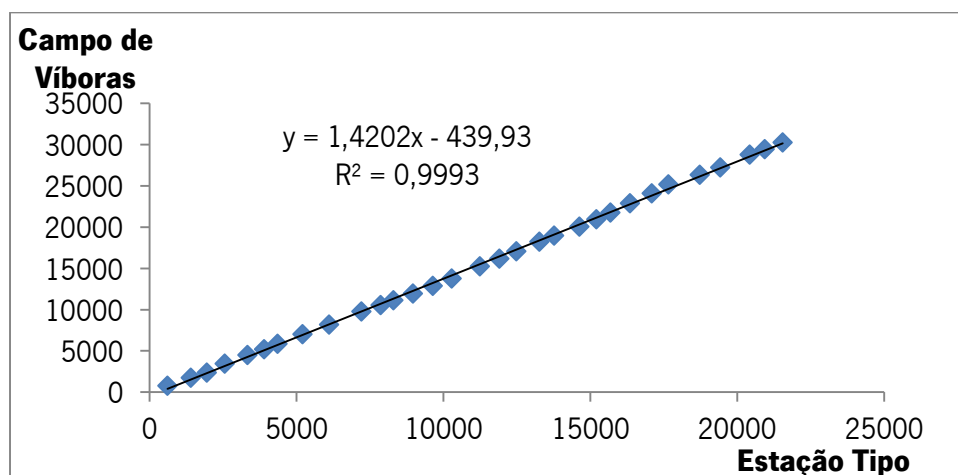


Figura III.10. Gráficos de dispersão de dupla acumulação que demonstra a correção do erro sistemático e, consequentemente, a consistência dos dados pluviométricos na estação de Campo de Vóboras. Os valores estão em mm.

Após a correção dos dados pluviométricos anuais efetuou-se o estudo do modelo da distribuição interanual da área em estudo. Assim, os dados da distribuição da precipitação interanual pode ser observada no Quadro III.7.

Quadro III.7. Dados pluviométricos anuais das estações em estudo no intervalo de 1 de Outubro 1969 a 30 de Setembro 2000 e respetivos parâmetros estatísticos. As colunas a sombreado indicam as estações completadas e os valores a azul-escuro foram calculados através da estação completa de Moimenta da Raia, enquanto os valores a azul-claro com a estação completa de Izeda. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).

Ano Hidrológico	Argozelo	Avelanoso	Campo de Víboras	Deilão	Izeda	Malhadas	Moimenta da Raia	Pombares	Samil	Vinhais
1969/1970	618,3	591,4	477,6	716,4	599,7	667,6	1086,1	995,3	720,2	633,7
1970/1971	726,6	831,9	595,7	1089,3	853,5	795,3	1209,7	1107,9	810,6	1097,7
1971/1972	521,6	545,2	384,1	729,5	552,6	586,3	894,9	821	580,4	851,7
1972/1973	589,2	600,5	668,1	785,8	632,8	536,3	1244,4	1139,6	835,9	970,3
1973/1974	781,3	752,2	646,8	841,4	783,7	811,3	1282,7	1174,5	863,9	1065,3
1974/1975	550,4	542,5	434,7	592,3	609,2	536,1	939,3	873,3	612,9	754,5
1975/1976	439,8	492,7	394,9	526,4	461,8	463,2	748,5	747,2	473,4	676,4
1976/1977	854,4	808,2	719,4	700,3	872,9	840,8	1394,2	1379,9	945,5	1180,1
1977/1978	953,1	847,5	712,4	921,1	923	746,9	1419,8	1531,6	964,2	1287,1
1978/1979	1163,8	999,7	969,2	883,3	1140,2	975,6	1750,6	1540,7	1206	1425,6
1979/1980	623,4	547,7	482,2	802,7	778,2	627,8	1079,6	1064,1	715,4	1006,5
1980/1981	431,7	403,7	368,1	583,9	461,2	358,7	825,6	706,9	529,7	780,4
1981/1982	815,7	596,3	490,2	880,7	579	498,9	1157	929,6	772	970,5
1982/1983	723,7	666,9	563,4	844,6	637,2	636	1103,6	1131,6	687,8	1168,2
1983/1984	703,9	630,8	569,2	769,1	611,3	648,7	1076,3	1158,1	761,6	1122,7
1984/1985	1050,6	915,9	883	1099,4	914,4	859,4	1463,1	1334,4	1020,9	1654,1
1985/1986	740,6	604,7	586,9	705,4	639,1	602,1	1127,4	880,5	724,4	1289,7
1986/1987	636,5	622,9	537,4	667,9	468,9	465,1	957,7	864,1	658,2	1158,3
1987/1988	853,2	792,3	712,3	927,1	727,8	673,6	1419,8	1310,9	892,8	1285,5
1988/1989	515,5	473,4	450,2	611,3	499,3	489,5	693,8	645	476,4	743,3
1989/1990	962	754,3	680,5	957	872	789,7	1325,2	1187,4	935,8	1163,6
1990/1991	669	563,5	539,1	676,8	488,2	480,6	1083,1	886,1	620,7	1007,4
1991/1992	590,3	440,4	511,4	510,3	427,5	431,7	706,1	671,8	507,8	802,2
1992/1993	742,3	628,7	682,7	752,4	611,3	579,8	969,8	712,4	690,6	830
1993/1994	815,1	714,8	752,2	821,2	684	638,3	1237,4	1337,9	739,2	1126,7
1994/1995	635,5	490,1	667,3	705,9	591,1	563,5	1119,8	877,1	610,3	974,5
1995/1996	1120,1	1032,6	1135,4	1229,2	1031,3	918	1696,1	1363,7	1222,1	1454,2
1996/1997	753	619,3	903,9	912,9	719,5	666,9	1188,2	1003,6	778,2	987,8
1997/1998	1094,6	886,5	1561,5	1114,2	1020,0	908,9	1472,8	1463,9	1118,8	1324,5
1998/1999	541,8	513,1	629,7	655,9	497,1	487,8	857,1	786,6	552,8	787,2
1999/2000	653,6	616	841,3	732,7	565,6	542,9	1022,4	942,8	673,6	946,4
Parâmetros Estatísticos										
Média	737,8	662,1	662,9	798,3	685,6	639,6	1146,8	1050,6	764,6	1049,2
Mediana	723,7	619,3	629,7	769,1	632,8	627,8	1119,8	1003,6	724,4	1007,4
Desvio Padrão	195,6	162,7	244,6	175,8	189,1	159,3	265,3	263,4	200,3	245,3
Coefficiente de Variação (%)	26,5	24,6	36,9	22,0	27,6	24,9	23,1	25,1	26,2	23,4

De acordo com o quadro anterior verifica-se que, em todas as estações em estudo, os valores da média são superiores aos valores da mediana. Na estatística, a distribuição dos dados pode ser medida de duas formas, assimetria e achatamento. O coeficiente de assimetria indica o peso relativo das caudas (direita ou esquerda) na distribuição dos dados. Como se referiu anteriormente, a média é superior à mediana, pelo que existe uma assimetria positiva. Deste modo, observa-se uma distribuição dos dados com cauda direita, indicando que nos valores das estações em estudo existe uma sobreavaliação dos valores superiores. Pela observação do quadro anterior constata-se ainda que, em cada estação, não existe uma dispersão muito grande dos valores face à média, pois os valores de coeficiente de variação não são muito elevados. Acresce ainda que, os valores da média nas estações em estudo varia entre 639,6 mm (Malhadas) e 1146,8 mm (Moimenta da Raia).

Na região em estudo a precipitação depende fortemente da altitude, assim como da exposição geográfica, isto é, da inclinação e orientação das vertentes montanhosas. Tal, é demonstrado pela estação de Moimenta da Raia, pois esta apresenta a média de precipitação mais elevada (1146,8 mm) e situa-se a 837 m de altitude. Contudo, esta estação não é a que se encontra a cota mais elevada, mas é a que apresenta maior exposição dado que está localizada numa região montanhosa. Segundo o esboço de Suzanne Daveau ilustrado em Ribeiro *et al.* (1988), a estação de Moimenta da Raia está situada numa vertente a barlavento, ou seja, mais influenciada pelo vento, pois encontra-se virada ao vento. Deste modo, está mais sujeita a ventos chuvosos e, conseqüentemente, a maior pluviosidade.

A distribuição interanual dos valores de precipitação das estações em estudo pode ser observada na Figura III.11.

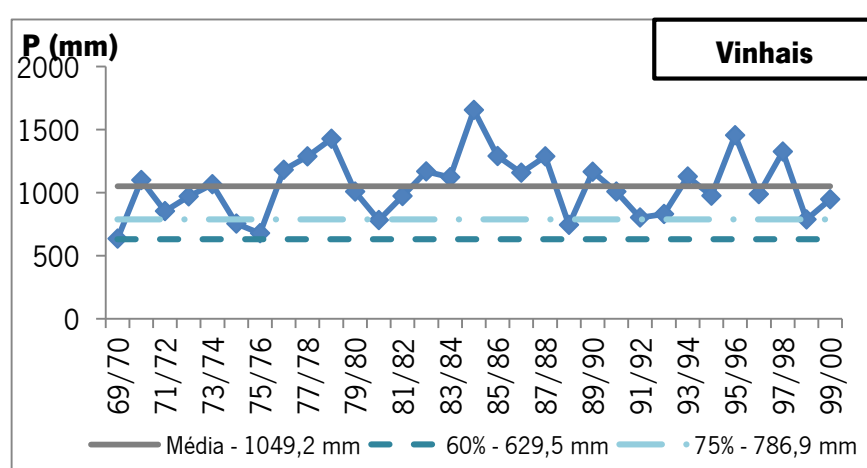
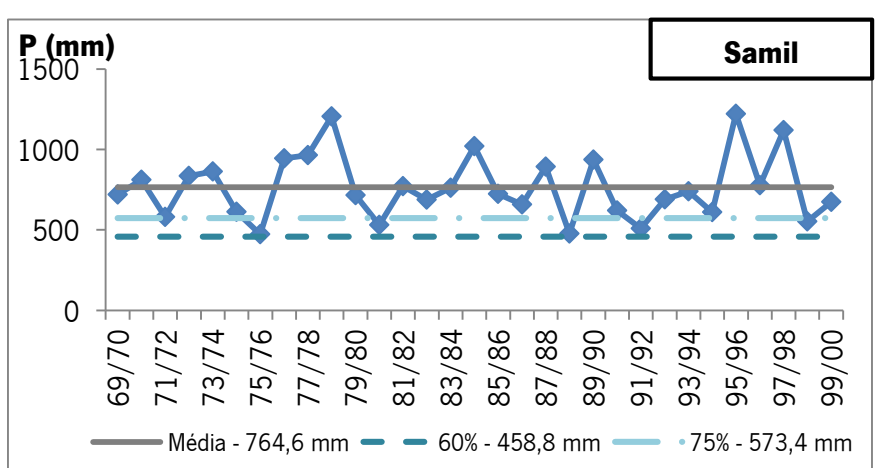
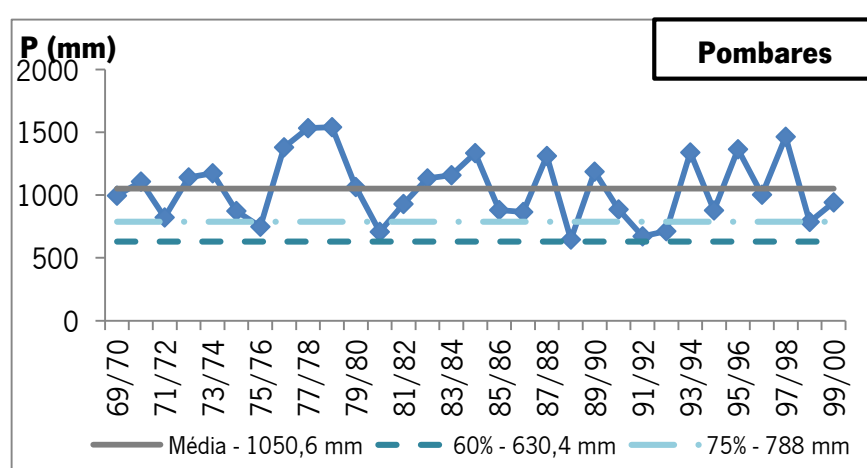
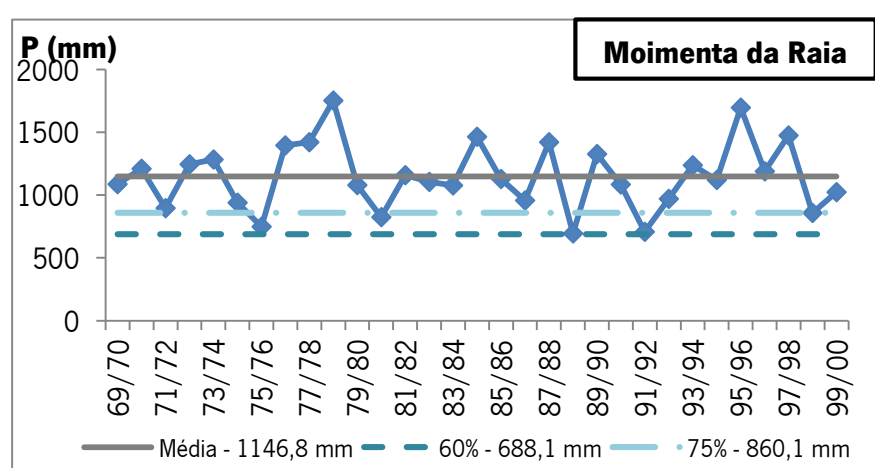
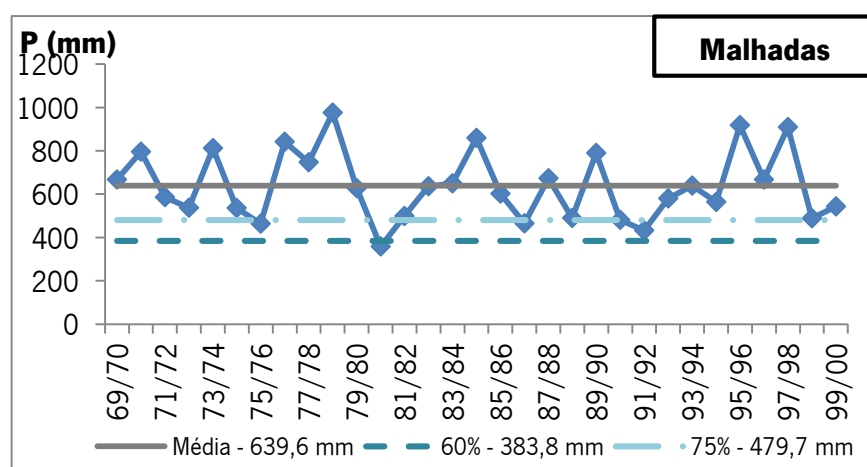
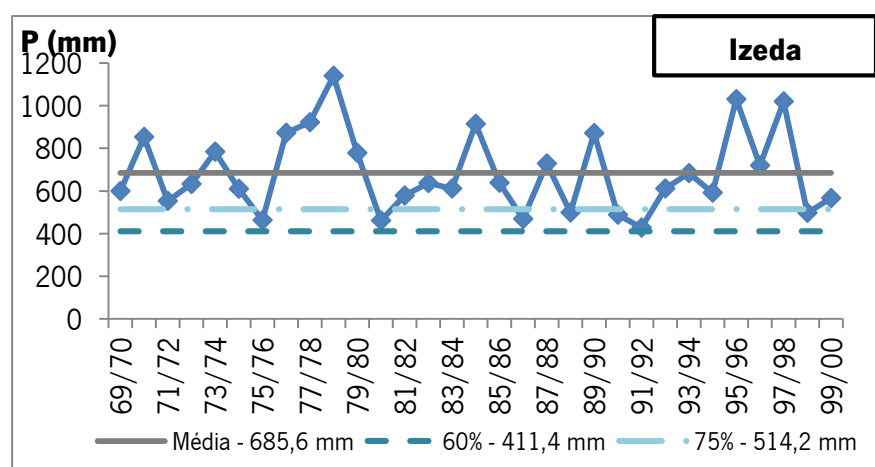
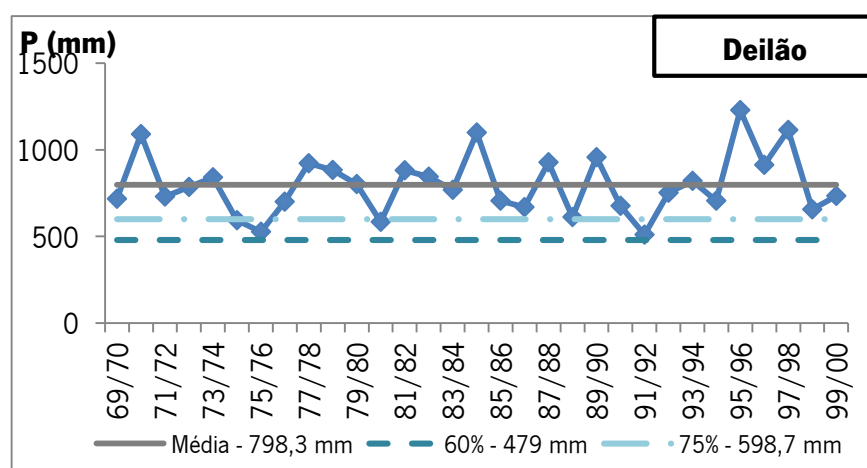
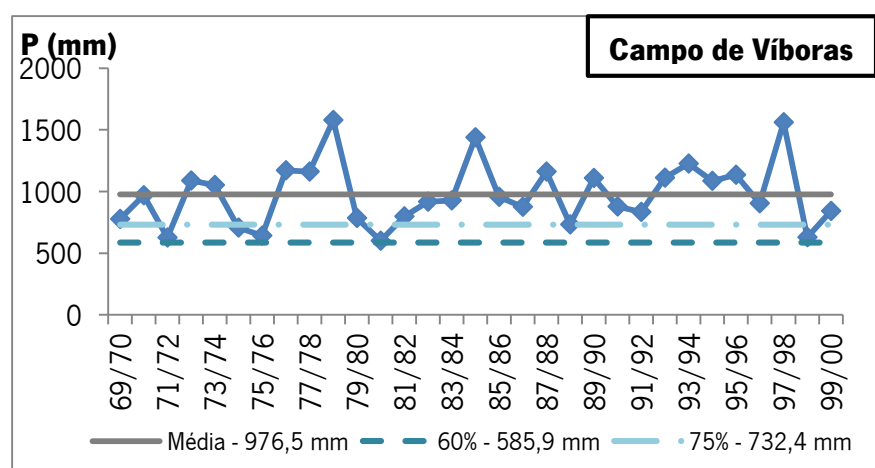
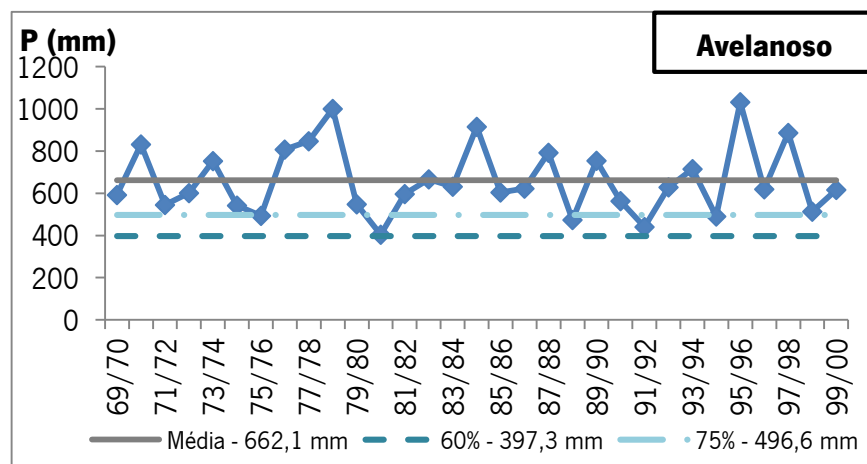
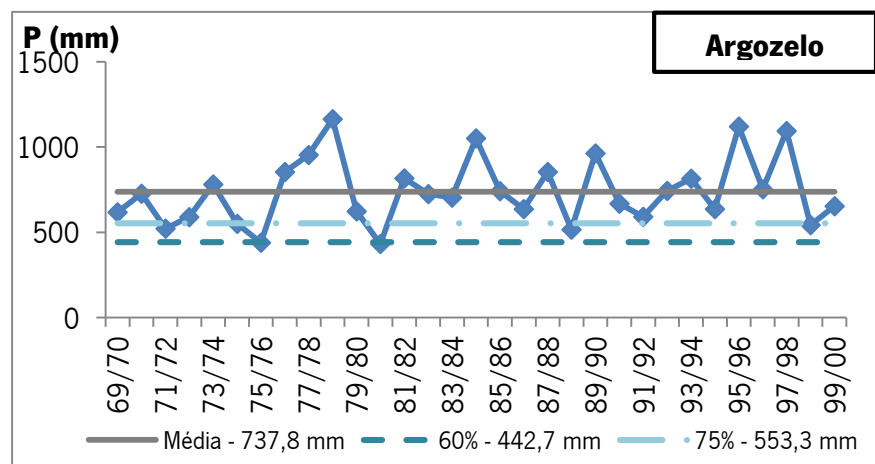


Figura III.11. Gráficos que ilustram a variação da precipitação anual, de Outubro de 1969 a Setembro de 2000, para as estações em estudo. A média e os valores que correspondem a 60% e 75% da média estão também representados.

Pela observação dos gráficos anteriores constata-se que o ano hidrológico mais húmido varia nas diferentes estações em estudo, constituindo três grupos. Assim, nas estações de Argozelo, Campo de Víboras, Izeda, Malhadas, Moimenta da Raia e Pombares o ano mais húmido foi 1978/1979, nas estações de Avelanoso, Deilão e Samil foi o ano de 1995/1996 e na estação de Vinhais o ano de 1984/1985. Ao comparar estes conjuntos com a sua localização geográfica (Figura III.1) inferimos que parece existir uma correlação destes com a sua localização, excetuando nos casos de Moimenta da Raia e Vinhais. Salienta-se que, de um modo geral, o padrão dos gráficos, isto é, a variação interanual é semelhante, sendo esta semelhança maior em cada grupo definido anteriormente.

Segundo Bates (1954), citado por Silva (1984) um ano é considerado seco quando a precipitação atmosférica é inferior a 75% da normal desse ano e muito seco quando a precipitação não excede os 60% da normal. Tal pode ser observado para cada estação em estudo na Figura III.11.

A Figura III.12 demonstra os anos secos e muito secos para as estações da região em estudo no período de Outubro de 1969 a Setembro de 2000.

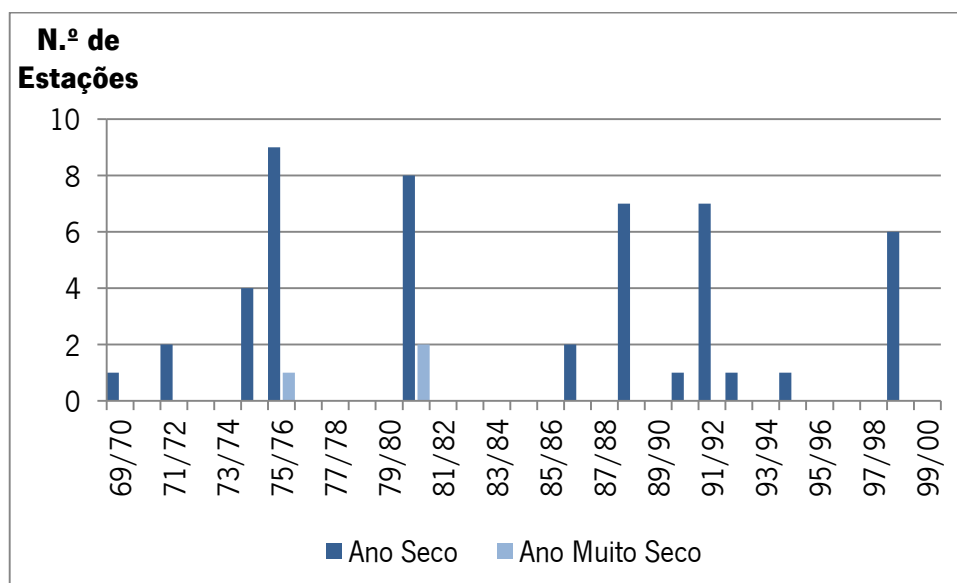


Figura III.12. Gráfico que demonstra o número de estações em sequência temporal dos anos secos e muito secos no período em estudo (1969-2000) para o distrito de Bragança.

Este gráfico permite inferir que, no período em estudo, apenas os anos 1975/1976 e 1980/1981 são muito secos. Destes anos muito secos constata-se que existe uma estação comum, Argozelo. Por outro lado, verifica-se que ao longo deste período existiram vários anos secos, salientando-se o ano 1975/1976. Neste ano hidrológico apenas uma das estações em

estudo (Argozelo) não constituiu um ano seco. Como foi referido anteriormente, esta estação para o ano de 1975/1976 constituiu um ano muito seco.

Pela observação da Figura III.12 realça-se ainda, o carácter aleatório na sucessão dos anos secos e muitos secos e que dos 31 anos, em pelo menos uma das estações, ocorreram 12 anos secos e muito secos, representando aproximadamente 39% dos anos em estudo.

O modelo da distribuição interanual da precipitação permite inferir que, algumas estações apresentam, entre si, pequenas variações dos valores de precipitação. Deste modo, procedeu-se à análise da média dos valores de precipitação em cada estação, considerando apenas variações inferiores a 10% entre as estações em estudo. A estação de Argozelo mostra-se relacionada com as estações de Deilão e Samil verificando-se, respetivamente diferenças de 7,6% e 3,5%. Na estação de Avelanoso observa-se uma grande correlação com a estação de Izeda, existindo diferenças dos valores de precipitação de apenas 3,4%. A estação de Campo de Víboras está relacionada quer com a estação de Pombares como com Vinhais verificando-se, respetivamente diferenças de 7,1% e 6,9%. Na estação de Izeda observa-se uma correlação com a estação de Argozelo, apenas diferindo em 7,1%. A estação de Malhadas encontra-se relacionada com as estações de Avelanoso e Izeda, com diferenças nos valores de precipitação de 3,4% e 6,7%, respetivamente. Na estação de Pombares verifica-se a relação quer com a estação de Moimenta da Raia como com Vinhais observando-se, respetivamente diferenças de 8,4% e 0,13%. A estação de Samil está correlacionada com a estação de Deilão, apresentando diferenças nos valores de precipitação de 4,2%. Por fim, a estação de Vinhais está relacionada com Moimenta da Raia, diferindo em 8,5%. Estas relações poderão estar relacionadas com a localização das estações, isto é, dependem da geomorfologia da região em estudo, uma vez que, as massas de ar ao atingir os cordões montanhosos provocam valores de precipitações semelhantes em determinadas áreas.

Precipitação Média Anual

Salienta-se ainda a importância de determinar a precipitação média anual para a região em estudo. Tal, pode ser calculado por diversos métodos, entre os quais, a média aritmética, o método de Thiessen e o método das Isoietas que serão descritos sucintamente de seguida. Estes métodos serão calculados através das estações utilizadas no modelo de distribuição interanual e no respetivo período estudado (1969 a 2000).

Média Aritmética

A média aritmética, como o nome indica consiste no quociente entre o somatório dos valores da precipitação de vários locais numa determinada área e o número total desses locais. Como facilmente se compreende, este é dos métodos utilizados o método mais simples. A aplicação deste método visa fundamentalmente uma caracterização genérica de uma região. Assim, o método da média aritmética, em zonas climaticamente e fisiograficamente homogêneas produz boas aproximações, enquanto em zonas mais acidentadas deve ser utilizado com prudência e sempre complementado com outros métodos. Salienta-se ainda que, o rigor deste método aumenta substancialmente com a densidade de udómetros da região em estudo. O valor obtido por este método para a área em estudo é 851,12 mm.

Método de Thiessen

O método de Thiessen, assim como, o método das Isoietas permite determinar a precipitação de uma região através da média ponderada. Estes métodos diferem nos critérios para esta ponderação, pelo que o método das Isoietas apesar de mais moroso traduz resultados mais corretos.

No método de Thiessen o procedimento consiste em unir as estações adjacentes, três a três, por segmentos de reta e, posteriormente traçar as normais a meio dos segmentos. Deste modo, formam-se os polígonos através da prolongação das normais que contém no seu interior apenas uma estação. O polígono de Thiessen assim constituído, define a área de influência da estação que se encontra no seu interior. Assim, por este método presume-se que a precipitação da estação é característica da área de influência que esta forma, o que nem sempre se verifica.

Nas regiões em que existe uma distribuição uniforme das estações, os polígonos de Thiessen vão apresentar áreas praticamente iguais, pelo que o valor de precipitação média anual deverá ser igual ao determinado por média aritmética. Neste sentido, o método de Thiessen

mostra-se muito útil para zonas com estações desigualmente espaçadas, com características pluviométricas semelhantes e com relevos pouco acentuados.

A precipitação média anual é calculada, por este método, pela expressão:

$$P = \sum \frac{P_i S_i}{S}$$

em que,

P_i é o valor da precipitação na estação i , em mm;

S_i é a área de influência da estação i , em km^2 ;

S é a área total, em km^2 .

A expressão anterior pode ser simplificada, obtendo-se $P = \sum P_i S'_i$ em que, S'_i é o coeficiente de Thiessen $\left(\frac{S_i}{S}\right)$.

Neste método a área de cada polígono representa a proporção em relação à área total e o coeficiente de Thiessen representa o “peso” de cada estação.

O mapa dos polígonos de Thiessen para a área em estudo pode ser observado na Figura III.13, pelo que o valor obtido de precipitação média anual é de 903,58 mm.

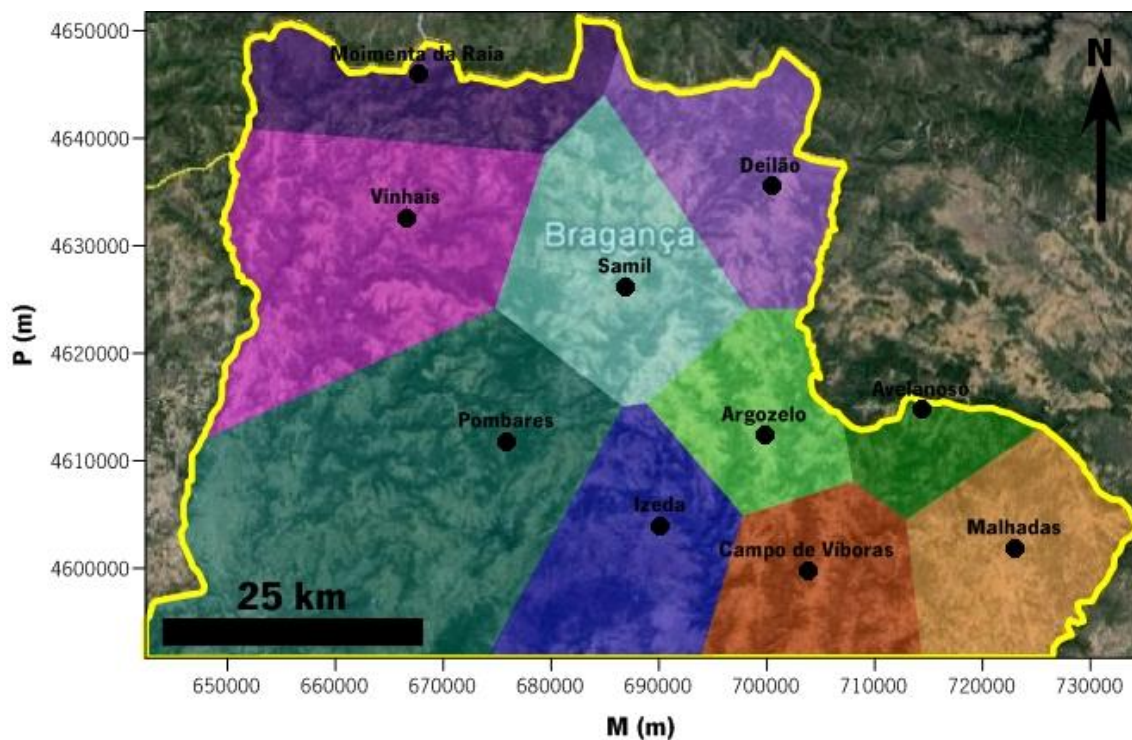


Figura III.13. Mapa dos polígonos de Thiessen para a área em estudo. Referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares Métricas), WGS84.

Método das Isoietas

O método das Isoietas consiste na interpolação de linhas de igual precipitação (isoietas) através de pontos com valores de precipitação conhecidas (estações). Assim, este método designa por, $A_p (A_1, A_2, \dots, A_n)$ as áreas entre isoietas adjacentes e por, $P_i (P_1, P_2, \dots, P_n)$ as precipitações médias correspondentes a cada uma dessas áreas parciais, pelo que o valor ponderado da precipitação é dado pela expressão:

$$P = \sum_{i=1}^n W_i P_i$$

em que,

n é o número total de intervalos/áreas;

P_i é o valor médio dos intervalos de precipitação, em mm;

W_i é um fator de relação das áreas (adimensional), calculada pela equação $W_i = \frac{A_p}{A}$ que designa por A_p a área parcial entre isoietas e por A a área total, ambas em km^2 (Lencastre e Franco, 1992; Wanielista, 1990).

A precipitação correspondente à área entre as isoietas extremas e os limites da zona em estudo pode ser determinada de duas formas, considerando P_i como (Custodio e Llamas, 1983):

- > o valor da respetiva isoietas extrema;
- > a média aritmética das estações encontradas dentro dessa área.

Esta metodologia traduz resultados mais corretos do que o método de Thiessen, contudo é um método mais laborioso, uma vez que exige o traçado das isoietas para cada caso analisado (Lencastre e Franco, 1992). A equidistância entre as isoietas recomendada por Heras (1976) é de 100 mm. Contudo, neste trabalho adotou-se uma equidistância de 50 mm.

O mapa das isoietas para a área em estudo pode ser observado na Figura III.14, pelo que o valor obtido de precipitação média anual é de 916,15 mm.

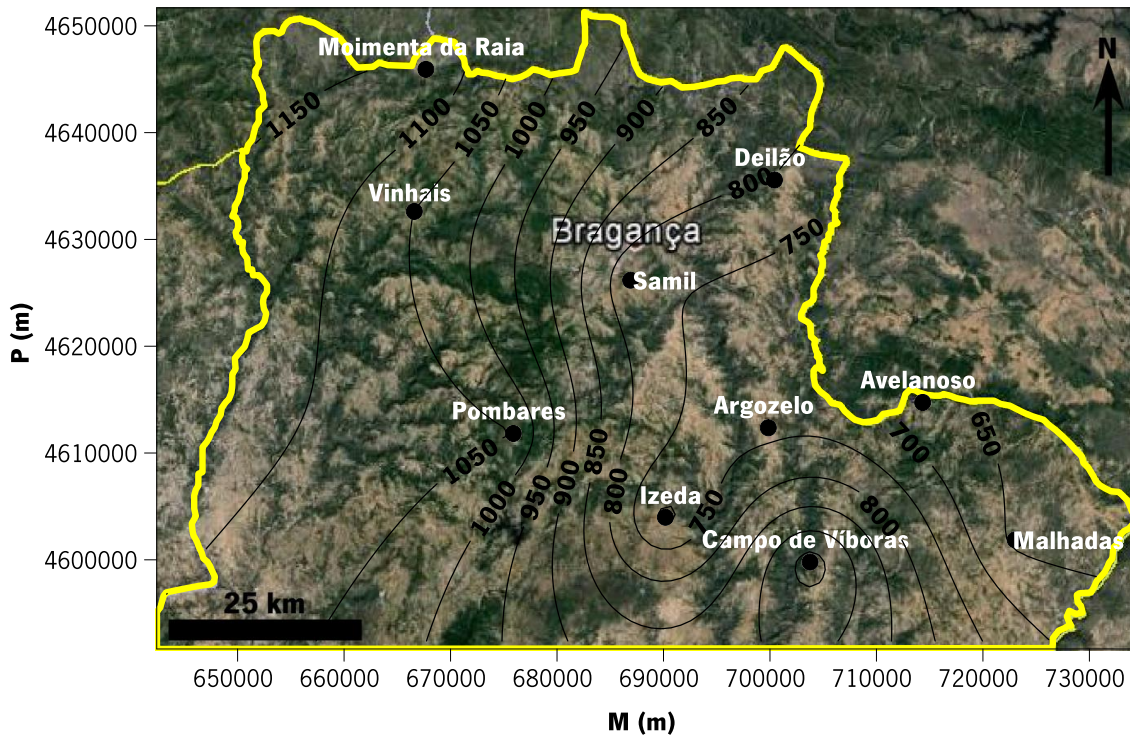


Figura III.14. Mapa das Isoietas para a área em estudo. Referência em UTM (Fuso 29N - Coordenadas Retangulares Métricas), WGS84.

Os valores da precipitação média anual pelos diferentes métodos podem ser consultados no Quadro III.8.

Quadro III.8. Síntese dos valores da precipitação média anual para a área em estudo. Os valores de precipitação estão em mm.

Média Aritmética	Método de Thiessen	Método das Isoietas
851,12	903,58	916,15

Pela observação do quadro anterior verifica-se que, como expectável, a média aritmética é a que traduz resultados inferiores de precipitação média anual, enquanto o método das Isoietas é o que apresenta valores mais elevados. Como se referiu anteriormente, o método das Isoietas traduz resultados mais rigorosos, uma vez que, permite uma interpolação racional com base no conhecimento das características climáticas e fisiográficas da região em estudo, conferindo-lhe algum grau de subjetividade. No entanto, este método proporciona uma determinação mais precisa da distribuição da precipitação numa determinada região.

Precipitação intra-anual

Na distribuição intra-anual foram realizados dois estudos, com o intuito de efetuar uma análise mais completa. Assim, numa primeira análise foram consideradas as estações anteriores, pelo que os dados mensais foram extraídos do SNIRH (2014). Contudo, a existência de poucas séries longas para as estações em estudo foi determinante para a realização de outro estudo. Deste modo, na segunda análise considerou-se apenas uma estação (Bragança) e os dados foram retirados das Normais Climatológicas no período de 1981 a 2010 e dos Boletins Climatológicos no ano hidrológico 2012/2013 do IPMA (2014).

O Quadro III.9 sintetiza as estações e as séries pluviométricas mensais selecionadas na primeira análise.

Quadro III.9. Síntese das estações e das séries pluviométricas mensais em estudo. Os dados foram carregados do SNIRH (2014).

Código	Nome	Série pluviométrica mensal
04R/01UG	Argozelo	1968-1998
04S/01UG	Avelanoso	1968-1998
04R/03UG	Campo de Víboras	1968-1998
02R/02G	Deilão	1983-1998
04Q/01UG	Izeda	1968-1998
04T/01U	Malhadas	1940-1944
02P/01C	Moimenta da Raia	1982-1998
04P/01UG	Pombares	1985-1991
03Q/03UG	Samil	1982-1998
02O/02UG	Vinhais	1968-1998

Um modelo de distribuição intra-anual da precipitação, geralmente apresenta uma distribuição normal. A distribuição mensal das séries em estudo está ilustrada na Figura III.15.

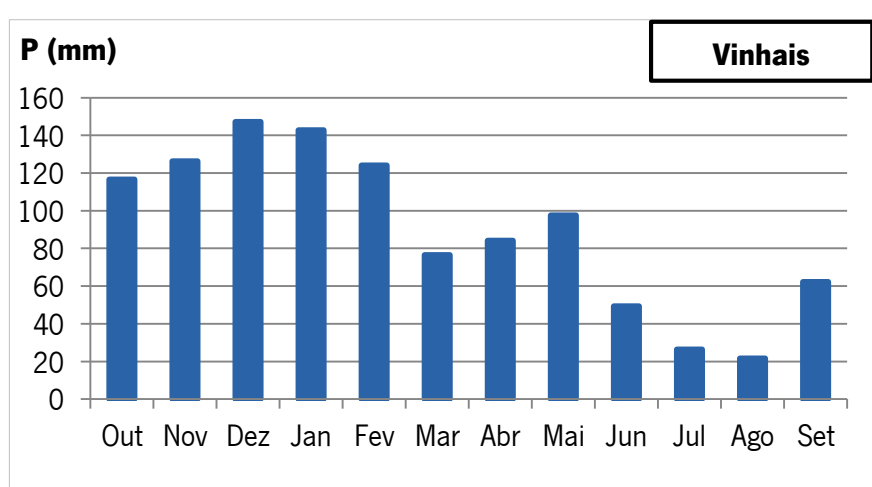
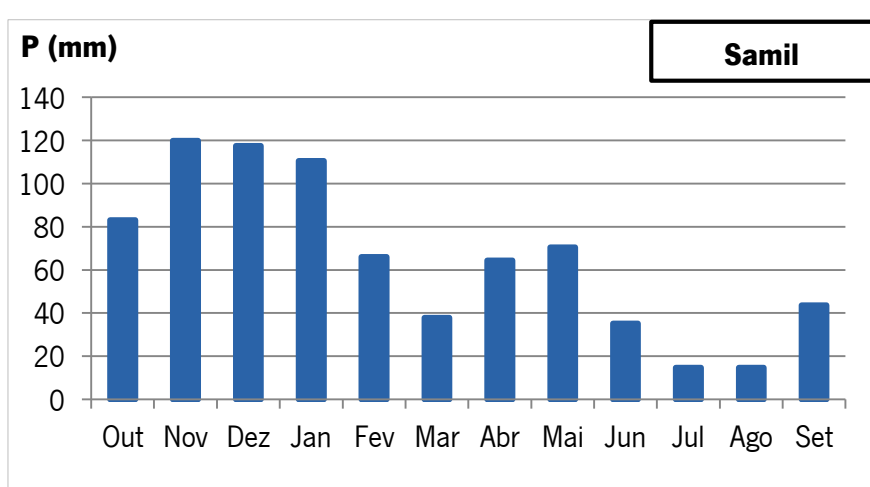
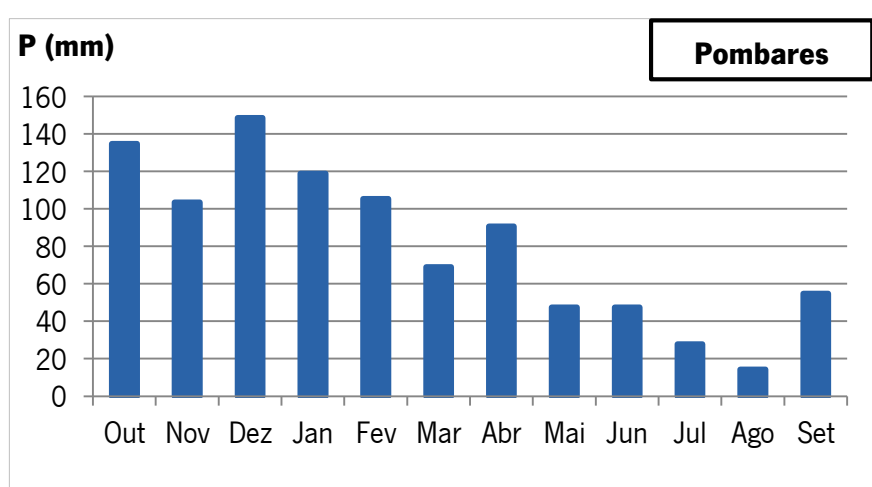
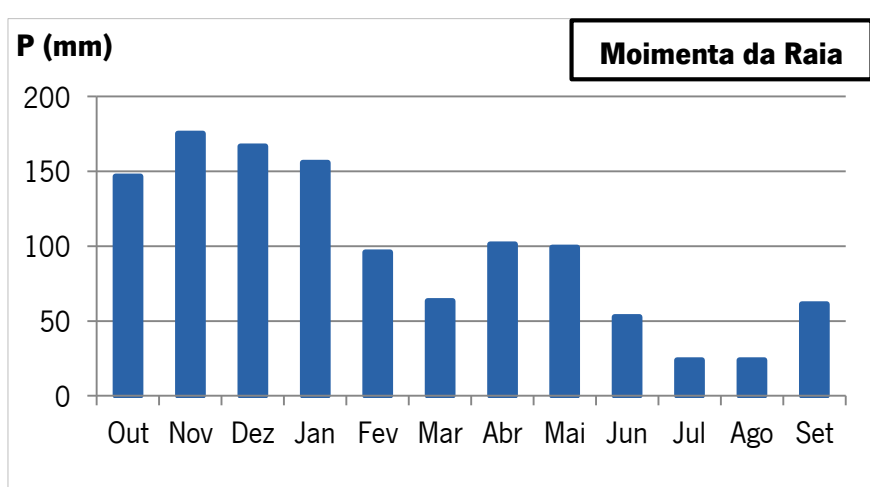
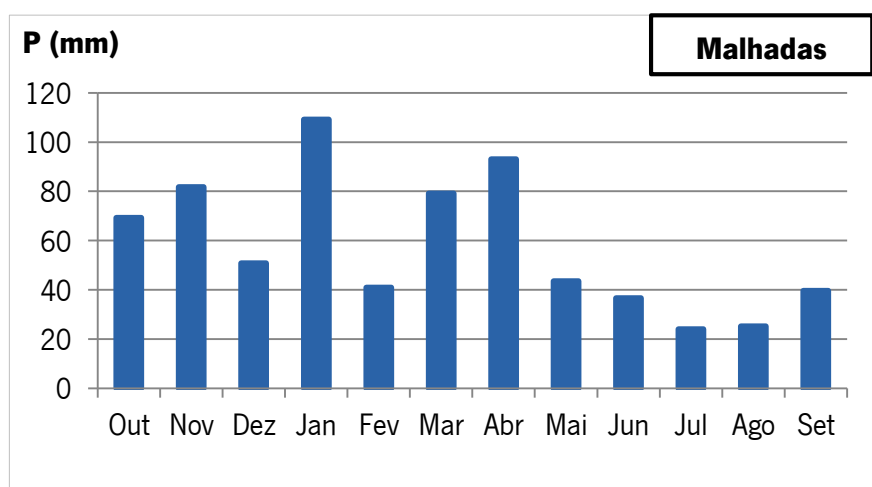
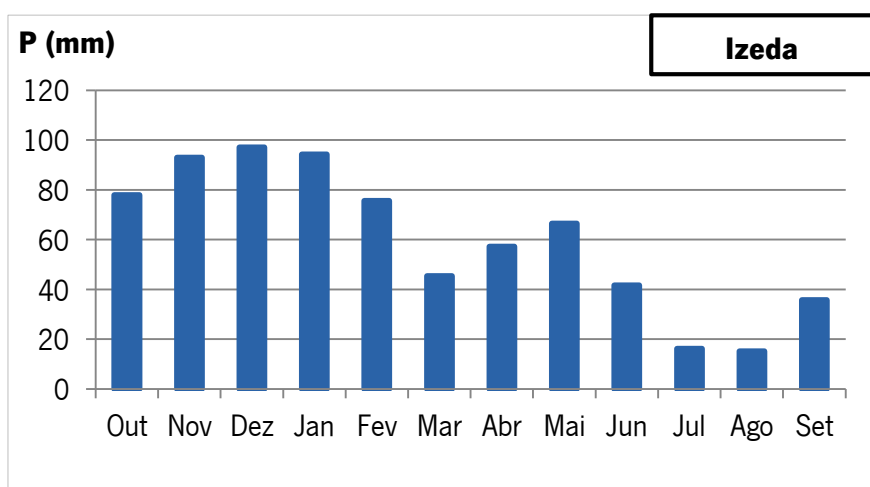
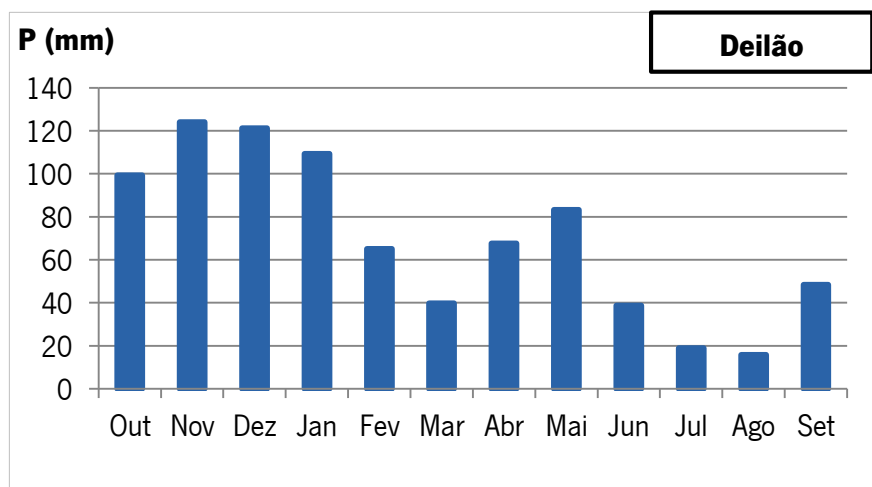
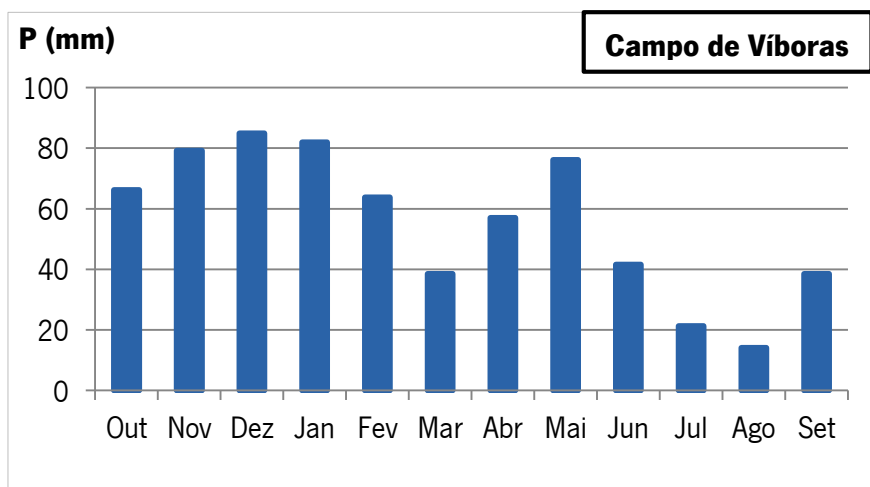
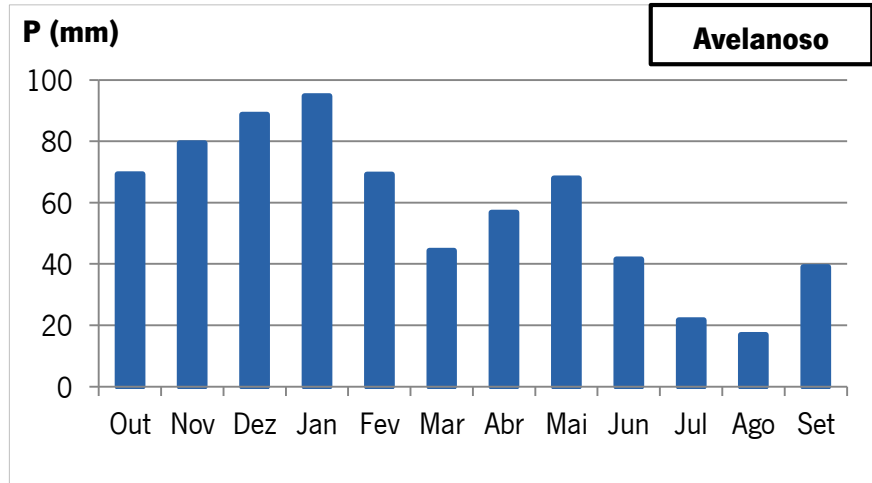
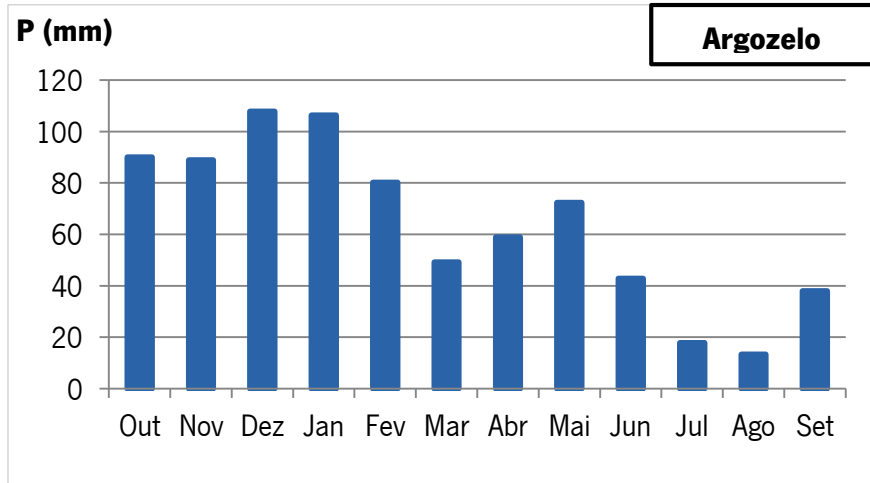


Figura III.15. Distribuição dos valores médios da precipitação mensal das estações de Arozelo, Avelanoso, Campo de Víboras, Izeda e Vinhais (período de 1968-1998), da estação de Deilão (1983-1998), da estação de Malhadas (1940-1944), da estação de Pombares (1985-1991) e das estações de Moimenta da Raia e Samil (1982-1998).

De acordo com os gráficos anteriores pode-se dividir em três grupos os padrões gráficos das estações em estudo. Num primeiro grupo temos as estações de Argozelo e Pombares, num segundo grupo as estações de Avelanoso, Campo de Víboras, Deilão, Izeda, Samil e Vinhais e num terceiro grupo a estação de Malhadas. No segundo grupo pode ainda incluir-se a estação de Moimenta da Raia, contudo o padrão gráfico é ligeiramente diferente.

O primeiro grupo apresenta um padrão irregular, mas com semelhanças com uma distribuição normal, com centro no mês de Dezembro. Neste grupo o período mais pluvioso é de Outubro a Janeiro, verificando-se que o mês de Maio na estação de Argozelo e o mês de Abril na estação de Pombares também são bastante chuvosos. Por outro lado, o segundo grupo demonstra um padrão que segue uma distribuição normal, em que o mês de Dezembro constitui o centro desta. Acresce ainda que, para este grupo o período mais pluvioso é de Outubro a Fevereiro, excetuando nas estações de Deilão e Moimenta da Raia em que é de Outubro a Janeiro. Contudo, para todas as estações deste grupo verifica-se que o mês de Maio é também bastante pluvioso, apresentando uma precipitação superior a média da precipitação mensal de cada estação. No terceiro grupo, apenas constituído pela estação de Malhadas observa-se um padrão muito irregular, em que o período mais pluvioso é de Outubro a Novembro e em que os meses de Janeiro, Março e Abril são igualmente chuvosos. Neste grupo é necessário ter em conta que a série pluviométrica é de apenas quatro anos, podendo isto estar a afetar os resultados.

Desta primeira análise é ainda importante referir que nas estações em estudo das séries pluviométricas mais longas (1968-1998), apenas a estação de Argozelo apresenta um padrão mais irregular.

Numa segunda análise, considera-se uma série pluviométrica de 29 anos (1981-2010) e uma série de um ano hidrológico (2012/2013) para a estação de Bragança (Figura III.16).

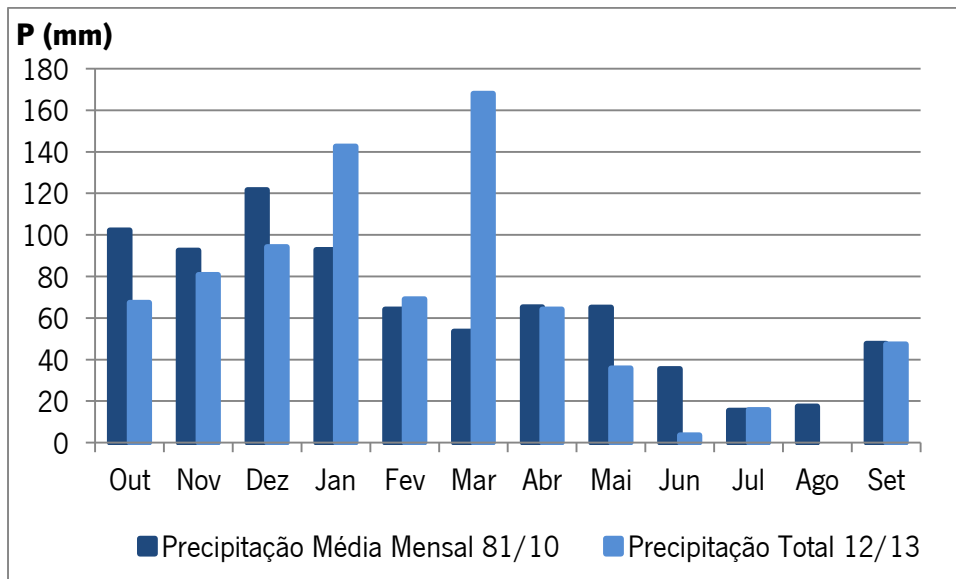


Figura III.16. Distribuição dos valores da precipitação mensal para a estação de Bragança. Valores médios no período de 1981 a 2010 e valores totais no ano hidrológico 2012/1013.

O gráfico anterior permite observar que no período de 1981 a 2010 o padrão é irregular, contudo apresenta semelhanças com uma distribuição normal. O período de Outubro a Janeiro é o mais pluvioso, assim como, os meses de Abril e Maio. Salienta-se ainda que, o primeiro semestre do período em estudo contribui aproximadamente com 68% da precipitação anual e que os meses menos chuvosos (Julho e Agosto) com cerca de 4%. Segundo Ribeiro *et al.* (1988), a ocorrência de precipitação nestes meses apesar de diminuta é explicada através da influência esporádica de depressões atlânticas em deslocamento para leste. Em relação ao ano hidrológico 2012/2013 verifica-se que apresenta um padrão ainda mais irregular do que o período anterior.

Comparativamente com a precipitação média mensal da série de 1981-2010 denota-se que a precipitação no ano hidrológico 2012/2013 foi inferior, excetuando no período de Janeiro a Março.

Temperatura

A temperatura é também um elemento climático que é necessário estudar, uma vez que, o frio e o calor são fenómenos que caracterizam as regiões interiores de Portugal, como é o caso da área em estudo.

O ciclo anual da temperatura resulta do movimento de translação da Terra à volta do Sol, em que a inclinação do eixo terrestre gera variações anuais da temperatura e, conseqüentemente, origina as estações climáticas. A variabilidade climática depende ainda, sob o ponto de vista térmico, da latitude e altitude. Assim, no hemisfério Norte, a altitude tem um efeito mais pronunciado do que no hemisfério Sul devido à concentração das massas continentais. Segundo Ribeiro *et al.* (1988), em Portugal, a intensidade do frio e do calor parece não estar dependente da altitude. Neste sentido, apenas parece existir algum efeito térmico para cotas superiores a 600 m.

Os dados da temperatura foram retirados da Base de Dados Portugal Contemporâneo (PORDATA, 2014), do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA, 2014) e do Weather Underground (WU, 2014). A série anual de 1963-2013 para a estação de Bragança foi carregada do PORDATA, em que os dados são do IPMA/MAMAOT (Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território). Por outro lado, as séries mensais no período de 1981 a 2010 foram retiradas das Normais Climatológicas do IPMA e no ano hidrológico 2012/2013 do WU.

Salienta-se ainda que, apesar de nos dados extraídos do IPMA (2014) e WU (2014) denominarem a estação como Bragança, esta não é a mesma. Assim, a estação Bragança do IPMA está localizada no centro da cidade, enquanto a estação do WU situa-se no Aeródromo Municipal de Bragança.

Temperatura interanual

No modelo de distribuição interanual utilizou-se uma série de 50 anos para a estação meteorológica de Bragança do IPMA. A Figura III.17 ilustra a distribuição dos valores médios anuais da temperatura do ar na estação em estudo.

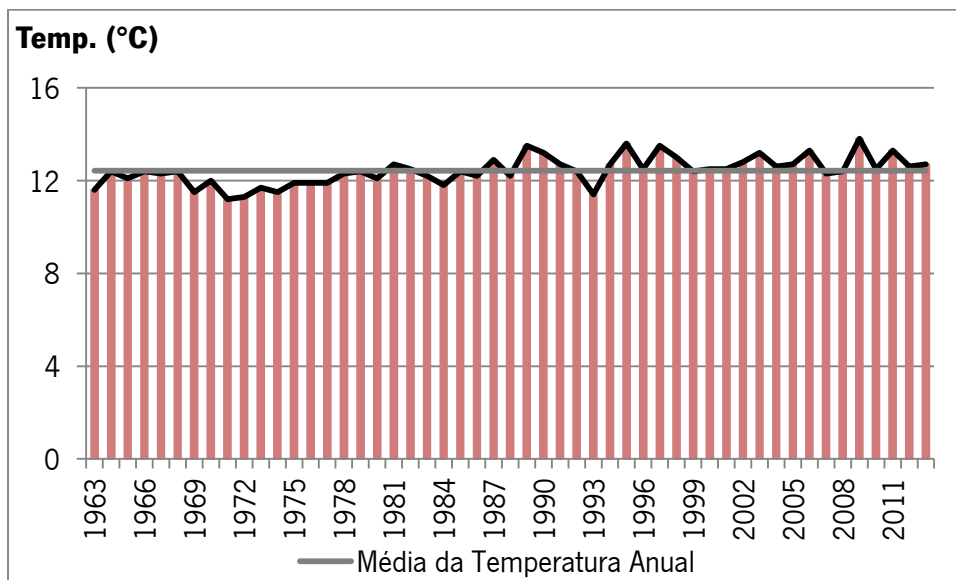


Figura III.17. Gráfico que ilustra a variação da temperatura anual, de Outubro de 1963 a Setembro de 2013, para a estação de Bragança.

De acordo com o gráfico da figura anterior constata-se que, não existem variações muito significativas, pelo que a temperatura varia entre 11,2 e 13,8°C. De um modo geral, observa-se um aumento sucessivo da temperatura do ar de 1971 a 2013.

Temperatura intra-anual

No modelo de distribuição intra-anual utilizaram-se duas séries de temperaturas mensais, uma de 1981 a 2010 e outra no ano hidrológico de 2012/2013. A série mensal do período de 1981 a 2010 é relativa à mesma estação que a série anual (IPMA), contudo os dados da série mensal do ano hidrológico 2012/2013 são da estação do Aeródromo Municipal de Bragança (WU).

A distribuição dos valores médios mensais da temperatura do ar pode ser observada na Figura III.18.

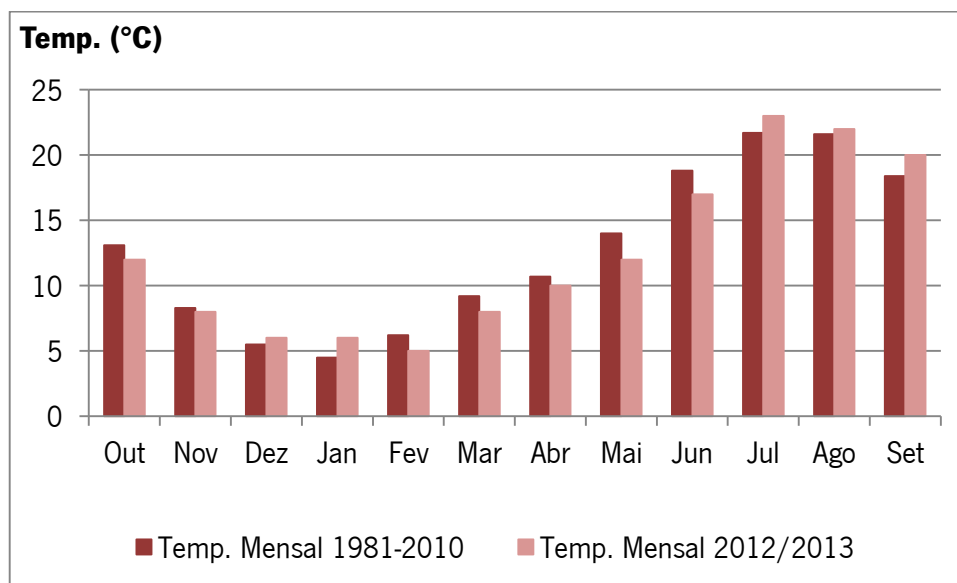


Figura III.18. Distribuição dos valores da temperatura mensal no período de 1981-2010 e no ano hidrológico 2012/2013 para a estação de Bragança (IPMA, 2014) e estação do Aeródromo Municipal de Bragança (WU, 2014), respetivamente.

De um modo geral, a distribuição da temperatura mensal ao longo dos períodos em estudo segue um padrão semelhante. Os meses de Dezembro, Janeiro e Fevereiro foram os que apresentaram temperaturas mais baixas, pelo contrário os meses de Julho e Agosto apresentaram temperaturas mais elevadas.

Salienta-se ainda que, apesar das estações não serem exatamente as mesmas, a temperatura média anual determinada através destas séries é muito semelhante, pelo que no período de 1981 a 2010 foi de 12,7°C e no ano hidrológico de 2012/2013 de 12,4°C.

Classificação do clima

No sentido de finalizar a abordagem ao clima realizou-se um estudo dos dois elementos climáticos, temperatura e precipitação, em conjunto. Deste modo, pretende-se classificar o clima da região em estudo. O diagrama termopluiométrico (Figura III.19) permite comparar as séries mensais da temperatura e precipitação no período de 1981 a 2010 das Normais Climatológicas do IPMA.

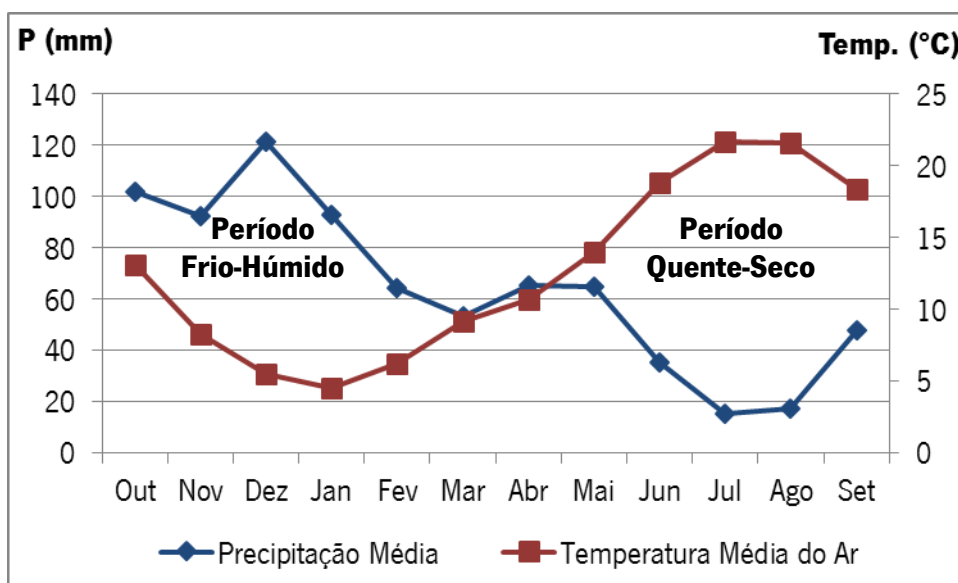


Figura III.19. Diagrama termopluiométrico da estação de Bragança no período de 1981 a 2010 (IPMA, 2014).

Pela observação deste gráfico é importante salientar os meses de Julho e Agosto, em que se destaca uma redução dos valores da precipitação acompanhada por um aumento da temperatura do ar.

Como referido anteriormente, a classificação do clima da região em estudo é a última abordagem a este tema. Deste modo, a classificação climática mais utilizada é a de Köppen, uma vez que é uma classificação quantitativa que se adequa quer à paisagem geográfica como ao revestimento vegetal da superfície do planeta. Esta classificação baseia-se nos elementos climáticos mais importantes, a temperatura do ar e a precipitação. Assim, na classificação de Köppen são utilizados os valores médios da temperatura do ar e da precipitação ao longo dos meses do período em estudo, sendo relevante a distribuição correlacionada destes elementos climáticos. Estes elementos são ideais numa classificação, pois são os que produzem efeitos imediatos na vida animal e vegetal à superfície do globo, assim como, são relativamente fáceis de determinar (Peixoto, 1987).

A classificação de Köppen divide-se em 5 tipos climáticos que são facilmente enunciados pela sua nomenclatura simbólica, como se segue:

- A – Clima tropical chuvoso;
- B – Clima seco;
- C – Clima mesotérmico (temperado) húmido;
- D – Clima microtérmico (frio) húmido;
- E – Clima polar.

Segundo a classificação descrita anteriormente, a região em estudo classifica-se como Csb, isto é, apresenta um clima temperado húmido, com a estação quente no Verão, caracterizando-se este por ser pouco quente mas extenso.

Salienta-se ainda que, a Terra Quente Transmontana pode ser classificada como Csa, uma vez que, é considerada uma variedade subtropical, com um verão seco e em que o mês mais quente apresenta temperatura acima dos 22°C. Por outro lado, a Terra Fria Transmontana classifica-se como Csb, dado que também é uma variedade subtropical, em que o mês mais quente tem temperaturas abaixo dos 22°C (Gonçalves, 1990).

Evapotranspiração

Após o estudo do clima e dos elementos climáticos mais relevantes facilmente se compreende a importância de estudar um parâmetro que depende direta e/ou indiretamente destes elementos, a evapotranspiração.

Como se sabe, da água que atinge a superfície do solo nem toda alcança os reservatórios de água subterrânea devido à circulação da água. Esta pode evaporar, escorrer à superfície ou infiltrar-se. No fenômeno de infiltração a água pode-se infiltrar e atingir os reservatórios de água subterrânea ou infiltrar-se nos níveis mais superficiais do solo e, conseqüentemente retornar à atmosfera através da transpiração das plantas.

Em condições naturais não é possível separar os processos de evaporação e transpiração, pelo que as perdas para atmosfera são assim, englobadas no fenômeno de evapotranspiração. Assim, a fase da evapotranspiração diz respeito à água proveniente da evaporação, assim como, da transpiração das plantas. De modo a aplicar corretamente este conceito à área em estudo é necessário a existência de vegetação.

A evapotranspiração depende de vários parâmetros muito variáveis e difíceis de medir, entre os quais, o teor de humidade do solo e o desenvolvimento vegetal. Deste modo, em 1944 Thornthwaite introduziu o conceito de evapotranspiração potencial (ETP).

A evapotranspiração potencial consiste na quantidade teórica de água que pode ser perdida para a atmosfera quando não existem limitações hídricas. Assim, o valor da evapotranspiração potencial constitui o limite máximo de água que pode passar do estado líquido para o estado gasoso, em condições de desenvolvimento vegetal ótimo e humidade do solo em capacidade de campo. Por outro lado, a evapotranspiração efetiva ou real consiste na quantidade real de água perdida por evaporação e transpiração, ou seja, o valor desta equivale ao valor da evapotranspiração potencial condicionado pela humidade disponível. As plantas quando são sujeitas a “stress” hídrico desenvolvem mecanismos fisiológicos de defesa que devem ser considerados aquando da avaliação da evapotranspiração real (Lencastre e Franco, 1992; Custodio e Llamas, 1983).

De acordo com o descrito anteriormente sobre a evapotranspiração potencial e real facilmente se compreende que a temperatura do ar é o elemento climático que condiciona a evapotranspiração potencial e real, enquanto a precipitação apenas condiciona a evapotranspiração real.

A determinação da evapotranspiração potencial e efetiva pode ser efetuada por diversos métodos. A evapotranspiração potencial pode ser calculada por métodos diretos através de dispositivos denominados de lisímetros ou por métodos indiretos (empíricos) como, o método de Thornthwaite e as fórmulas de Blaney-Criddle e Penman. Na determinação da evapotranspiração efetiva é mais usual recorrer aos balanços hídricos pelos métodos de Thornthwaite-Mather, contudo também existem outras metodologias como as fórmulas empíricas de Turc e Coutagne (Custódio e Llamas, 1983).

O cálculo da evapotranspiração, quer potencial como real foi efetuado com recurso às séries pluviométrica e da temperatura do ar. Estes dados dizem respeito à estação de Bragança no período de 1981 a 2010 retirados das Normais Climatológicas do IPMA (IPMA, 2014).

Evapotranspiração potencial

Ao nível da evapotranspiração potencial apenas se aplicou o método de Thornthwaite, uma vez que, a seguir à fórmula de Penman é um dos métodos mais utilizados. Acresce ainda referir que, no método de Blaney-Criddle é necessário conhecer o tipo de vegetação e a fórmula de Penman exige parâmetros, como a evaporação diária, que não estão disponíveis facilmente. Contudo, a fórmula de Penman traduz resultados de evapotranspiração potencial mais rigorosos, dado que se assemelham mais aos resultados obtidos por métodos diretos (Lencastre e Franco, 1992). De acordo com Fetter (1994), o método de Thornthwaite fornece resultados razoáveis em áreas húmidas, como a região em estudo. Assim, como este método não considera um fator vegetativo, na Primavera e início do Verão os valores calculados são demasiado elevados e, pelo contrário, nos meses de Verão os valores são normalmente baixos.

Segundo o método de Thornthwaite (1944), a evapotranspiração potencial é estimada pela seguinte expressão:

$$ETP = 16,2 d_i \left(\frac{10T_m}{I} \right)^\alpha$$

em que,

d_i é o fator de ajuste mensal, relacionado com o tempo de insolação (l_i) e o número de dias de cada mês (n_i);

T_m é a temperatura média mensal (°C);

I é o índice de calor anual;

α é o fator relacionado com o índice de calor mensal (I).

O fator de ajuste mensal (d_i) é determinado pela expressão $d_i = \frac{l_i}{12} \times \frac{n_i}{30}$ em que, l_i é o número médio de horas de insolação diária em cada mês e n_i o número de dias de cada mês. Com o intuito de calcular o índice de calor anual (I) é necessário primeiramente calcular o índice de calor mensal através da fórmula $I_i = (T_m/5)^{1,514}$. Após a determinação do índice de calor mensal é possível calcular o índice de calor anual pela expressão, $I = \sum_{i=1}^{12} I_i$. Por fim, α o fator relacionado com I é determinado pela expressão:

$$\alpha = 6,75 \times 10^{-7} I^3 - 7,71 \times 10^{-5} I^2 + 1,792 \times 10^{-2} I + 0,492339$$

No Quadro III.10 podem ser observados os valores de evapotranspiração obtidos pelo método de Thornthwaite para a estação de Bragança no período de 1981 a 2010. Os dados de precipitação e temperatura neste período, como se referiu anteriormente, foram retirados do IPMA (2014).

Quadro III.10. Evapotranspiração potencial estimada, em mm, para a estação de Bragança pelo método de Thornthwaite (1944). O significado das siglas presentes na primeira linha deste quadro pode ser consultado na descrição do método em estudo.

	l_i	n_i	d_i	T_m	I_i	I	α	ETP
Out	11,13	31	0,958	13,1	4,298	53,291	1,331	51,4
Nov	9,82	30	0,818	8,3	2,154			23,9
Dez	9,18	31	0,791	5,5	1,155			13,4
Jan	9,52	31	0,820	4,5	0,853			10,6
Fev	10,53	28	0,819	6,2	1,385			16,2
Mar	11,96	31	1,030	9,2	2,517			34,5
Abr	13,41	30	1,117	10,7	3,164			45,8
Mai	14,58	31	1,256	14	4,753			73,5
Jun	15,22	30	1,268	18,8	7,427			109,9
Jul	14,92	31	1,284	21,7	9,229			134,8
Ago	13,84	31	1,192	21,6	9,165			124,3
Set	12,50	30	1,042	18,4	7,189			87,8

Evapotranspiração Efetiva

Na determinação da evapotranspiração efetiva utilizaram-se os diferentes métodos referidos anteriormente, quer ao nível dos balanços hídricos como das fórmulas empíricas.

Balço Hidrológico

De um modo geral, um balanço hidrológico expressa-se pela equação da continuidade que, por sua vez, consiste na entrada e saída de água, num determinado espaço e período de tempo, ocorrendo uma variação no volume de água. Deste modo, pode-se transcrever o referido numa equação, *Afluências – Efluências = Variação no armazenamento de água*. Tal, traduz-se matematicamente pela expressão:

$$\int_t^{t+\Delta t} q_a(t) dt - \int_t^{t+\Delta t} q_e(t) dt = S(t + \Delta t) - S(t)$$

em que,

$q_a(t)$, $q_e(t)$ e $S(t)$ representam, respetivamente as leis de variação ao longo do tempo das afluências, efluências e do armazenamento de água no interior do espaço (Lencastre e Franco, 1992).

Num balanço hídrico a evapotranspiração efetiva pode ser estimada desde que se conheçam os valores mensais de precipitação e evapotranspiração potencial, assim como, da capacidade utilizável. Para este efeito admite-se que no início do ano hidrológico a reserva utilizável de água no solo é nula, pelo que a evapotranspiração efetiva pode ser determinada a partir da expressão:

$$P = ETE + EI + \Delta S$$

em que,

P é a precipitação, em mm;

ETE é a evapotranspiração efetiva, em mm;

EI representa os excedentes de água, como a escorrência e a infiltração em mm;

ΔS é a variação da reserva de água no solo, em mm.

Esta expressão pressupõe que a evapotranspiração potencial tem de ser maior ou igual à evapotranspiração efetiva, como se depreende da fórmula $ETE \leq ETP$.

Método de Thornthwaite e Mather

No método de Thornthwaite e Mather (1955) considera-se que a taxa de evapotranspiração é proporcional à razão entre a humidade do solo num determinado momento e a sua capacidade de campo. A aplicação deste método requer que se conheçam valores de precipitação, de evapotranspiração potencial e da capacidade utilizável do solo pelas plantas (n_u). Tal, como no método anterior foram utilizadas as séries pluviométricas da estação de Bragança no período de 1981 a 2010 e os valores de evapotranspiração potencial utilizados foram os determinados anteriormente pelo método de Thornthwaite.

A equação que traduz esta metodologia é dada pela expressão:

$$P - (ETE + \Delta S_{S0}) = R + \Delta S_S + G + \Delta S_{SS0}$$

em que,

P é a precipitação, em mm;

ETE é a evapotranspiração efetiva, em mm;

ΔS_{S0} é a variação no armazenamento da água à superfície, em mm;

R é o escoamento superficial, em mm;

ΔS_S é a variação do armazenamento de água no solo, em mm;

G é o escoamento subterrâneo, em mm;

ΔS_{SS0} é a variação do armazenamento de água no subsolo, em mm.

A evapotranspiração efetiva terá o valor da precipitação quando não existirem limitações de água no solo. Por outro lado, se existirem limitações de água ($\Delta S_{S0} < 0$) a evapotranspiração efetiva será igual à diferença entre o valor da precipitação (P) e a variação no armazenamento de água à superfície (ΔS_{S0}). O armazenamento de água e, conseqüentemente, a sua variação estão dependentes do valor da capacidade utilizável (n_u).

Aquando a aplicação da equação do método de Thornthwaite e Mather há que considerar dois tipos de intervalos de tempo:

› Intervalo de superavit hídrico, em que $P \geq ETP$ e cuja expressão é dada por:

$$SH = P - (ETP + \Delta S_{S0}), \text{ em que } \Delta S_{S0} \geq 0;$$

› Intervalo de déficit hídrico, em $P < ETP$ e cuja expressão é dada por:

$$DH = ETP - ETE = (ETP + \Delta S_{S0}) - P, \text{ em que } \Delta S_{S0} < 0.$$

De acordo com o exposto anteriormente, sobre o tipo de intervalos de tempo pode-se definir períodos que se caracterizam por um tipo de conjunto de intervalos consecutivos. Assim, um período húmido é definido por um conjunto de intervalos consecutivos com superavit hídrico e um período seco ocorre quando o conjunto de intervalos seguidos é de déficit hídrico. Esta metodologia admite que num período húmido, o aumento do armazenamento de água no solo pode, simplificadaamente determinar-se pela diferença entre a precipitação e a evapotranspiração potencial, isto é, $S_{S0} = P - ETP$ até atingir o limite da capacidade utilizável ($S_{S0} = n_u$). Por outro lado, no período seco, em que a diminuição do armazenamento de água no solo não é linear devido ao aumento da retenção de água no solo, a determinação do armazenamento de água no solo faz-se pela expressão:

$$S_{S0} = n_u e^{L/n_u}$$

em que,

S_{S0} é o armazenamento de água que fica num solo de capacidade utilizável n_u , quando este é sujeito a uma perda potencial de água L . A perda potencial de água (L) é calculada para cada intervalo de tempo do período seco, pela equação:

$$L(i) = \sum_{j=1}^i [P(i) - ETP(i)]$$

pelo que $L < 0$ e em que, i é o número de ordem do intervalo considerado desde o início do período seco e j o número de qualquer intervalo deste mesmo período.

Ao aplicar esta metodologia constatou-se que o período húmido é de Outubro a Abril e o período seco de Maio a Setembro. O Quadro III.11 apresenta a organização dos termos do balanço hidrológico sequencial mensal da estação de Bragança no período de 1981 a 2010 (IPMA, 2014), considerando uma capacidade de campo de 100 mm.

Quadro III.11. Balanço sequencial mensal da região em estudo pelo método de Thorntwaite e Mather (1955). Os valores estão expressos em mm e os dados de precipitação média mensal no período de 1981 a 2010 foram extraídos do IPMA (2014). A capacidade utilizável considerada é de 100 mm.

	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Ano
P	102,2	92,4	121,6	92,8	64,2	53,5	65,2	65	35,4	15,4	17,4	47,7	772,8
ETP	51,4	23,9	13,4	10,6	16,2	34,5	45,8	73,5	109,9	134,8	124,3	87,8	726,1
P-ETP	50,8	68,5	108,2	82,2	48	19	19,4	-8,5	-74,5	-119,4	-106,9	-40,1	46,7
L	0	0	0	0	0	0	0	-8,5	-83,1	-202,4	-309,4	-349,4	
S_{so}	50,8	100	100	100	100	100	100	91,8	43,6	13,2	4,5	3	
ΔS_{so}	50,8	49,2	0	0	0	0	0	-8,2	-48,2	-30,4	-8,7	-1,5	3
ETE	51,4	23,9	13,4	10,6	16,2	34,5	45,8	73,2	83,6	45,8	26,1	49,2	473,6
SH	0	19,3	108,2	82,2	48	19	19,4	0	0	0	0	0	296,2
DH	0	0	0	0	0	0	0	0,4	26,3	89	98,2	38,6	252,5

Assim, constata-se que o valor de evapotranspiração efetiva anual, pelo balanço hidrológico de Thornthwaite e Mather é de 473,6 mm.

Na Figura III.20 pode-se observar a variação dos diferentes termos do balanço hidrológico, segundo o método de Thornthwaite e Mather (Quadro III.11).

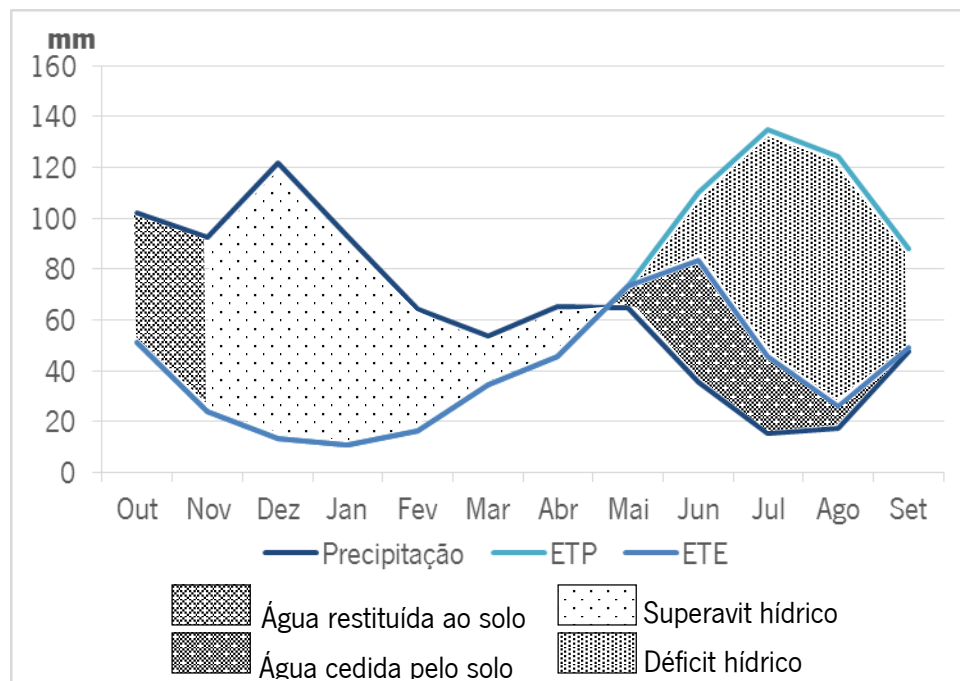


Figura III.20. Balanço hidrológico sequencial mensal da região em estudo. Os valores utilizados são referentes ao período de 1981 a 2010 e foram extraídos do IPMA (2014).

De acordo com a figura anterior observa-se a existência de um período húmido ($ETP=ETE$) muito extenso, de Outubro a Abril, e de um período seco de curta duração, de Maio a Setembro. Em Outubro, o excesso de $P-ETP$ não é suficiente para repor o armazenamento de água no solo ao nível da capacidade utilizável, pelo que o valor de superavit hídrico é nulo. Por outro lado, em Novembro, já existe esse preenchimento e, portanto, há valor de superavit hídrico. Assim, os restantes meses do período húmido apresentam, em cada mês, o valor do superavit igual a $P-ETP$. O solo no primeiro mês do período seco (Maio) ainda se encontra em capacidade de campo e neste período, o valor de déficit hídrico corresponde à diferença entre ETP e ETE .

Segundo Thornthwaite (1948), não é possível determinar se um clima é húmido ou seco apenas pelos valores de precipitação, mas sim pela relação entre a evapotranspiração potencial e a precipitação. Assim, de acordo com este autor, é possível uma classificação climática de uma região através do índice hídrico, pelo que portanto é necessário conhecer os valores anuais de evapotranspiração potencial (ETP), superavit hídrico (SH) e déficit hídrico (DH) que permitem classificar climaticamente uma região. Neste sentido, o índice hídrico (I_h) é dado pela expressão:

$$I_h = I_u - 0,6I_a$$

em que,

I_u é o índice de humidade determinando-se através da expressão, $I_u = SH/ETP$;

I_a é o índice de aridez que, por sua vez, se calcula pela expressão, $I_a = DH/ETP$.

Nos locais em que a precipitação é igual à evapotranspiração e, portanto a água está disponível apenas quando necessária, não existe nem excesso nem deficiência de água, pelo que o clima não é húmido nem seco (Thornthwaite, 1948). No entanto, quando a deficiência de água é maior relativamente à evapotranspiração potencial, o clima torna-se árido. Por outro lado, à medida que aumenta o excesso de água o clima torna-se húmido. Assim, quando há excedente de água e não existe carência de água, constitui-se o índice de humidade, pelo contrário o índice de aridez é constituído quando existe uma deficiência de água e nenhum excedente (Thornthwaite, 1948).

Deste modo, considerando os dados do balanço sequencial mensal pelo método de Thornthwaite e Mather para a estação de Bragança no período de 1981 a 2010 (IPMA, 2014), pelas expressões anteriores obteve-se os seguintes valores:

> $I_h = 19,9\%$;

> $I_u = 40,8\%$;

> $I_a = 34,8\%$.

Assim, o clima desta região enquadra-se no tipo C_2 que corresponde ao clima sub-húmido com uma grande deficiência hídrica no Verão ($s_2: I_a > 33,3\%$).

Fórmulas Empíricas

Fórmula de Turc

Segundo a fórmula empírica de Turc, a evapotranspiração efetiva é determinada pela expressão:

$$ETE = \frac{P}{\sqrt{0,9 + \frac{P^2}{L^2}}}$$

em que,

P é a precipitação anual, em mm;

L é o fator relacionado com a temperatura média anual (T).

O fator L é calculado pela fórmula $L = 300 + 25T + 0,05T^2$ em que, T é a temperatura média anual (°C).

De acordo com os dados em estudo (série de 1981-2010 para a estação de Bragança do IPMA), a precipitação anual é de 772,8 mm, a temperatura média anual é de 12,7°C e, conseqüentemente, o fator L é de 624,7. Assim, pela fórmula de Turc obteve-se um valor de evapotranspiração efetiva anual de 495,7 mm.

Fórmula de Coutagne

O método de cálculo da evapotranspiração efetiva pela fórmula empírica de Coutagne é dado pela expressão:

$$ETE = P - \chi P^2$$

em que,

P é a precipitação anual, em m;

χ é o fator relacionado com a temperatura média anual (T).

O fator χ é determinado através da fórmula $\chi = \frac{1}{0,8+0,14T}$ em que, T é temperatura média anual, em °C. No entanto, salienta-se que só é possível aplicar esta fórmula se o valor de precipitação estiver compreendido entre $\frac{1}{8\chi}$ e $\frac{1}{2\chi}$.

Na determinação da evapotranspiração efetiva pelo método de Coutagne foram utilizados as mesmas séries de dados, logo os valores de precipitação e temperatura são os mesmos do que o método anterior. Deste modo, o valor de precipitação anual é de 0,7728 m, a temperatura média mensal é de 12,7°C e, conseqüentemente, o fator χ é de 0,389. Assim, considerando que a precipitação se enquadra dentro dos limites para a aplicação desta fórmula (0,322 e 1,287 m), obteve-se um valor de evapotranspiração efetiva anual de 0,541 m.

O Quadro III.12 sintetiza os valores de evapotranspiração efetiva anual obtida pelos diferentes métodos.

Quadro III.12. Resultados de evapotranspiração efetiva pelos diferentes métodos.

Métodos		Bragança
<i>Balanço Hidrológico</i>	Thornthwaite e Mather	473,6 mm
<i>Fórmulas empíricas</i>	Turc	495,7 mm
	Coutagne	0,541 m

Pela observação do quadro anterior verifica-se que, a fórmula empírica de Coutagne é o método que traduz o valor de evapotranspiração efetiva mais elevado, enquanto o método de Thornthwaite e Mather apresenta o valor mais baixo. No entanto, dada a natureza empírica dos métodos, os resultados obtidos têm uma validade bastante discutível, pelo que devem ser tomados com cautela (Custodio e Llamas, 1983). Em relação às fórmulas empíricas observa-se que, o valor de evapotranspiração efetiva anual difere em 8,32%. De um modo geral, a fórmula de Turc sobreavalia o valor da evapotranspiração efetiva anual. Neste sentido, o balanço hidrológico de Thornthwaite e Mather parece traduzir os melhores resultados de evapotranspiração real anual.

IV. HIDROGEOQUÍMICA

Antes de iniciar este capítulo é fundamental compreender o que é a hidrogeoquímica e qual o seu papel num estudo hidrogeológico. Deste modo, a hidrogeoquímica diz respeito aos aspetos geoquímicos de uma água, assim como, às suas relações com as rochas da crosta terrestre tendo, por fim último, o estudo da evolução da composição química das águas subterrâneas. Assim, a hidrogeoquímica como facilmente se depreende engloba um estudo geoquímico da água, pelo que a compreensão do comportamento dos elementos químicos, como a sua distribuição, combinação, migração, dispersão e quantificação é fundamental. Acresce ainda referir que, normalmente complementa-se a hidrogeoquímica com análises isotópicas da água em estudo (Custodio e Llamas, 1983).

Um estudo hidrogeológico, assim como um estudo das águas subterrâneas não deve apenas depender da hidrogeoquímica, pelo que esta facilita a seleção da solução mais adequada de entre as várias possibilidades, podendo acarretar confirmações ou novas hipóteses a um problema. Neste sentido, é usual não só a utilização da hidrogeoquímica, mas também de outros métodos mais diretos e cuja interpretação é mais perceptível (Custodio e Llamas, 1983).

Como se referiu, a distribuição dos elementos químicos, mais concretamente das espécies iónicas nas águas é um fator de extrema importância num estudo hidrogeológico, uma vez que, permite inferir algumas condições relativas à mineralização destas. Deste modo, a distribuição dos diferentes constituintes nas águas naturais, superficiais e subterrâneas, pode ser observada na Figura IV.1.

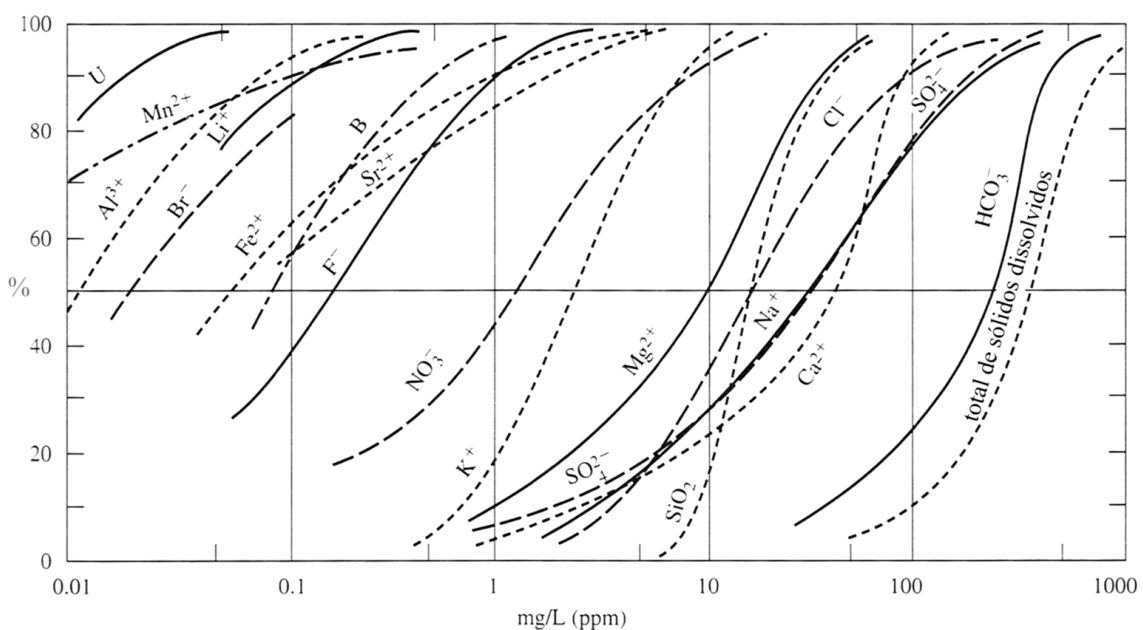


Figura IV.1. Distribuição dos constituintes nas águas naturais. Adaptado de Davis e DeWiest (1971).

A figura anterior revela algumas informações bastante interessantes ao nível dos constituintes das águas naturais. Neste sentido, procedeu-se a um estudo pormenorizado desta figura, considerando-se para tal os valores medianos (50%). Em relação aos aniões destaca-se que o bicarbonato é o mais abundante, seguindo-se o sulfato e o cloreto. Por sua vez, o cálcio é o mais abundante dos catiões, seguido do sódio e do magnésio. Assim, nas águas estes constituintes (aniões e catiões) juntamente com a sílica ocorrem com concentrações medianas iguais ou superiores a 10 mg/L. Acresce ainda que, o nitrato e o potássio surgem com concentrações entre 1 e 10 mg/L, pelo que os restantes constituintes não atingem 1 mg/L.

Os constituintes das águas naturais são normalmente agrupados, de acordo com a sua concentração, em constituintes maiores, menores, traço ou vestigiais. Os constituintes maiores ocorrem geralmente em concentrações superiores a 5 mg/L, os constituintes menores apresentam concentrações entre 0,01 e 10 mg/L e, por fim, os constituintes traço ou vestigiais surgem em concentrações inferiores a 0,1 mg/L. No entanto, as modernas técnicas analíticas demonstraram que, nas águas podem estar presentes quase todos os elementos da Tabela Periódica. Neste sentido, a divisão em constituintes maiores, menores e traço não apresenta um significado rígido, uma vez que, existem numerosas exceções às concentrações definidas e há sobreposição dos limites das diferentes classes.

Assim, no presente trabalho não será adotada a divisão mencionada, considerando-se apenas a componente maioritária e a componente vestigiária.

Em suma, este estudo hidrogeoquímico divide-se em seis partes, verificação da precisão analítica, parâmetros globais, componente maioritária, componente vestigiária, modelação hidrogeoquímica e análise temporal das águas minerais. Na componente maioritária estão incluídos os aniões, catiões, relações entre constituintes da componente maioritária e fácies hidroquímica. Por outro lado, na modelação hidrogeoquímica inclui-se a especiação química e a interação água-rocha. No final deste capítulo pretende-se compreender a origem da mineralização destas águas, assim como, a influência do substrato geológico.

Este estudo tem por base as análises de água das ocorrências em estudo, Alfaião, Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira, assim como, de amostras de água não mineral da envolvente de cada uma destas ocorrências. Estas foram analisadas pela Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), em S. Mamede de Infesta (Portugal).

Verificação da precisão analítica

A caracterização hidrogeoquímica é sempre precedida de uma avaliação da consistência dos dados, de modo a compreender a qualidade dos dados analíticos. Nesta verificação da precisão analítica é usual estudar-se alguns parâmetros, como o erro de balanço de carga (EBC), o total de sólidos dissolvidos medido (TSDm) e calculado (TSDc), a condutividade elétrica medida (CEm) e calculada (CEc) e os constituintes aniônicos e catiónicos da componente maioritária (Σ aniões e Σ catiões), assim como, razões entre estes parâmetros (APHA *et al.*, 1998; Oppenheimer e Eaton, 1986).

O cálculo do erro de balanço de carga é efetuado pela expressão:

$$EBC (\%) = \frac{\sum \text{catiões (meq/L)} - \sum \text{aniões (meq/L)}}{\sum \text{catiões (meq/L)} + \sum \text{aniões (meq/L)}} \times 100$$

O erro de balanço de carga depende da mineralização total da água, pelo que a aceitação deste resultado é fortemente influenciado por este parâmetro. Deste modo, se a mineralização total for até os 6 meq/L, aceitam-se diferenças de 0,2 meq/L entre os somatórios de catiões e aniões, se esta for entre 6 e 40 meq/L, os erros de balanço de carga podem atingir os 2% e, por fim, se a mineralização total for de 40 a 1600 meq/L, admitem-se erros de balanço de carga até 5% (Oppenheimer e Eaton, 1986).

O total de sólidos dissolvidos (TSD) é outro parâmetro usualmente utilizado na verificação da precisão analítica. Assim, a determinação deste parâmetro é feito pela fórmula:

$$TSD_c (mg/L) = \sum \text{iões da componente maioritária} + SiO_2$$

Ou ainda, pela expressão:

$$TSD_c (mg/L) = 0,6 \times \text{Alcalinidade (mg/L de CaCO}_3) + Na + K + Ca + Mg + Cl \\ + F + SO_3 + NO_3 + SiO_2$$

De acordo com esta expressão, a alcalinidade tem de ser multiplicada por 0,6 uma vez que este parâmetro é expresso em mg/L de CaCO₃. Tal sucede, porque apenas se pretende considerar o CO₃, visto que o cálcio é determinado separadamente como se indica na fórmula.

Segundo Oppenheimer e Eaton (1986), o quociente entre o total de sólidos dissolvidos medido e o total de sólidos dissolvidos calculado deve estar compreendido entre 1 e 1,2. Neste estudo, os valores de campo do total de sólidos dissolvidos medidos não estão disponíveis. Para

além disto, também não foi efetuada a determinação laboratorial deste parâmetro (TSDm). Assim, neste estudo não foi possível proceder a esta razão paramétrica.

Nas águas naturais em que ocorrem principalmente iões de cálcio, magnésio, sódio, potássio, bicarbonato, sulfato e cloreto, assim como, valores de total de sólidos dissolvidos (TSD) inferiores a 2500 mg/L, a condutividade elétrica pode ser determinada pela fórmula (APHA *et al.*, 1998):

$$K_{calc}(\mu S/cm, a 25\text{ }^{\circ}C) = K^0 y^2$$

em que,

K^0 é a condutividade elétrica calculada para uma diluição infinita, em $\mu S/cm$ a $25\text{ }^{\circ}C$;

y é o coeficiente de atividade.

Por sua vez, a determinação da condutividade elétrica para uma diluição infinita faz-se pela expressão:

$$K^0 = \sum |z_i| (\lambda_{+i}^0)(mM_i) + \sum |z_i| (\lambda_{-i}^0)(mM_i)$$

em que,

$|z_i|$ é o valor absoluto da carga do ião i .

mM_i é a concentração milimolar do ião i .

λ_{+i}^0 e λ_{-i}^0 é a condutividade equivalente do ião i .

A condutividade equivalente dos diferentes iões tem os seus valores tabelados, podendo ser consultada em diversos artigos, como Dean (1985). Como facilmente se compreende, o contributo dos iões H^+ e OH^- apenas são significativos, respetivamente, para valores de pH inferiores a 5 ou superiores a 9 (Rossum, 1975). Acresce ainda referir que, em concentrações finitas, por oposição a uma diluição infinita, a condutividade equivalente diminui com o aumento da concentração (APHA *et al.*, 1998).

O coeficiente de atividade é calculado pela equação:

$$y = 10^{-0,5 \left[\frac{IS^{0,5}}{1+IS^{0,5}-0,3IS} \right]}$$

em que, a força iónica (IS) é determinada pela fórmula $IS = \frac{\sum |z_i|^2 (mM_i)}{2000}$.

A avaliação da precisão analítica dos valores de condutividade elétrica calculados é feita pelo quociente entre condutividade elétrica calculada e condutividade elétrica medida. Esta relação deve estar compreendida entre 0,9 e 1,1 (APHA *et al.*, 1998). Neste estudo a condutividade elétrica medida não é a determinada em campo devido à indisponibilidade desses dados. Deste modo, para este parâmetro utilizou-se a condutividade elétrica determinada em laboratório a 20°C que, posteriormente foi convertida para a temperatura de 25°C.

Acresce ainda, a existência de outras relações interparamétricas recorrendo à condutividade elétrica. Deste modo, na relação $\frac{\sum \text{catiões ou aniões (meq/L)}}{CE_m} \times 100$ admitem-se valores entre 0,9 e 1,1. Por outro lado, os valores das relações entre o total de sólidos dissolvidos e a condutividade elétrica podem estar compreendidos entre 0,55 e 0,7 (APHA *et al.*, 1998). Contudo, se na água em estudo a sílica constituir uma fração elevada da mineralização total, então os valores desta relação podem ultrapassar o limite superior (Lima, 2001). Na relação $\frac{TSD_c}{CE}$, verificam-se as seguintes condições (APHA *et al.*, 1998):

- > se o valor for inferior a 0,55 (limite inferior) significa que alguns constituintes não doseados, como o amónio ou o nitrito, encontram-se em concentrações significativas devendo-se proceder à sua determinação;
- > se o valor for superior a 0,7 (limite superior) depreende-se que existe uma sobreavaliação dos constituintes, devendo-se proceder à repetição da análise;
- > se na água em estudo o cálcio e o sulfato constituírem os iões dominantes, então devido à sua fraca dissociação os valores desta relação pode atingir os 0,8 ($TSD_c = 0,8 CE$).

Como foi referido anteriormente, também a relação $\frac{TSD_m}{CE_m}$ apresenta os mesmos limites, isto é, de 0,55 a 0,7. Neste caso, se os limites forem ultrapassados significa que os valores de TSD_m e/ou de CE_m não estão corretos, devendo-se proceder novamente à sua determinação (APHA *et al.*, 1998). Tal como se referiu oportunamente, neste estudo não existem dados de total de sólidos dissolvidos medidos, pelo que a determinação desta razão paramétrica não é possível.

Por fim, neste estudo a avaliação da consistência dos dados englobou os critérios acima enunciados. Salienta-se ainda que neste estudo, dos parâmetros enunciados anteriormente, não foi possível ter acesso a alguns dados de campo, como o total de sólidos dissolvidos e a

condutividade elétrica. Assim, as amostras em estudo (5 amostras de água mineral e 5 amostras de água não mineral) satisfazem as seguintes condições:

› $EBC \leq |-5\%|$, uma vez que, a mineralização total das águas em estudo está compreendida entre 112 e 816 mg/L;

› $0,9 < \frac{CE_c}{CE_m} < 1,1$;

› $0,9 < \frac{\sum \text{catiões ou aniões (meq/L)}}{CE_m} \times 100 < 1,1$. Esta condição apenas não se

verifica para a água mineral de Santa Cruz, no caso do somatório dos aniões, apresentando um valor de 1,16. Assim, como nesta mesma amostra, esta condição se verifica para o somatório dos catiões parece razoável considerar viável esta relação paramétrica.

Contudo, ainda existe outra relação paramétrica enunciada anteriormente que não está de acordo com os limites. Neste sentido, verifica-se que a condição $0,55 < \frac{TSD_c}{CE} < 0,7$ não se verifica para todas as amostras, pelo que em algumas o cálcio e o sulfato constituem os iões dominantes e/ou noutras amostras a sílica encontra-se em grande quantidade. Deste modo, apresentam valores superiores a 0,7 (entre 0,9 e 1,1).

De acordo com este estudo inicial constata-se que se pode proceder ao estudo hidrogeoquímico, uma vez que, a viabilidade dos dados está confirmada. Assim, apesar de não existirem valores para alguns parâmetros, verificou-se que existe coerência nos dados, pelo que é possível utilizar com segurança os resultados analíticos. Acresce ainda referir que, determinados critérios enunciados, isto é, algumas das relações paramétricas não foram consideradas, uma vez que, as amostras são pouco mineralizadas e/ou apresentam teores elevados de sílica.

Parâmetros globais

A composição das águas naturais deve ser determinada através das características físicas e químicas das águas (Hem, 1985). Deste modo, num estudo hidrogeológico não é só importante conhecer e analisar os elementos da componente maioritária e vestigial, mas também algumas grandezas que caracterizam quimicamente as águas, os parâmetros globais. Acresce ainda referir que, num estudo hidrológico, a análise de algumas propriedades das águas naturais em campo é fundamental (Hem, 1985). Nas águas naturais é de extrema importância analisar uma propriedade como o pH em campo, uma vez que, este pode estar intimamente relacionado com o meio ambiente da água, pelo que é provável que o valor deste parâmetro seja alterado na amostragem e armazenamento das águas. Assim, um valor significativo de pH só pode ser obtido em campo (Hem, 1985).

Com o intuito de compreender de forma generalizada a química das águas em estudo recorreu-se a análise de alguns parâmetros globais como, a temperatura, a condutividade elétrica, o pH, o Eh, a alcalinidade, a dureza, a sílica, o carbono inorgânico total (CIT), a sulfuração total, o enxofre total, o resíduo seco (RS) e o total de sólidos dissolvidos (TSD). O estudo pormenorizado dos parâmetros globais permite inferir a influência destes parâmetros nas águas em estudo, assim como, compreender mais facilmente as relações e interações que possam existir entre outros elementos químicos da água.

Antes de prosseguir com o estudo é importante referir algumas particularidades sobre os valores dos parâmetros globais das águas em estudo. Assim, consideraram-se os valores de pH que foram determinados em laboratório a diferentes temperaturas e os valores de total de sólidos dissolvidos calculados devido a indisponibilidade dos dados de campo. Por outro lado, também se considerou os valores de condutividade elétrica a 25°C, seja a condutividade elétrica determinada em laboratório a 20°C que, posteriormente foi convertida para a temperatura de 25°C, como a condutividade calculada.

No decurso deste trabalho utilizou-se uma nomenclatura específica para referir as águas em estudo. Deste modo, as águas minerais de Alfaião, Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira designam-se, respetivamente por B1, B2, B3, B4 e B5. As águas não minerais seguem a mesma designação, pelo que de acordo com a ordem anterior, estas são referidas como B1.1, B2.1, B3.1, B4.1 e B5.1.

Os valores dos parâmetros globais nas águas em estudo podem ser consultados no Quadro IV.1.

Quadro IV.1. Valores dos parâmetros globais para as águas em estudo.

Parâmetros globais	Unidades	B1	B1.1	B2	B2.1	B3	B3.1	B4	B4.1	B5	B5.1
Temp. água	°C	14,8	13,4	16,9	17,9	13,5	18,7	18,5	25,3	16,4	18,5
Cond. Elétrica Lab.	µS/cm a 25°C	774,4	280	861,1	146,7	285,6	258,9	614,4	224,4	424,4	125,6
Cond. Elétrica Calc.		709,8	280,2	789,1	137,8	285,8	243,2	567,8	208,5	408,1	125,7
pH	-	7,5	7,49	8,73	6,6	9,77	7,6	8,67	6,95	7,86	5,92
Eh	mV	72,9	286	-113,2	292	-185	202	-228	210	-210	288
Alcalinidade	mL/L de HCl 0,1 M	79,2	26,9	92,4	12,2	27,4	23,9	32	19,8	29,4	8,6
Dureza	p.p. 10⁵ de CaCO₃	2,8	2,9	0,2	1,2	0,03	2	0,2	1,6	1,2	0,8
Silica	mg/L	16,7	15,4	17,3	24,1	25,7	24,7	26,9	33,6	21	17
Carbono Inorgânico Total Calc. (CIT)	mmol/L de CO₂	7,92	2,69	9,08	1,22	1,88	2,38	2,71	1,98	3,11	0,86
Sulfuração Total	mL/L de I₂ 0,01N	-	-	1,6	-	7,5	-	43,6	-	3,7	-
Enxofre Total Calc.	mg/L de SO₄²⁻	13,80	10,90	2,06	6,90	6,38	14,30	32,30	13,10	5,62	3,30
Resíduo Seco a 180°C	mg/L	471	167	547	100	217	161	358	150	258	86
TSD Calc.	mg/L	712,3	249,1	816,4	137	261,2	233,7	438,9	210,6	353	112

Temperatura

O parâmetro da temperatura engloba quer a temperatura da água como a temperatura do ar, pretendendo-se compreender as interações entre estes. De facto, existe uma relação bastante pronunciada entre a temperatura das águas subterrâneas e a temperatura média anual do ar. Neste sentido é usual que a temperatura da água apresente valores iguais ou ligeiramente superiores aos da temperatura média anual do ar na localidade em estudo. Como facilmente se depreende, as águas subterrâneas pouco profundas têm uma origem essencialmente meteórica e, naturalmente a profundidade a que estas circulam não é suficiente para aumentar a temperatura da água por efeito do gradiente geotérmico, pelo que a temperatura das águas pouco profundas estará fortemente dependente da temperatura média anual do ar.

A temperatura da água subterrânea é um dado de grande importância, quer ao nível da sua utilização, assim como, característica hidrogeológica e hidrogeoquímica. De um modo geral, a temperatura das águas subterrâneas é pouco variável, uma vez que quanto maior a profundidade do aquífero mais constante é a temperatura da água. Contudo, existem alguns casos em que a temperatura da água se encontra dependente da temperatura média do ar e, portanto, bastante variável com as estações do ano (Custodio e Llamas, 1983). Acresce ainda que, a temperatura da água é de grande importância, uma vez que, influencia a solubilidade dos gases e dos minerais, tal como as constantes de equilíbrio das reações químicas.

Este parâmetro como medida de calor depende da energia cinética média das moléculas. A temperatura das águas subterrâneas é condicionada pela dos terrenos em que esta circula que, por sua vez, depende essencialmente do calor interno da Terra gerado por diversos processos, assim como, na parte mais superficial, da temperatura atmosférica. De acordo com o referido anteriormente, não existe grande variação anual da temperatura da água em águas subterrâneas, pelo que esta converge para valores próximos ou ligeiramente superiores aos da temperatura média anual do ar (Custodio e Llamas, 1983). Deste modo, as variações anuais da temperatura da água surgem aproximadamente até aos 30 m de profundidade e são, normalmente de muito pequena amplitude.

Assim, pelo que foi referido anteriormente, a temperatura da água é um parâmetro hidroquímico bastante importante, visto que pode fornecer informações sobre o tipo de circulação das águas.

Atualmente são conhecidas várias classificações referentes à temperatura das águas subterrâneas, diferindo estas nos critérios utilizados. As classificações mais conhecidas são a de Schoeller (1962) e Bogomolov (1966), sendo utilizada com mais frequência a de Schoeller. Tal sucede, uma vez que, a classificação de Bogomolov apenas tem em conta a temperatura absoluta da água, enquanto a classificação de Schoeller considera um elemento climático, a temperatura média anual do ar. Segundo a classificação de Schoeller (1962) as águas designam-se de:

- › Águas hipertermais, se $t > t_m + 4^{\circ}\text{C}$;
- › Águas ortotermais, se $t = t_m$ a $t_m + 4^{\circ}\text{C}$;
- › Águas hipotermais, se $t < t_m$.

em que, t é a temperatura da água e t_m a temperatura média anual do ar.

No capítulo anterior, Hidrologia, estudaram-se vários parâmetros, nomeadamente a temperatura do ar. Assim, concluiu-se que a temperatura média anual no período de 1981 a 2010 para a estação de Bragança (IPMA) era de $12,7^{\circ}\text{C}$ e no ano hidrológico de 2012/2013 para a estação do Aeródromo Municipal de Bragança (WU) era de $12,4^{\circ}\text{C}$. Deste modo, as águas de Alfaião (mineral e não mineral) e as águas minerais de Castro de Avelãs e Angueira classificam-se como águas ortotermais e as restantes como águas hipertermais.

Na Figura IV.2 podem-se observar os valores da temperatura das águas em estudo, assim como, os valores médios da temperatura anual.

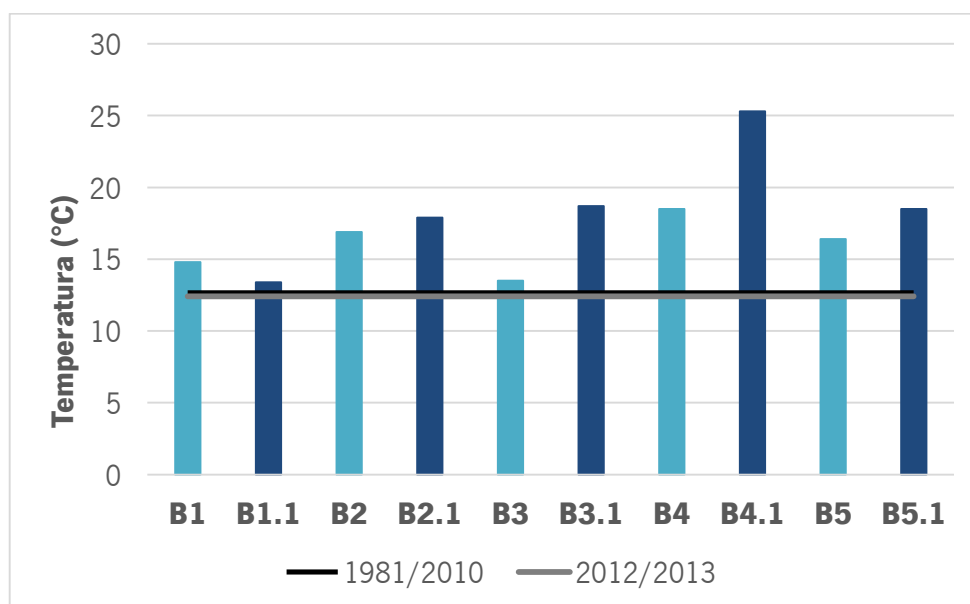


Figura IV.2. Distribuição dos valores de temperatura das águas, assim como, da temperatura média anual no período 1981/2010 e no ano hidrológico 2012/2013.

Como se pode observar pela figura anterior, as águas (minerais e não minerais) de Santa Cruz, Terronha e Angueira, assim como, a água não mineral de Castro de Avelãs apresentam valores muito elevados de temperatura da água. Estes valores podem não ser característicos destas águas, uma vez que, foram determinados em campo na estação de Verão e em alguns casos aquando temperaturas do ar muito elevadas. As águas não minerais, com a exceção da água não mineral de Alfaião, apresentam valores da temperatura da água superiores aos das águas minerais. Tal sucede provavelmente porque as águas não minerais são mais superficiais e, conseqüentemente, mais sujeitas à variação da temperatura do ar. Assim, os valores da temperatura das águas não minerais devem ser menos imprecisos e rigorosos, pelo que é necessário considerar isto ao longo deste estudo.

Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica consiste na capacidade de uma substância conduzir corrente elétrica. Esta capacidade depende de alguns fatores, como a presença, concentração total, mobilidade e valência de íons, assim como, da temperatura da medição (APHA *et al.*, 1998). De acordo com a temática desta dissertação esta substância é mais concretamente uma solução aquosa, pois apenas se obteve medições de condutividade para as amostras de água em estudo (Hem, 1985).

Segundo Hem (1985), uma água pura apresenta um valor de condutividade elétrica muito baixo, na ordem de algumas centenas $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C . Contudo, a água mais pura que pode ser produzida apresenta, aproximadamente uma condutividade elétrica de $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C . Tal deve-se à presença de íons H^+ e OH^- que resultaram da dissociação das próprias moléculas de água (Lima, 2010). No entanto, estes valores apenas tem significado teórico dado que, uma água assim tão pura é muito difícil de produzir (Hem, 1985). Este valor muito baixo é explicado devido à presença de espécies iónicas com carga na solução. Deste modo, a solução torna-se condutiva, pelo que à medida que a concentração de íons aumenta, a condutividade da solução aumenta. Assim, a condutividade elétrica fornece indicações sobre a concentração de íons (Hem, 1985).

A relação entre condutividade elétrica e concentração de íons ou, ainda com a concentração de sólidos dissolvidos é bastante complexa mesmo em soluções simples. As águas naturais, como facilmente se depreende, estão longe de constituir uma solução simples, uma vez, que contêm uma variedade de espécies, quer iónicas como outras impossíveis de dissociar. Assim, quando se aplica a esta a determinação da condutividade não é esperado que tenha uma relação simples com a concentração de íons e sólidos dissolvidos. No entanto, algumas águas naturais apresentam relações bem definidas com estes parâmetros (Hem, 1985).

As águas subterrâneas, assim como as águas superficiais, dependem da composição da água da chuva. Tal é explicado pelo ciclo hidrológico, uma vez que, a água da chuva constitui uma porção destas águas, daí ser relevante abordar a condutividade elétrica desta. A água da chuva tem uma grande possibilidade de dissolver gases do ar, partículas de pó ou de outros materiais aéreos antes de chegar à superfície terrestre. Assim, facilmente se compreende que a chuva apresente uma condutividade maior do que a água destilada, principalmente perto de oceanos ou fontes de poluição atmosférica (Hem, 1985).

Acresce ainda referir, que a condutividade elétrica em águas superficiais e subterrâneas apresenta uma vasta amplitude de valores (Hem, 1985). Tal é facilmente evidenciado, uma vez

que, podem ser observados valores tão baixos como 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou tão elevados como 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores baixos, como o referido anteriormente, são explicados por precipitações em que a composição é baixa em solutos e/ou por áreas onde as rochas são bastantes resistentes à meteorização. Por outro lado, apesar da condutividade elétrica não ser igual em todos os oceanos, os valores mais elevados, na ordem dos 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ são caraterísticos da água do mar. No entanto, é possível obter valores de condutividade elétrica superiores ao da água do mar. Em algumas salmouras com sais de halite associados, a concentração de sólidos dissolvidos pode ser até 10 vezes maior do que a da água do mar. Deste modo, estas águas naturais hipersalinas em salmouras podem ultrapassar os 225 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A relação entre condutividade e sólidos dissolvidos para estas concentrações elevadas não está bem definida (Hem, 1985).

Na Figura IV.3, tal como no Quadro IV.1 verifica-se que não existem diferenças muito acentuadas entre os valores de condutividade elétrica medida em laboratório e a calculada. Assim, demonstra-se que a determinação realizada em laboratório produziu resultados bastante rigorosos. Em relação à condutividade elétrica das águas em estudo constata-se que é possível distinguir as águas minerais das águas não minerais. As águas minerais, com a exceção da água mineral de Castro de Avelãs, apresentam valores de condutividade elétrica superiores a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto nas águas não minerais os valores variam entre 100 e 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A Figura IV.3 permite ainda observar que existem algumas águas semelhantes, como sejam as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz, as águas não minerais de Santa Cruz e Angueira, assim como, a água não mineral de Alfaião e a água mineral de Castro de Avelãs. Salienta-se ainda que, apenas em Castro de Avelãs é que existe similitude entre a água mineral e a água não mineral.

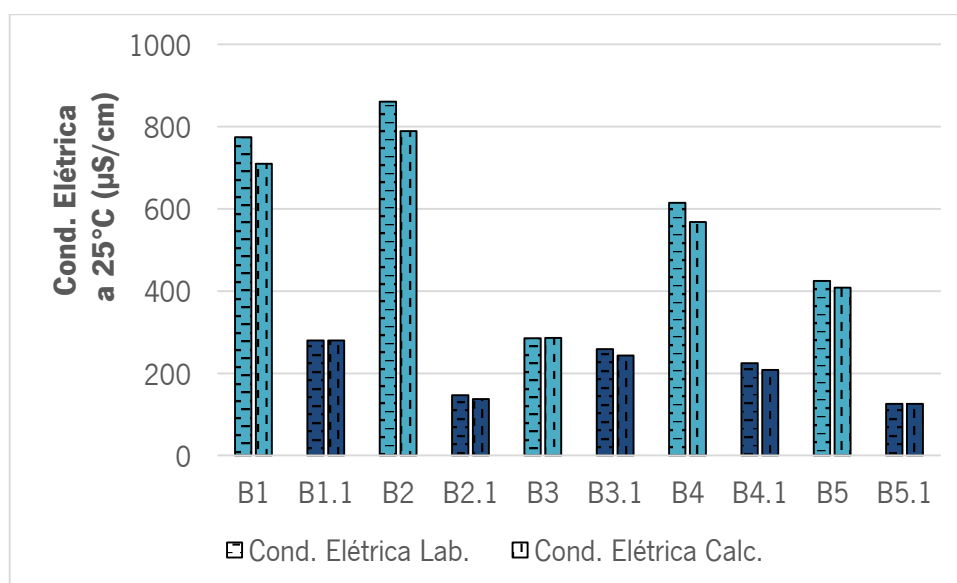


Figura IV.3. Distribuição dos valores de condutividade elétrica a 25°C nas águas em estudo.

pH

O pH representa, como sabemos, uma medida da acidez ou alcalinidade de uma solução (Mendes e Oliveira, 2004). Tal, traduz-se na atividade ou concentração efetiva do ião hidrogénio numa solução. A concentração do ião hidrogénio é muito baixa, especialmente em soluções aquosas que não são fortemente ácidas. Por este motivo, Sørensen (1909) propôs que:

$$p[H] = -\log_{10}[H^+] \Leftrightarrow \text{Cologaritmo decimal } [H^+] \Leftrightarrow \log_{10}\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$$

Contudo, com a evolução do conhecimento passou a designar-se “pH”, sendo este termo significado da “atividade” e não da “concentração” do ião hidrogénio (Hem, 1985). Assim, “pH” é atualmente a notação utilizada para este parâmetro, sendo definido por:

$$pH = -\log_{10}(a_{[H^+]})$$

Numa solução aquosa a atividade dos iões de hidrogénio é controlada por várias reações químicas, em que ocorre produção ou consumo de iões de hidrogénio. Estas reações são interdependentes, pelo que incluem a própria dissociação da molécula de água, assim como outras reações envolvendo espécies sólidas, líquidas e gasosas. Deste modo, o pH de uma água natural constitui um indicador útil do estado de equilíbrio das reações em que esta participa (Hem, 1985).

Este parâmetro depende fortemente da temperatura, pelo que o caráter ácido, neutro ou alcalino de uma solução deverá ser avaliado em função da sua temperatura. Tal, sucede devido ao forte efeito da temperatura no comportamento do ião hidrogénio (Hem, 1985). Deste modo, é também explicada a variação do pH de neutralidade, em que o valor do pH neutro diminui à medida que a temperatura aumenta. Assim, o pH neutro a 25°C é de 7, enquanto a 37°C, temperatura do sangue no organismo humano, o pH neutro é de 6,84 (Atkins, 2001).

O valor de pH de uma água é naturalmente influenciado pela origem e natureza dos terrenos que esta atravessa. Acresce referir que, algumas águas superficiais podem apresentar, principalmente no Verão, valores de pH extremamente elevados devido à atividade biológica das algas (Mendes e Oliveira, 2004).

Segundo Hem (1985) nos Estados Unidos, o pH das águas naturais encontradas até a data do seu trabalho está maioritariamente compreendido entre 6 e 8,5. Contudo, também podem ocorrer valores inferiores e superiores a estes limites. Deste modo, podem ser obtidos valores

inferiores em determinados tipos de água, como nas águas termais e valores superiores em algumas nascentes. Em Portugal verifica-se que existem algumas águas termais com valores superiores e inferiores a estes limites, como é o caso das Termas do Gerês com 8,98 (Pinheiro, 2011) e as Termas de Monfortinho com 5,45.

Os valores de pH, como se referiu anteriormente, foram determinados em laboratório a diferentes temperaturas. Como facilmente se compreende isto acarreta alguns problemas na análise deste parâmetro, uma vez que, a temperatura influencia o valor de pH. No entanto, verificou-se que a temperatura a que foram determinados os valores de pH não varia muito, sendo a média aritmética de 21,6°C. Acresce ainda que em três amostras (B1.1, B2.1 e B3) a determinação do pH foi efetuada a esta temperatura. A Figura IV.4 ilustra a distribuição dos valores de pH das águas em estudo.

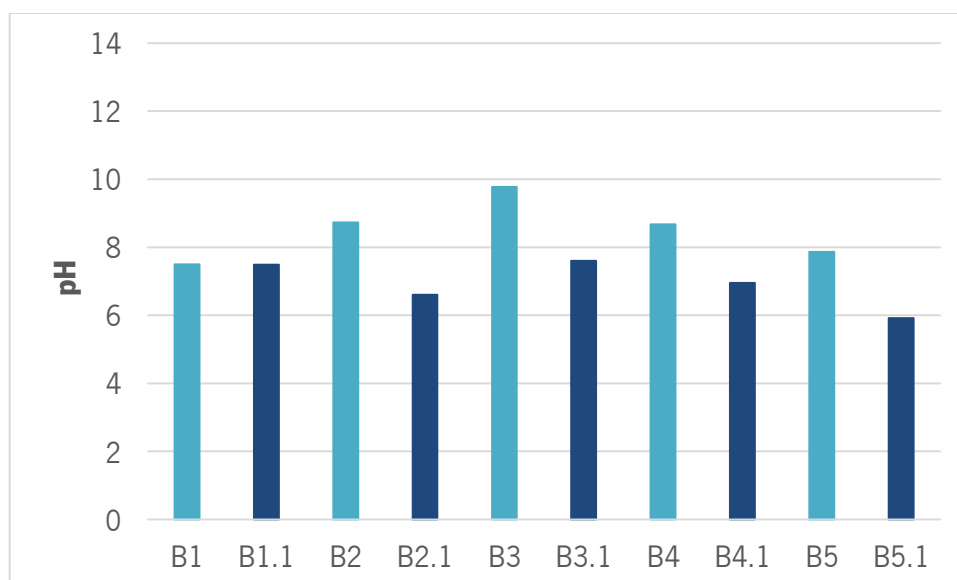


Figura IV.4. Distribuição dos valores de pH nas águas em estudo.

Assim, considerando o acima exposto, constata-se que não existe semelhança entre as águas minerais e as respectivas águas não minerais, à exceção das águas de Alfaião. Para além disto, observa-se que os valores de pH nas águas minerais são superiores aos das águas não minerais, pelo que a média aritmética para as águas minerais é de 8,51 e para as águas não minerais é de 6,91. Para além disto, observa-se uma maior semelhança dos valores de pH nas águas não minerais. Salienta-se ainda que, as águas de Alfaião e a água não mineral de Castro de Avelãs apresentam valores idênticos, aproximadamente 7,5. Tal também sucede com as águas não minerais de Santa Cruz e Terronha, que possuem valores de pH de cerca de 7.

Eh

Nas águas subterrâneas ocorrem algumas reações que envolvem a transferência de elétrons entre constituintes gasosos, sólidos ou dissolvidos. Esta transferência de elétrons provoca mudanças nos estados de oxidação dos reagentes e dos produtos das reações (Freeze e Cherry, 1979). As reações anteriormente referidas são, comumente designadas por reações de oxidação-redução ou reações redox.

As reações redox consistem em reações químicas em que os elétrons são transferidos de um átomo para outro, pelo que a forma como esta transferência se procede pode ser prevista através do equilíbrio termodinâmico.

O potencial redox (Eh) consiste na capacidade de um composto doar (oxidação) ou aceitar (redução) elétrons, ou seja, de transferir elétrons numa solução. Assim, o Eh permite avaliar as reações redox, uma vez que, avalia a estabilidade de um ião num determinado estado de oxidação (Custodio e Llamas, 1983; Appelo e Postma, 2010).

Este parâmetro permite inferir a tendência das reações de oxidação-redução através da equação de Nernst. A equação de Nernst à temperatura de 25°C é dada pela expressão:

$$Eh = E_0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Oxidadas]}{[Reduzidas]}$$

em que,

E_0 é o potencial padrão, pelo que cada reação redox possui um valor tabelado;

n é o número de moles;

[*Oxidadas*] são as espécies oxidadas;

[*Reduzidas*] são as espécies reduzidas.

Nas reações de oxidação-redução a concentração de H^+ e, conseqüentemente, o pH desempenha um papel muito importante. Para além disto, algumas destas reações redox são favorecidas pela presença de bactérias (Custodio e Llamas, 1983; Appelo e Postma, 2010).

A distribuição dos valores de Eh podem ser observados na Figura IV.5.

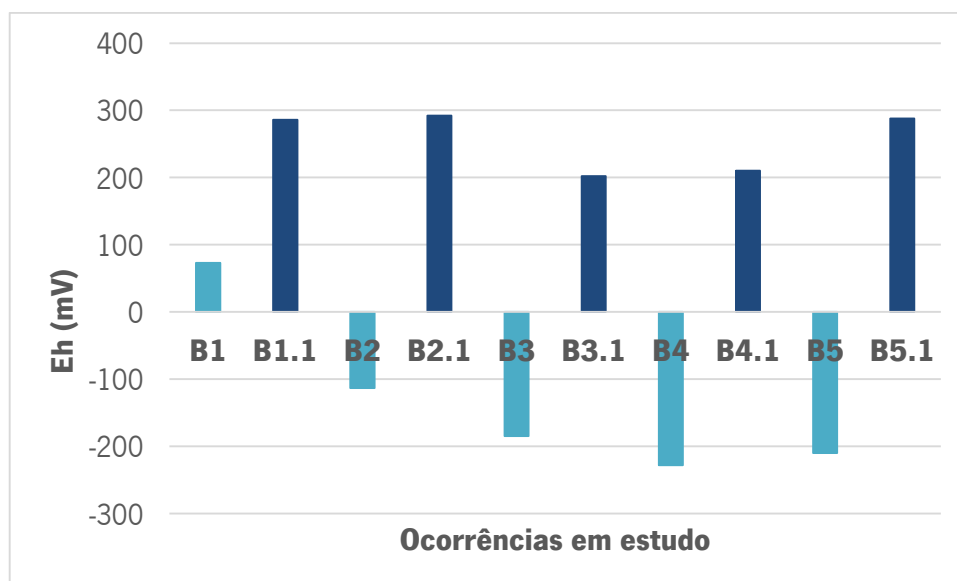


Figura IV.5. Distribuição dos valores de Eh nas águas em estudo.

Pela observação do gráfico anterior constata-se que, à exceção da água mineral de Alfaião, existe uma distinção clara entre as águas minerais e as águas não minerais. As águas minerais apresentam valores de Eh negativos, enquanto as águas não minerais e a água mineral de Alfaião exibem valores positivos. Em relação às águas não minerais é possível formar dois grupos, um com as águas de Alfaião, Santa Cruz e Angueira e outro com as águas de Castro de Avelãs e Terronha. Assim, o primeiro grupo apresenta valores de aproximadamente 300 mV, enquanto o segundo grupo possui valores de cerca 200 mV. Por outro lado, nas águas minerais verifica-se que as águas de Castro de Avelãs, Terronha e Angueira formam um grupo com valores de Eh a rondar os -200 mV. Deste modo, as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz mostram-se diferentes das restantes águas, quer das minerais como das não minerais.

As águas com circulações profundas evidenciam Eh baixos, normalmente negativos. Neste sentido, as águas minerais das ocorrências de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira apresentam valores negativos de Eh, sugerindo circulações profundas. Por outro lado, a água mineral de Alfaião e as águas não minerais apresentam valores positivos. Contudo, as águas não minerais distinguem-se da ocorrência de Alfaião devido à ordem de grandeza dos valores, uma vez que os valores das águas não minerais variam entre 202 mV e 292 mV, enquanto a água mineral de Alfaião apresenta um Eh de 72,9 mV.

Alcalinidade

A alcalinidade consiste numa medida que traduz a capacidade de uma solução neutralizar ácidos através dos solutos aí presentes. Assim, este processo de neutralização de ácidos ocorre quando uma água aceita iões OH⁻ (Custodio e Llamas, 1983; Hem, 1985; Mendes e Oliveira, 2004). Este parâmetro, quando expresso em mg/L de CaCO₃, pode variar entre 10 e 350 mg/L de CaCO₃ nas águas naturais (Mendes e Oliveira, 2004). Por outro lado, nos efluentes domésticos e industriais, devido à presença de substâncias adicionais os valores de alcalinidade podem aumentar (Mendes e Oliveira, 2004).

Na maioria das águas naturais, as espécies de dióxido de carbono dissolvidas que produzem alcalinidade são o bicarbonato e o carbonato. Assim, em águas superficiais a principal fonte de alcalinidade provém do CO₂ atmosférico, enquanto em águas subterrâneas provém não só do CO₂ atmosférico, mas também da atmosfera do solo e dos gases presentes na zona não saturada. No solo, assim como na zona não saturada, o conteúdo em dióxido de carbono pode aumentar substancialmente devido à respiração das plantas e à oxidação da matéria orgânica (Hem, 1985). Acresce ainda referir, que outras fontes possíveis de espécies de dióxido de carbono que produzem alcalinidade são a redução de sulfatos mediada biologicamente e o metamorfismo de rochas carbonatadas. A alcalinidade é outro parâmetro global bastante interessante num estudo hidrogeológico, uma vez que, fornece algumas informações relevantes sobre as águas, sejam elas superficiais ou subterrâneas.

Este parâmetro permite medir o efeito das bases presentes na água, como o bicarbonato (HCO₃⁻), o carbonato (CO₃²⁻), o hidroxilo (OH⁻), o silicato (H₃SiO₄⁻), o fosfato (PO₄³⁻), o dihidrogenoborato (H₂BO₃⁻), o fluoreto (F⁻), entre outros. No entanto, à exceção do bicarbonato, os restantes aniões estão normalmente presentes em concentrações muito baixas nas águas (Custodio e Llamas, 1983). Assim, a alcalinidade da maioria das águas subterrâneas depende exclusivamente dos teores de bicarbonato. Segundo Hem (1985), pode-se afirmar, sem grandes erros, que a alcalinidade das águas naturais depende exclusivamente dos teores de bicarbonato e carbonato. Contudo, tal não se aplica a águas com pH superior a 9,5 ou a águas com composição química invulgar, como águas associadas a petróleos e gás natural ou ainda, a águas com conteúdos elevados de carbono orgânico dissolvido. Nas águas para consumo, a alcalinidade representa o somatório dos bicarbonatos e carbonatos ou, simplesmente o contributo dos bicarbonatos, uma vez que, o teor em oxidrilos é muito reduzido, podendo até ser desprezado (Mendes e Oliveira, 2004).

A alcalinidade de uma solução como resulta da presença de sais fortes e/ou bases fortes confere-lhe um forte poder tampão, pelo que em relação ao tratamento de águas, quer naturais como residuais, tem um significado muito importante (Mendes e Oliveira, 2004).

Salienta-se ainda que, a alcalinidade de uma água constitui um componente do equilíbrio, nem sempre estável, que ocorre numa água entre o teor de cálcio, a concentração em carbono livre e o pH (Mendes e Oliveira, 2004). Assim, estes parâmetros estão intimamente ligados entre si, pelo que a evolução, mais ou menos complexa, destes conduz a processos de dissolução e de precipitação de carbonato de cálcio. Na sequência deste equilíbrio calco-carbónico pode-se observar a dissolução do carbonato de cálcio ou a precipitação de carbonato de cálcio nos locais onde a água se encontra que se designam por incrustações (Mendes e Oliveira, 2004).

Na Figura IV.6 ilustra-se a distribuição dos valores de alcalinidade para as águas em estudo.

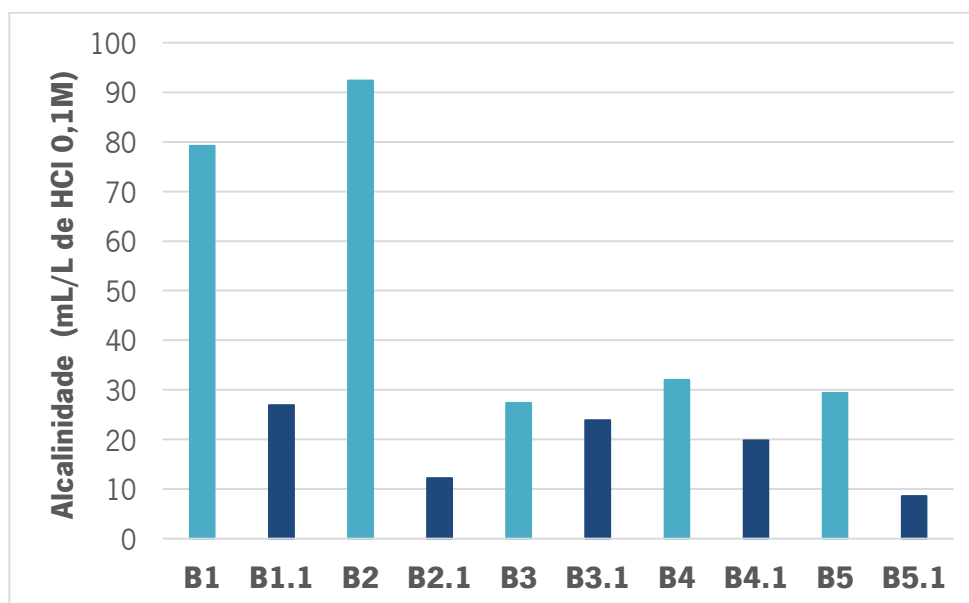


Figura IV.6. Distribuição dos valores de alcalinidade nas águas em estudo.

De acordo com o gráfico da figura anterior denota-se que nos locais em estudo, relativamente a este parâmetro, as águas minerais apresentam valores superiores aos das respetivas águas não minerais. Contudo, em Castro de Avelãs essa diferença não é tão acentuada. Acresce ainda referir, que as águas minerais de Castro de Avelãs, Terronha e Angueira apresentam valores de alcalinidade muito semelhantes, aproximadamente na ordem dos 30 mL/L de HCl 0,1M. Por sua vez, nas águas não minerais, as águas de Castro de Avelas e Terronha têm valores aproximados, sucedendo o mesmo para as águas de Santa Cruz e Angueira.

Dureza

A dureza consiste numa propriedade que indica a concentração de iões alcalinoterrosos de uma água. Os iões alcalinoterrosos, essencialmente iões de Ca^{2+} e Mg^{2+} , são suscetíveis de reagirem com o sabão sódico resultando na sua precipitação. Contudo, também existem outros catiões polivalentes, como o Sr^{2+} , o Fe^{2+} e o Mn^{2+} que podem precipitar o sabão. É de salientar que para a dureza da água, o contributo destes catiões polivalentes é mínimo e de difícil quantificação, uma vez que, na maioria das águas estão presentes em concentrações muito baixas. Assim, quando presentes, estes iões encontram-se sob a forma de complexos, normalmente com constituintes orgânicos. Por este motivo é usual definir a dureza como a capacidade de uma água consumir sabão e produzir incrustações (Lima, 2010; Custodio e Llamas, 1983; APHA *et al.*, 1998).

O grau de dureza de uma água varia desde branda até dura, sendo que uma água dura caracteriza-se por uma maior concentração de iões alcalinoterrosos. Assim, numa água dura é necessária uma maior quantidade de sabão para produzir espuma. No entanto, uma água dura representa um menor perigo de corrosividade (De Zuane, 1997).

Acresce ainda referir que, em termos de dureza, as águas superficiais são mais brandas do que as águas subterrâneas, essencialmente, por dois motivos. Em primeiro lugar, como as águas superficiais estão diretamente expostas aos elementos climáticos, recebem maior quantidade de precipitação e, por outro lado, como não circulam em profundidade, o contacto com o solo e os minerais é menor. Assim, as águas superficiais apresentam menor concentração de iões alcalinoterrosos, pelo que conseqüentemente, o valor de dureza é inferior, consistindo assim, numa água branda (De Zuane, 1997).

Como se referiu anteriormente, apesar de nas águas naturais existirem outros iões capazes de precipitar sabão, o cálcio e o magnésio são os mais importantes. Neste sentido, a dureza total define-se como o somatório das concentrações de cálcio e magnésio convertidas para mg/L de CaCO_3 , através da expressão:

$$Dt \text{ (mg/L de CaCO}_3\text{)} = 2,497[\text{Ca}^{2+} \text{ (mg/L)}] + 4,118 [\text{Mg}^{2+} \text{ (mg/L)}]$$

A classificação das águas baseadas na sua dureza é diferente de região para região devido às características das águas, uma vez que, estas características estão relacionadas com o contexto geológico, isto é, com o tipo de rochas por onde as águas circulam. Atualmente são conhecidas várias classificações das águas baseadas neste parâmetro, pelo que neste trabalho apenas serão abordadas duas. Segundo a classificação de Durfor e Becker (1962) são considerados quatro tipos de águas:

- › as águas brandas, com valores de dureza inferiores a 60 mg/L de CaCO_3 ;
- › as águas moderadamente duras, com valores de dureza compreendidos entre 61 e 120 mg/L de CaCO_3 ;
- › as águas duras, com valores de dureza compreendidos entre 121 e 180 mg/L de CaCO_3 ;
- › as águas muito duras, com valores de dureza superiores a 180 mg/L de CaCO_3 .

Por outro lado, De Zuane (1997) apresenta uma classificação similar, dado que adota a mesma terminologia, propondo limites diferentes. Segundo este autor, as águas classificam-se em:

- › águas brandas, com valores de dureza inferiores a 50 mg/L de CaCO_3 ;
- › águas moderadamente duras, com valores de dureza compreendidos entre 50 e 150 mg/L de CaCO_3 ;
- › águas duras, com valores de dureza compreendidos entre 150 e 300 mg/L de CaCO_3 ;
- › águas muito duras, com valores de dureza superiores a 300 mg/L de CaCO_3 .

Como se referiu anteriormente, a dureza de uma água depende da natureza geológica dos terrenos que atravessa, pelo que uma água dura ocorre em zonas com calcários ou rochas dolomíticas, enquanto uma água doce ou macia (branda) aparece em regiões onde predominam os granitos (Mendes e Oliveira, 2004).

Segundo ambas as classificações, as águas em estudo qualificam-se como águas brandas. No entanto, comparando as águas minerais com as respetivas águas não minerais constata-se que, as águas não minerais apresentam uma maior dureza, com a exceção de Angueira (Figura IV.7). Acresce ainda referir que, nas ocorrências de Alfaião e Angueira, a diferença nos valores de dureza das águas minerais e não minerais não é tão acentuado como nas restantes ocorrências.

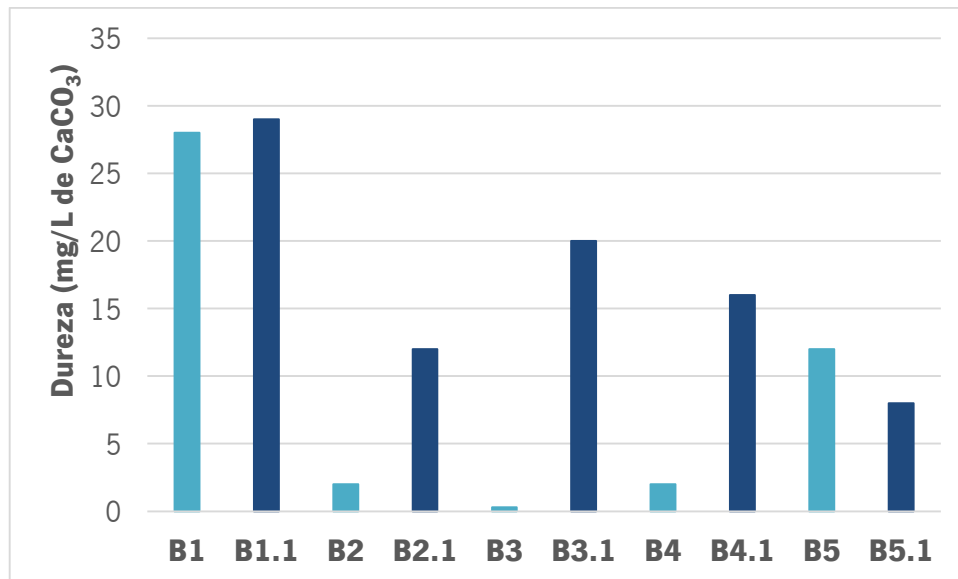


Figura IV.7. Distribuição dos valores de dureza nas águas em estudo.

Acresce ainda que, as águas subterrâneas, são normalmente mais duras do que as águas da superfície devido ao contacto mais prolongado com as formações geológicas (Mendes e Oliveira, 2004). Tal é facilitado pelos teores geralmente elevados, nas águas subterrâneas, de dióxido de carbono e de oxigénio dissolvido que aumentam o poder solubilizante das rochas com que contactam. Por outro lado, também algumas atividades industriais, aumentam a dureza das águas residuais produzidas, nomeadamente em algumas indústrias químicas ou em atividades de extração mineira (Mendes e Oliveira, 2004). Assim, como se observou pela Figura IV.7, as águas não minerais, à exceção de Angueira, apresentam teores mais elevados do que as águas minerais.

Sílica

O silício é o segundo elemento químico mais abundante da crosta terrestre, constituindo cerca de 25,7% da crosta terrestre (Hem, 1985; De Zuane, 1997). Na natureza este elemento não ocorre na sua forma livre, mas sim como sílica livre em diversas variedades de quartzo sob a forma de grãos cristalinos grosseiros e microcristalinos. No entanto, o silício pode ocorrer combinado com outros elementos nos minerais designados de silicatos, como sejam o feldspato, hornblenda, micas e em minerais de argila. Assim, o silício é normalmente referido como sílica nas rochas, nos solos e nas águas (APHA *et al.*, 1998).

Usualmente, utiliza-se o termo “sílica” para referir a presença de silício numa água natural, contudo este elemento está presente na sua forma hidratada que se designa por ácido silícico, H_4SiO_4 . No entanto, a convenção de representar a sílica dissolvida sob a forma de óxido, isto é, a sílica tem sido adotada por todos os especialistas desta área (Hem, 1985).

O silício ocorre nas rochas quer sob a forma de óxido (sílica) no quartzo, assim como referido anteriormente, combinado com metais numa variedade de minerais da classe dos silicatos. A alteração de rochas em que os silicatos estão presentes na sua composição provoca a presença de sílica nas águas naturais. Assim, a sílica ocorre nas águas naturais sob a forma de partículas em suspensão, em estado coloidal ou polimérico ou, ainda, sob a forma de ácido silícico ou ião silicato (De Zuane, 1997; Lima, 2010).

Nas águas naturais, normalmente, a concentração de sílica está compreendida entre 1 e 30 mg/L. Contudo, concentrações superiores a 100 mg/L de sílica são possíveis em algumas águas subterrâneas (Hem, 1985). Acresce ainda que, os valores de sílica variam consoante os locais e/ou clima da região, pois a solubilidade da sílica depende da temperatura e do pH (Mendes e Oliveira, 2004). A concentração de sílica nas águas em estudo varia entre 15 e 33 mg/L, como se pode observar pela Figura IV.8.

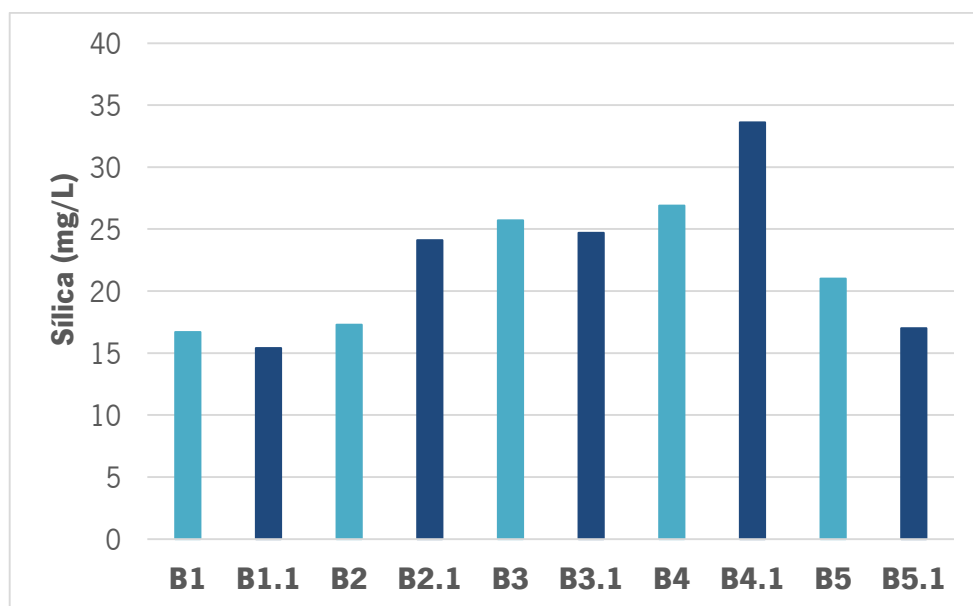


Figura IV.8. Distribuição dos valores de sílica nas águas em estudo.

Pela observação do gráfico anterior constata-se que, nas águas de Alfaião e Castro de Avelãs existe semelhança entre as águas minerais e respetivas águas não minerais. Nas restantes águas em estudo as diferenças entre as águas minerais e respetivas águas não minerais são acentuadas. Assim, nas águas de Santa Cruz e Terronha, as águas não minerais apresentam teores superiores às respetivas águas minerais. Por outro lado, em Angueira, observa-se o oposto, isto é, a água mineral tem uma concentração maior em sílica do que a água não mineral. Acresce ainda que, as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz apresentam valores semelhantes de cerca de 17 mg/L. Tal também sucede nas águas não minerais de Santa Cruz e Castro de Avelãs que possuem valores de aproximadamente 24 mg/L.

Carbono Inorgânico Total

Segundo Zorn *et al.* (1988), o carbono é um elemento cuja química é mais complexa do que a de qualquer outro elemento químico, pelo que é ilimitado o número de compostos de carbono. Tal sucede porque este elemento tem capacidade de formar ligações C-C, assim como, ligações covalentes com muitos outros elementos (Zorn *et al.*, 1988). A maioria dos compostos de carbono são considerados compostos orgânicos. Contudo existem exceções, como é o caso dos carbonatos e bicarbonatos, dos óxidos e dos cianetos que são compostos inorgânicos (Lindh, 2005).

Nas águas naturais, o carbono tanto pode ocorrer sob a forma de compostos orgânicos como de compostos inorgânicos. O carbono inorgânico total consiste, numa água subterrânea, no somatório do dióxido de carbono livre e do dióxido de carbono combinado.

Neste estudo, o carbono inorgânico total foi determinado por dois métodos, volumetria ácido-base de retorno em laboratório e pela fórmula referida anteriormente. Como o método determinado em laboratório não fornecia valores de carbono inorgânico total para todas as amostras de água optou-se por calcular através da fórmula, uma vez que, existiam valores de dióxido de carbono combinado para todas as amostras. Assim, os valores de carbono inorgânico total determinados pela fórmula dizem apenas respeito ao dióxido de carbono combinado, isto é, ao bicarbonato e/ou o carbonato.

A Figura IV.9 ilustra os valores do carbono inorgânico total calculado para as águas em estudo.

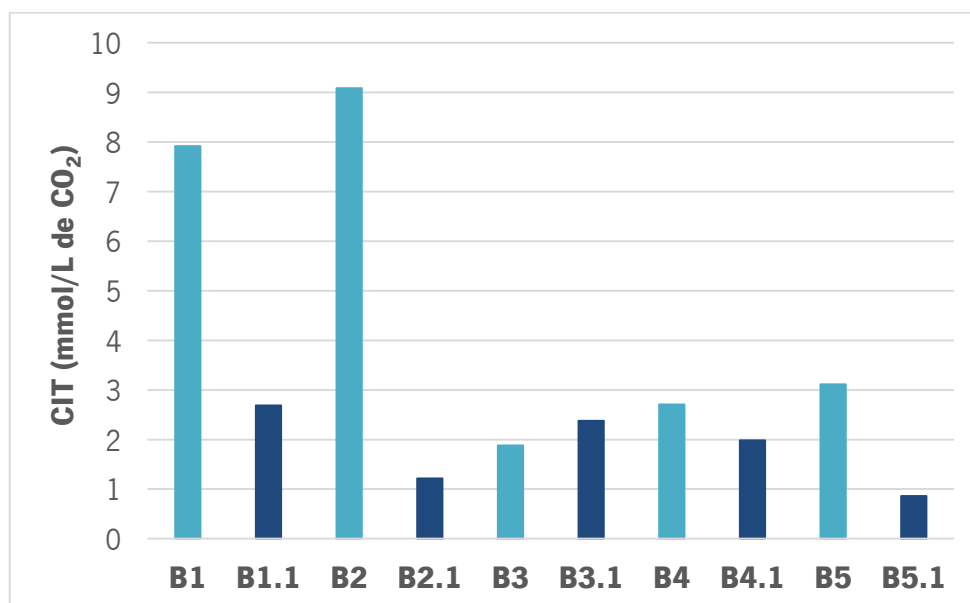


Figura IV.9. Distribuição dos valores de carbono inorgânico total nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior constata-se que não existe uma semelhança entre as águas minerais e as águas não minerais. Esta discrepância é mais acentuada nas águas de Alfaião e Santa Cruz, verificando-se o contrário nas águas de Castro de Avelãs e Terronha. Para além disto, as águas não minerais em estudo mostram-se mais semelhantes entre si do que as águas minerais. Acresce ainda que, as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz apresentam valores de carbono inorgânico total muito próximos.

Sulfuração Total e Enxofre Total

O enxofre é um elemento químico que pode ocorrer em vários estados de oxidação variando desde S^{2-} até S^{6+} . Por este motivo, o comportamento químico do enxofre está fortemente relacionado com as propriedades redox dos sistemas aquosos (Hem, 1985).

A espécie reduzida de enxofre (S^{2-}) forma sulfuretos de baixa solubilidade com a maioria dos metais. Por outro lado, o enxofre no estado mais oxidado (S^{6+}) forma uma estrutura estável em coordenação tetraédrica com o oxigénio, originando o anião sulfato (SO_4^{2-}) (Hem, 1985).

Este elemento encontra-se amplamente distribuído na sua forma reduzida em rochas ígneas e sedimentares, como sulfuretos metálicos. Normalmente, a existência de concentrações destes sulfuretos indica a presença de depósitos de alguma importância económica. Os sulfuretos quando entram em contacto com a água meteórica, isto é, sujeitos a meteorização libertam para as águas superficiais e/ou subterrâneas iões de sulfato em solução devido à oxidação do enxofre (Hem, 1985).

Numa água a estabilidade e a dominância das diferentes espécies de enxofre estão relacionadas com os equilíbrios ácido-base e, como se referiu anteriormente, com os equilíbrios redox. Deste modo, estão dependentes do pH e do potencial redox das soluções aquosas (Lima, 2010). Nas águas em estudo, como se referiu oportunamente, os valores de pH foram determinados em laboratório a diferentes temperaturas, pelo que é necessário ter em consideração nas futuras ilações.

Na Figura IV.10 pode-se observar a estabilidade e dominância das espécies de enxofre, considerando o equilíbrio ácido-base.

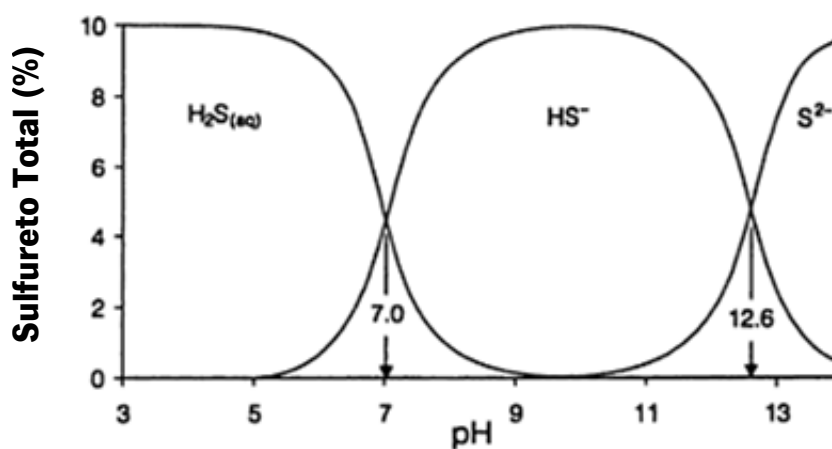


Figura IV.10. Dissociação do H_2S na água em função do pH. Adaptado de Clark e Fritz (1997).

Pela observação da figura anterior e, considerando o valor de pH das águas em estudo, constata-se que nas águas de Alfião (mineral e não mineral), na água não mineral Castro de Avelãs e nas águas minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira favorece-se a concentração de hidrogenossulfureto (HS) em detrimento de sulfureto de hidrogénio (H₂S). Na água mineral de Castro de Avelãs, o ião HS⁻ está em maior quantidade já não existindo nenhuma concentração de H₂S. A água não mineral de Angueira possui maior quantidade de sulfureto de hidrogénio, não existindo quantidades significativas de hidrogenossulfureto. Por fim, as águas não minerais de Santa Cruz e Terronha estão muito próximas do equilíbrio entre H₂S e HS, isto é, de apresentarem concentrações iguais destas espécies de enxofre.

A Figura IV.11 ilustra o diagrama Eh-pH para as espécies de enxofre termodinamicamente estáveis.

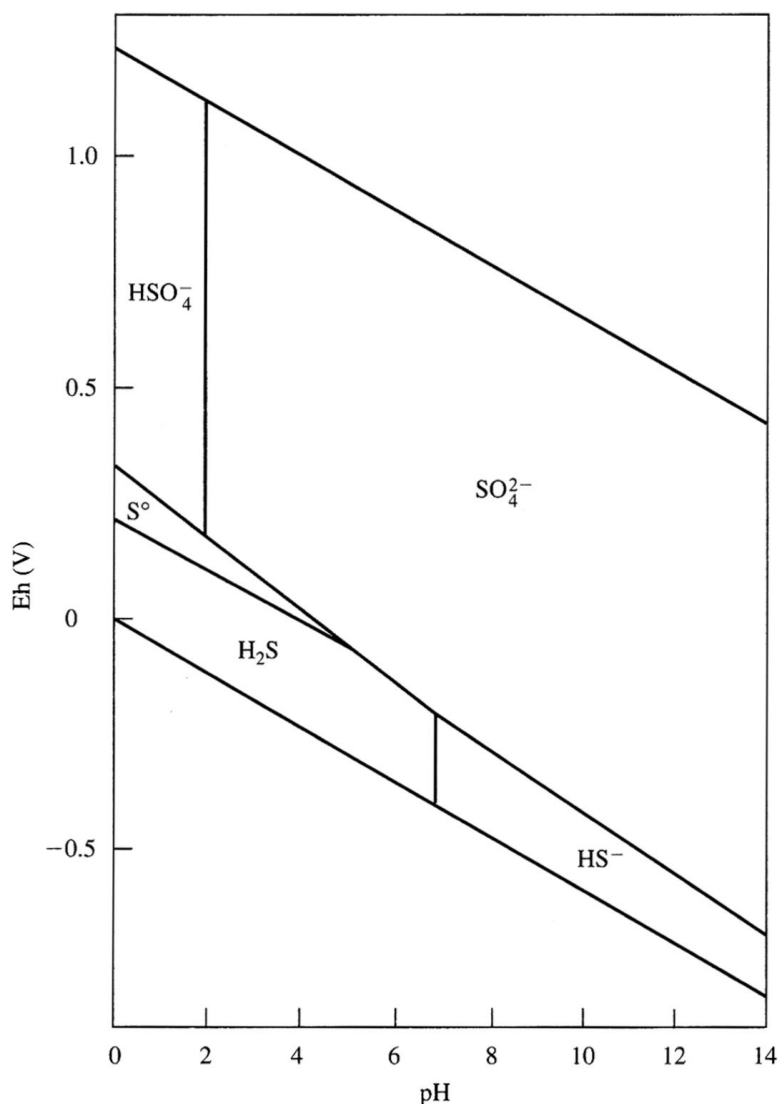


Figura IV.11. Domínios de estabilidade das espécies químicas em função do pH e do Eh. Adaptado de Langmuir (1997).

De acordo com os valores de Eh e pH das amostras de água em estudo, verifica-se que a espécie de enxofre dominante é o sulfato. No entanto, nas águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira, as condições de Eh e pH determinam a presença de HS⁻ em concentrações não negligenciáveis, apesar de o sulfato continuar a ser espécie dominante.

A sulfuração total consiste na concentração de espécies reduzidas de enxofre dissolvidas na água. Este parâmetro, considerando as espécies de enxofre, mede a concentração do sulfureto e de outros iões derivados como o HS⁻, assim como, dos polissulfuretos (S₂-n) cujo estado de oxidação varia entre 0 e -2.

As águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira são, das águas em estudo, as únicas que apresentam valores de sulfuração total (Figura IV.12). Acresce referir que, nestes locais a sulfuração total se refere exclusivamente ao ião hidrogenossulfureto.

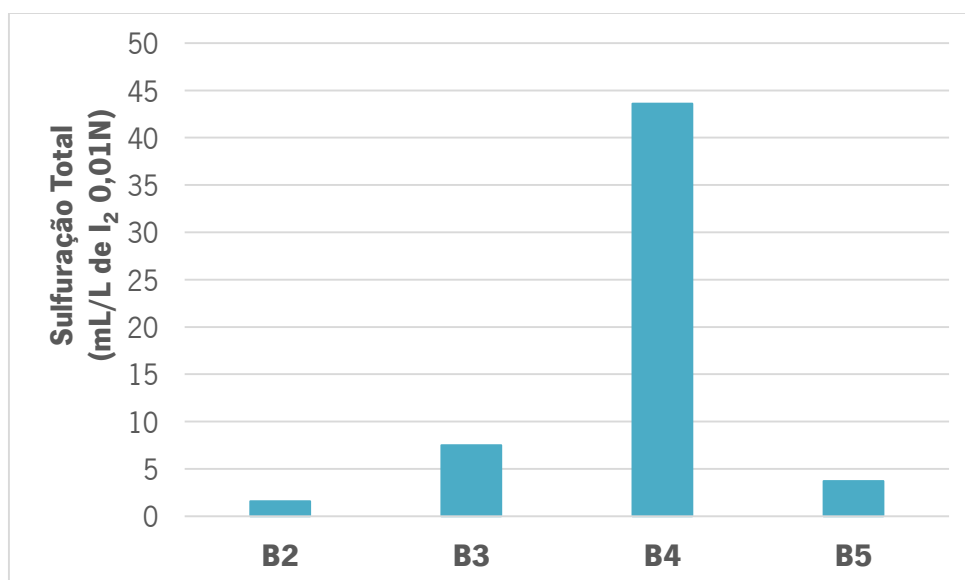


Figura IV.12. Distribuição dos valores de sulfuração total nas águas em estudo.

Por outro lado, o enxofre total diz respeito a todas as espécies de enxofre presentes numa água. Nas águas em estudo, sejam águas minerais ou não minerais, o enxofre ocorre essencialmente sob duas espécies químicas, o sulfato e o hidrogenossulfureto. Deste modo, o enxofre total das águas em estudo consiste no somatório destas espécies de enxofre que representam dois estados de oxidação distintos.

Na Figura IV.13 está ilustrada a distribuição dos valores de enxofre total calculados nas águas em estudo.

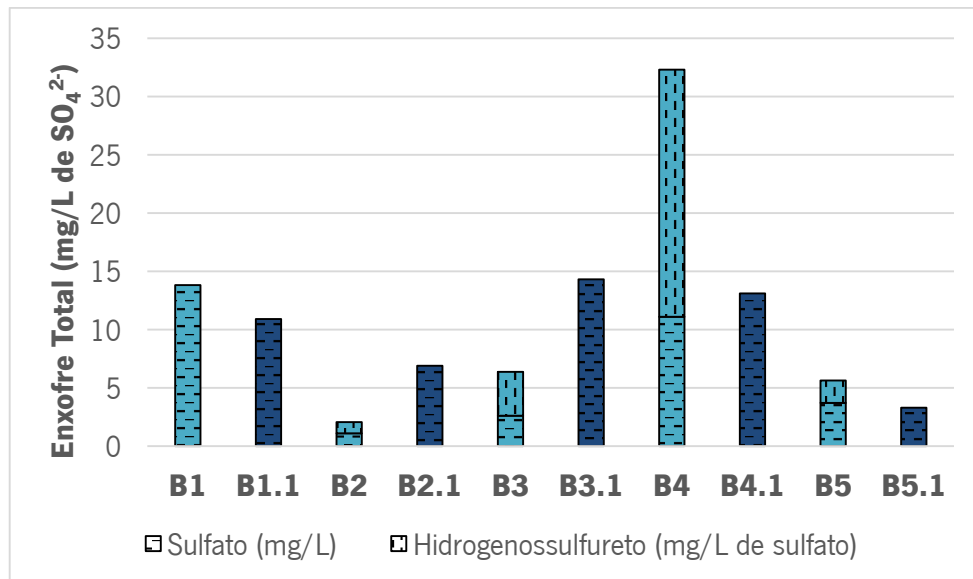


Figura IV.13. Distribuição dos valores de enxofre total nas águas em estudo, identificando a concentração de sulfato e hidrogenossulfureto.

Pela observação do gráfico anterior constata-se que não existe uma distinção clara entre águas minerais e águas não minerais. As águas minerais de Alfaião, Terronha e Angueira apresentam valores de enxofre total superiores aos das respectivas águas não minerais. Nas restantes águas minerais sucede o oposto, isto é, as águas não minerais apresentam valores superiores. Salienta-se ainda que, em todas as águas não minerais e na água mineral de Alfaião, o enxofre total apenas diz respeito ao sulfato. Assim, nas águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira, o enxofre está presente sob as duas espécies de enxofre. As águas minerais de Castro de Avelãs e Terronha são as águas em que o hidrogenossulfureto representa mais de metade da concentração do enxofre total. Por outro lado, na água mineral de Angueira, mais de metade da concentração de enxofre total pertence ao sulfato. Na água mineral de Santa Cruz, as concentrações de sulfato e hidrogenossulfureto estão na mesma proporção.

Resíduo Seco e Total de Sólidos Dissolvidos

Os parâmetros globais que melhor avaliam a mineralização global de uma água natural são o resíduo seco (RS) ou o total de sólidos dissolvidos (TSD).

O resíduo seco consiste na quantidade de sólidos obtidos aquando da evaporação, a uma temperatura definida (normalmente, entre 105 e 180°C), de um determinado volume de água (APHA *et al.*, 1998; Hounslow, 1995; Lima, 2010). Neste sentido, esta quantidade de sólidos diz respeito quer ao “total de sólidos suspensos”, como ao “total de sólidos dissolvidos”. O total de sólidos suspensos (TSS) compreende a porção de sólidos que fica retida no filtro e, por sua vez, o total de sólidos dissolvidos (TSD) a porção que atravessa esse filtro. Assim, a separação entre estes está fundamentalmente dependente das características dos filtros, como sejam a área, a porosidade, a dimensão do poro e a espessura. No entanto, existem ainda outros fatores que interferem na separação entre TSS e TSD, como a natureza física e o tamanho da partícula e ainda, a quantidade de material depositada no filtro. (APHA *et al.*, 1998; Lima, 2010).

É de salientar que a temperatura a que o resíduo seco é determinado apresenta grande influência no resultado final. Tal sucede porque a temperatura provoca perdas por volatilização da matéria orgânica, da água retida mecanicamente, da água de cristalização, dos gases resultantes de eventuais decomposições químicas e, ainda pode provocar ganhos devido a processos de oxidação (APHA *et al.*, 1998).

De acordo com o acima exposto, quando o resíduo seco é obtido a uma temperatura compreendida entre 103 e 105°C contém água de cristalização, água de retenção mecânica e existem perdas de CO₂ devido à conversão de bicarbonato em carbonato. Por outro lado, se o resíduo seco for obtido a temperaturas de 180°C ± 2°C a água retida mecanicamente está praticamente ausente, contudo pode existir alguma água de cristalização, principalmente quando a concentração de sulfatos e cálcio são elevadas devido à formação de sulfato de cálcio hemihidratado, conhecido por gesso-de-paris. Acresce ainda que, a estas temperaturas existem perdas de CO₂ por conversão do bicarbonato em carbonato que, por sua vez, pode transformar-se em óxidos ou sais alcalinos (APHA *et al.*, 1998; Hounslow, 1995; Lima, 2010).

O resíduo seco determinado por evaporação e secagem a 180°C é, normalmente, semelhante ao calculado através do somatório das concentrações das diferentes espécies presentes na água. Por este motivo, se considera que o resíduo seco obtido a esta temperatura constitui uma boa aproximação ao “total de sólidos dissolvidos” de uma água, contudo é necessário ter em conta as perdas de CO₂ referidas anteriormente (APHA *et al.*, 1998).

A determinação do total de sólidos dissolvidos (TSD) através do somatório de todas as espécies dissolvidas, sejam elas iónicas ou neutras (essencialmente, a sílica) é feita pela equação:

$$TSD(mg/L) = \sum \text{iões} (mg/L) + \text{sílica} (mg/L)$$

É de salientar que, na equação anterior, a quantidade de sílica apenas diz respeito à espécie não dissociada, uma vez que, a restante (se existir) já está contabilizada no somatório dos iões.

Por sua vez, o resíduo seco é igual ao TSD após a subtração da quantidade perdida de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ devido à conversão do bicarbonato em carbonato. Assim, o resíduo seco é calculado através da expressão:

$$RS(mg/L) = \sum \text{iões} (mg/L) + \text{sílica} (mg/L) - \text{HCO}_3^- (mg/L) \times 0,5083$$

Simplificando esta expressão, obtém-se:

$$RS(mg/L) = TSD (mg/L) - \text{HCO}_3^- (mg/L) \times 0,5083$$

Assim, como facilmente se depreende do exposto anteriormente tanto o resíduo seco pode ser calculado através do total de sólidos dissolvidos como o inverso também é possível.

Na Figura IV.14 estão ilustrados os valores de resíduo seco e total de sólidos dissolvidos calculados pelas fórmulas anteriores nas amostras de água em estudo. Neste sentido, é possível visualmente distinguir as amostras mais mineralizadas, Santa Cruz e Alfaião, verificando-se que nestes locais as diferenças de mineralização entre águas minerais e não minerais é maior. É ainda de salientar que estas amostras apresentam mais do dobro da mineralização das restantes amostras (Castro de Avelãs, Terronha e Angueira), constatando-se que nas restantes amostras a diferença entre águas minerais e não minerais não é tão acentuada. A diferença entre as águas minerais em estudo e respetivas águas não minerais pode ser explicada devido aos teores de sílica, fluoreto e sódio, uma vez que, estes parâmetros estão presentes nas águas minerais em concentrações mais elevadas. Acresce ainda que, à exceção das águas de Castro de Avelãs, esta diferença é mais nítida no parâmetro total de sólidos dissolvidos do que no resíduo seco. As águas não minerais em estudo mostram-se bastante semelhantes entre si, verificando-se que variam aproximadamente entre 100 e 200 mg/L. Tal não sucede nas águas minerais, uma vez que,

nestas é possível distinguir dois grupos. Assim, as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz formam um grupo, enquanto as águas minerais de Castro de Avelãs, Terronha e Angueira formam outro.

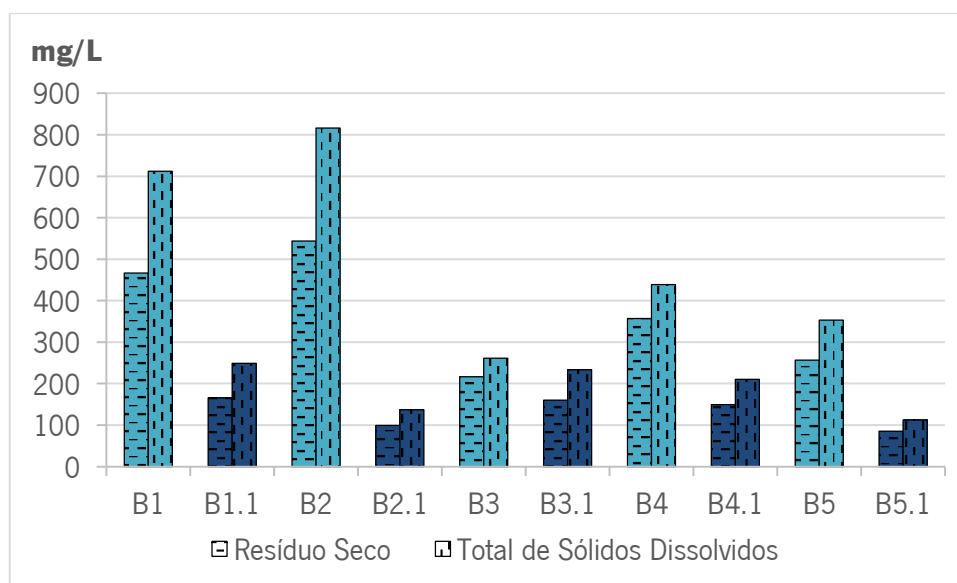


Figura IV.14. Distribuição dos valores de resíduo seco e total de sólidos dissolvidos nas águas em estudo.

Segundo Calado (1995), as águas sulfúreas apresentam valores de mineralização total moderados, normalmente entre 200 e 500 mg/L. De acordo com o Quadro IV.1, considerando os valores de total de sólidos dissolvidos, verifica-se que as águas de Santa Cruz, a água mineral de Alfaião, assim como, a água não mineral de Angueira não se enquadram com a maioria das águas sulfúreas portuguesas.

Acresce ainda referir que, o valor do resíduo seco calculado é muito semelhante ao determinado em laboratório a 180°C, validando assim o que foi referido anteriormente.

Componente Maioritária

Como é do conhecimento comum, a molécula de água é formada por dois átomos de hidrogénio e um de oxigénio e, portanto, a sua fórmula é H_2O . Esta molécula apresenta propriedades singulares, tanto ao nível químico como físico, uma vez que, é ligeiramente assimétrica, apresenta forte polaridade e possui ligações covalentes (Custodio e Llamas, 1983).

Na água natural, a grande quantidade de substâncias dissolvidas é resultado da forte capacidade de dissolução da água, assim como, da sua elevada reatividade. Esta pode dissolver gases, líquidos ou, ainda sólidos, pelo que na maioria das águas subterrâneas naturais as substâncias dissolvidas estão no estado iónico (Custodio e Llamas, 1983).

Assim, a composição das águas naturais depende de vários fatores, isto é, de diferentes fontes de solutos. Estas fontes incluem os gases e aerossóis da atmosfera, a meteorização e erosão de rochas e/ou solos, as soluções ou reações de precipitação que ocorrem abaixo da superfície terrestre e os efeitos culturais que resultam de atividades humanas (Hem, 1985).

No sentido de compreender a mineralização das águas em estudo, a componente maioritária será dividida em aniões, catiões, relações entre os constituintes da componente maioritária e fácies hidroquímica. Deste modo, os aniões englobam o fluoreto, o cloreto, o hidrogenocarbonato e carbonato, o hidrogenossulfureto e sulfato, o silicato e o nitrato e nitrito. Por outro lado, nos catiões os elementos são o lítio, o sódio, o potássio, o magnésio, o cálcio e o amónio. Nas águas minerais naturais, principalmente nas sulfúreas, é usual incluir-se o lítio e o amónio na componente maioritária, uma vez que, estes iões atingem frequentemente nestas águas concentrações muito superiores às encontradas nas restantes águas subterrâneas.

O Quadro IV.2 ilustra a distribuição dos teores dos aniões e catiões selecionados para as águas em estudo.

Quadro IV.2. Valores dos aniões e catiões selecionados para as águas em estudo, expressos em mg/L.

	B1	B1.1	B2	B2.1	B3	B3.1	B4	B4.1	B5	B5.1
F⁻	2,3	2,6	2,8	<0,21	1,1	<0,21	17,6	0,66	6,2	<0,21
Cl⁻	20,4	<2,8	14,2	<2,8	4,6	<2,8	64,9	<2,8	36,2	8,4
HCO₃⁻	483	164	537	74,3	88	145	161	121	190	52,6
CO₃²⁻	-	-	17	-	26,5	-	4,2	-	-	-
HS⁻	-	-	0,33	-	1,3	-	7,3	-	0,66	-
SO₄²⁻	13,8	10,9	1,1	6,9	2,6	14,3	11,1	13,1	3,7	3,3
H₃SiO₄⁻	-	-	2,6	-	40,1	-	3,4	-	-	-
NO₃⁻	0,39	2,3	<0,25	6,1	<0,25	1,9	<0,25	<0,25	<0,25	7
Li⁺	0,4	Na Componente vestigíaria	0,32	Na Componente vestigíaria	Na Componente vestigíaria	Na Componente vestigíaria	0,51	0,11	0,33	Na Componente vestigíaria
Na⁺	129	5,7	217	5,9	70,1	14,6	134	13,6	71	9,1
K⁺	3,4	0,09	2,5	0,32	0,5	0,44	2,3	1,5	2,3	1,6
Mg²⁺	20,5	14,5	1,1	6	<0,03	11,1	0,34	7,4	5,2	4,3
Ca²⁺	21,6	33,6	3	13,4	0,67	21,7	3,6	19,4	16	8,7
NH₄⁺	<0,06	<0,06	0,16	<0,06	<0,06	<0,06	1,7	<0,06	0,4	<0,06

Fluoreto

O flúor é o mais leve dos elementos do grupo dos halogéneos e o mais eletronegativo dos elementos da Tabela Periódica. O comportamento químico do flúor é, em alguns aspetos, diferente dos outros elementos do grupo dos halogéneos, pelo que algumas destas diferenças são bastante evidentes no comportamento deste elemento nas águas naturais (Hem, 1985).

Na Química, o termo “eletronegatividade” diz respeito à tendência de um átomo em adquirir carga negativa. Deste modo, em soluções e, conseqüentemente, nas águas naturais forma-se o anião fluoreto, F⁻. Contudo, apesar de nos sistemas aquosos naturais não se encontrarem outros estados de oxidação podem existir complexos não carregados, como HF. Os iões fluoreto têm a mesma carga e aproximadamente o mesmo raio do que os iões hidroxilo, pelo que se verifica a sua intersubstituição na estrutura de alguns minerais (Hem, 1985). Assim, as micas, as anfíbulas, a turmalina e a apatite são minerais que podem conter flúor por substituição do hidroxilo (Hem, 1985; Reimann e Caritat, 1998). Por outro lado, os minerais tipicamente ricos em flúor são a fluorite e o topázio (Reimann e Caritat, 1998). Acresce ainda referir que, este anião forma solutos constituídos por fortes complexos com vários catiões e encontra-se presente em muitas espécies minerais de baixa solubilidade (Hem, 1985).

O fluoreto é um constituinte das águas naturais em que, a sua inclusão nos solutos maiores é facultativa. As concentrações de fluoreto são determinadas em quase todas as análises de águas, no entanto na maioria das águas naturais as concentrações são baixas, não atingindo 1 mg/L (Hem, 1985).

No decurso do que foi referido anteriormente facilmente se depreende que uma das fontes de fluoreto nas águas é a meteorização de minerais com conteúdo neste anião. No entanto, o fluoreto também está associado a gases vulcânicos e fumarolas, constituindo uma fonte importante de fluoreto nas águas naturais. Salienta-se ainda que, já foram encontradas águas subterrâneas numa grande variedade de terrenos geológicos em que o teor em fluoreto excedia os 1 mg/L (Hem, 1985).

A maioria das águas em estudo apresenta teores de fluoreto muito superiores ao valor mediano expresso na Figura IV.1, contrariando a maioria das águas naturais. Na Figura IV.15 pode-se observar os teores de fluoreto nas águas em estudo.

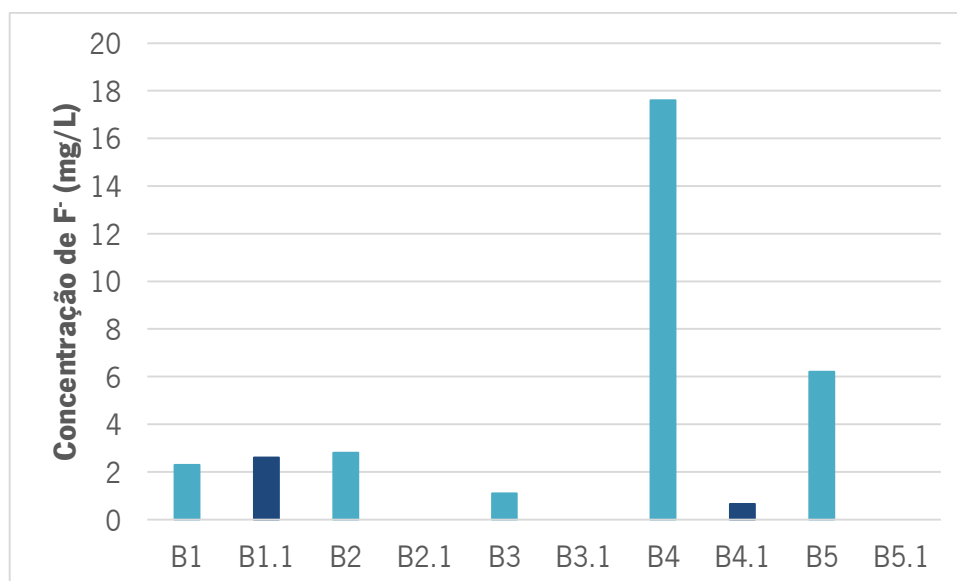


Figura IV.15. Distribuição dos teores de fluoreto nas águas em estudo.

Segundo a figura anterior, verifica-se que a água mineral de Terronha é a que tem maior concentração em fluoreto e que todas as águas não minerais apresentam teores de fluoreto negligenciáveis e inferiores a 1 mg/L, excetuando a água não mineral de Alfaião. Deste modo, as águas não minerais, com a exceção de Alfaião, estão de acordo com a maioria das águas naturais, uma vez que, não atingem os 1 mg/L. Acresce ainda referir que, em Alfaião a água não mineral apresenta um teor maior do que a água mineral. Para além disto, constata-se que as águas de Alfaião e a água mineral de Santa Cruz apresentam teores semelhantes de fluoreto.

No sentido de finalizar o estudo deste anão procedeu-se à comparação das concentrações de fluoreto nas águas em estudo e em diversos tipos de água, granitos e xistos (Quadro IV.3).

Quadro IV.3. Concentração do ião fluoreto em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).

	Precipitação	Águas Subterrâneas	Água do Mar	Granitos	Xistos
F⁻	<0,05 mg/L	0,55 mg/Kg	1,3 mg/L	800 mg/Kg	700 mg/Kg

Assim, pode-se concluir que todas as águas minerais e as águas não minerais de Alfaião e Terronha apresentam teores de fluoreto superiores às águas subterrâneas. Para além disto, as águas de Alfaião e as águas minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira, encontram-se enriquecidas relativamente à água do mar. Por fim, as águas em estudo apresentam teores de fluoreto superiores à precipitação e encontram-se empobrecidas neste ião segundo a concentração média das rochas graníticas e dos xistos.

Cloreto

O cloro é dos elementos do grupo dos halogéneos o mais abundante e o seu comportamento geoquímico reflete a volatilidade deste elemento, pelo que os compostos de cloro com elementos metálicos, metais alcalinos e metais alcalinoterrosos são facilmente solúveis em água. Um outro aspeto relevante sobre o comportamento geoquímico do cloro é que mais de $\frac{3}{4}$ da quantidade total presente na crosta terrestre, atmosfera e hidrosfera está em solução nos oceanos sob a forma de cloreto (Hem, 1985).

Em termos de estados de oxidação este elemento pode ocorrer em vários estados de oxidação, desde Cl^- a Cl^+ , no entanto só a forma mais reduzida de cloro (Cl^-) é que tem expressão nas águas em contacto com a atmosfera.

O cloro é, a seguir ao flúor, o mais reativo dos halogéneos, formando assim compostos com muitos outros elementos (Ewers *et al.*, 1988). Neste sentido, o cloreto forma pares de iões ou complexos de iões com alguns catiões presentes nas águas naturais. Estes não são fortes o suficiente para influenciar a química das águas doces, contudo na água do mar ou em salmouras podem ter alguma importância (Hem, 1985).

As fontes de cloreto nas águas naturais são a meteorização de minerais com teores em cloro, assim como, a precipitação atmosférica. Os minerais em que o cloreto é um componente essencial são raros, pelo que é mais frequente encontrar o cloreto como impureza. Assim, os principais minerais de cloro são a halite, carnalite, a silvite, a sodalite e a eudialite (Hem, 1985). O cloreto, tal como o fluoreto, pode substituir o hidroxilo em minerais como a biotite, a apatite e a hornblenda (Reimann e Caritat, 1998). De acordo com o que foi referido, constata-se que as rochas ígneas não podem fornecer grandes quantidades deste anião às águas subterrâneas. No entanto, águas que circulam em rochas sedimentares, como os evaporitos estão normalmente associadas a concentrações mais elevadas (Hem, 1985).

Nas águas naturais, o comportamento químico deste anião não é dominante em relação a alguns iões maiores. Assim, os iões cloreto não intervêm significativamente em reações de oxidação-redução, não formam solutos constituídos por complexos com outros iões a não ser que a concentração de cloreto seja muito elevada, não formam sais de baixa solubilidade, não são adsorvidos de forma significativa na superfície dos minerais e não participam ativamente em processos bioquímicos (Hem, 1985). Por estes motivos, o cloreto é considerado um traçador ideal, uma vez que, tem um comportamento conservativo.

Como foi referido, uma outra fonte de cloreto nas águas naturais é a precipitação atmosférica. Tal sucede, porque este anião faz parte da composição química da precipitação. Assim, o cloreto entra no ciclo hidrológico podendo alcançar as águas subterrâneas, em que se podem atingir concentrações significativas, principalmente em climas áridos e semiáridos, devido às elevadas taxas de evapotranspiração. Pela observação da Figura IV.1 verifica-se que a distribuição da concentração de cloreto nas águas naturais é ampla, podendo variar entre 1 mg/L até algumas centenas. Na Figura IV.16 podem-se observar as concentrações de cloreto nas águas em estudo.

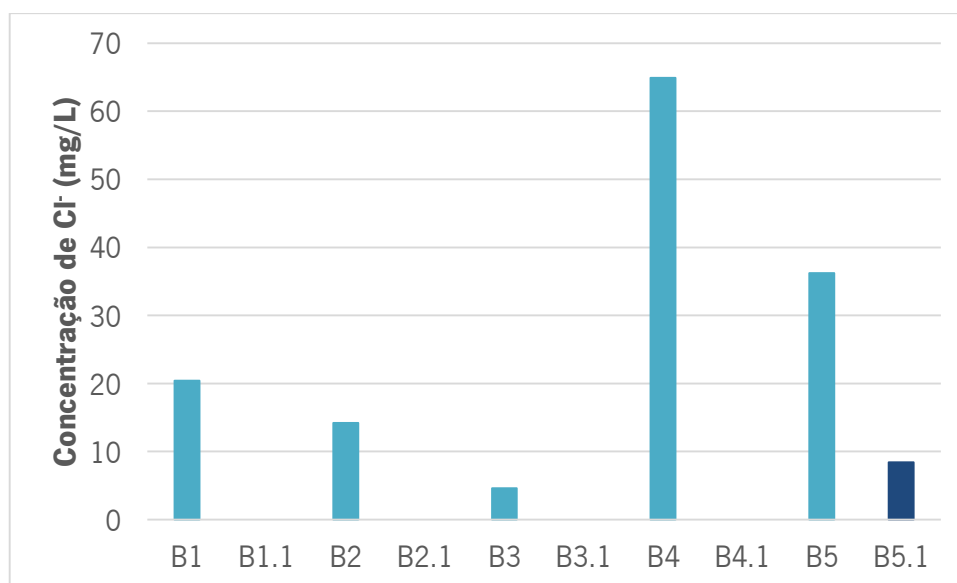


Figura IV.16. Distribuição dos teores de cloreto nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior constata-se que, à exceção da água não mineral de Angueira, as restantes águas não minerais apresentam teores de cloreto inferiores a 2,8 mg/L. Ao nível do cloreto, tal como o fluoreto, também a água mineral de Terronha é a que apresenta concentração mais elevada e Castro de Avelãs é a água mineral com teores mais baixos.

Pelo Quadro IV.4 verifica-se, tal como era suposto, que as águas em estudo encontram-se todas empobrecidas em relação à água do mar, assim como, aos granitos e xistos. Para além disto, as águas minerais de Alfaião, Santa Cruz, Terronha e as águas de Angueira estão enriquecidas relativamente às águas subterrâneas. Em relação à precipitação atmosférica constata-se que, à exceção das águas que apresentam valores inferiores ao limite de deteção, as águas em estudo encontram-se enriquecidas em cloreto.

Quadro IV.4. Concentração do íon cloreto em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).

	Precipitação	Águas Subterrâneas	Água do Mar	Granitos e Xistos
Cl	0,1 mg/L	6,91 mg/Kg	19 400 mg/L	200 mg/Kg

Assim, pode-se inferir que a concentração de cloreto nas águas em estudo tem uma origem para além da precipitação atmosférica. Deste modo, uma outra origem que pode explicar os teores de cloreto são os processos de interação água-rocha.

Hidrogenocarbonato e carbonato

Nas águas em estudo o carbono inorgânico está presente sob a forma de duas espécies químicas, o hidrogenocarbonato e o carbonato. De acordo com a Figura IV.1 verifica-se que o hidrogenocarbonato apresenta uma distribuição muito ampla, uma vez que, varia desde algumas dezenas até quase 1000 mg/L. Na Figura IV.17 pode-se observar a distribuição dos teores de hidrogenocarbonato e carbonato, estando claramente visível o predomínio do hidrogenocarbonato.

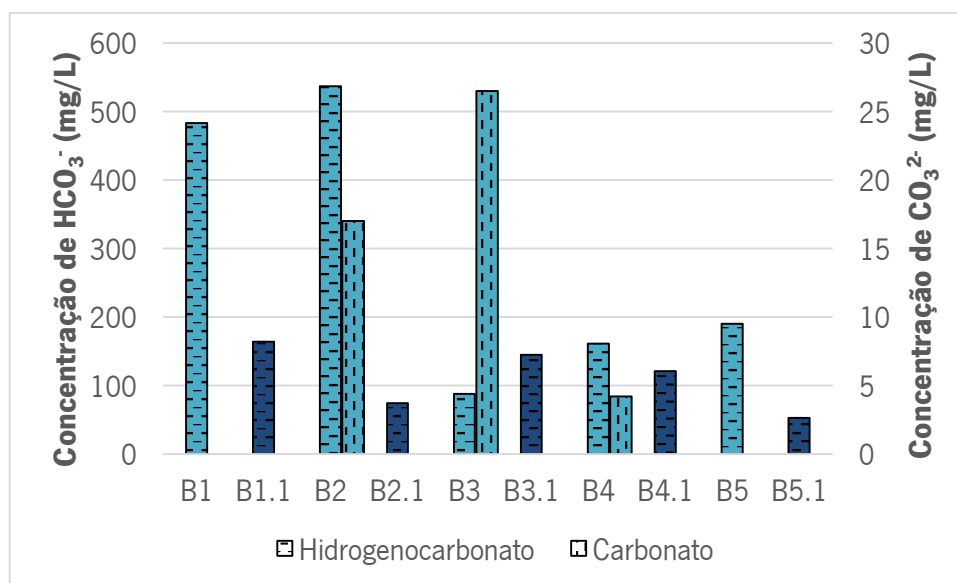


Figura IV.17. Distribuição dos teores de hidrogenocarbonato e carbonato nas águas em estudo.

Pela figura anterior destaca-se que, ao nível do hidrogenocarbonato, as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz apresentam um teor elevado em relação às restantes águas minerais. Por outro lado, a água não mineral de Alfaião é a que apresenta maior concentração de bicarbonato, no entanto não se verifica uma discrepância tão grande como nas águas minerais. Na ocorrência de Castro de Avelãs verifica-se que a água não mineral apresenta maior concentração de hidrogenocarbonato do que a água mineral. Salienta-se ainda que, as águas não minerais apresentam valores de hidrogenocarbonato mais semelhantes entre si, tal como as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz. Em relação ao carbonato verifica-se que só as águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha é que possuem teores nesta espécie química. A água mineral de Castro de Avelãs possui um teor bastante superior em carbonato do que as restantes águas.

A concentração de hidrogenocarbonato e carbonato dependem da diversidade geológica da crosta terrestre, uma vez que, nesta existem rochas ricas em carbono (calcários) e rochas muito empobrecidas neste elemento (granitos). Em ambiente geológicos predominantemente graníticos o teor em bicarbonato das águas naturais é evidentemente elevado (Lima, 2010).

Hidrogenossulfureto e sulfato

Segundo as condições de Eh e pH das águas em estudo verificou-se que o enxofre está presente, essencialmente sob duas espécies, o hidrogenossulfureto e o sulfato. Assim, nas águas em estudo estão materializados os dois estados extremos de oxidação do enxofre, uma vez que, o enxofre no hidrogenossulfureto está no estado mais reduzido (-2) e no sulfato está no seu estado mais oxidado (+6).

A Figura IV.18 ilustra a distribuição das concentrações de hidrogenossulfureto e sulfato nas águas em estudo.

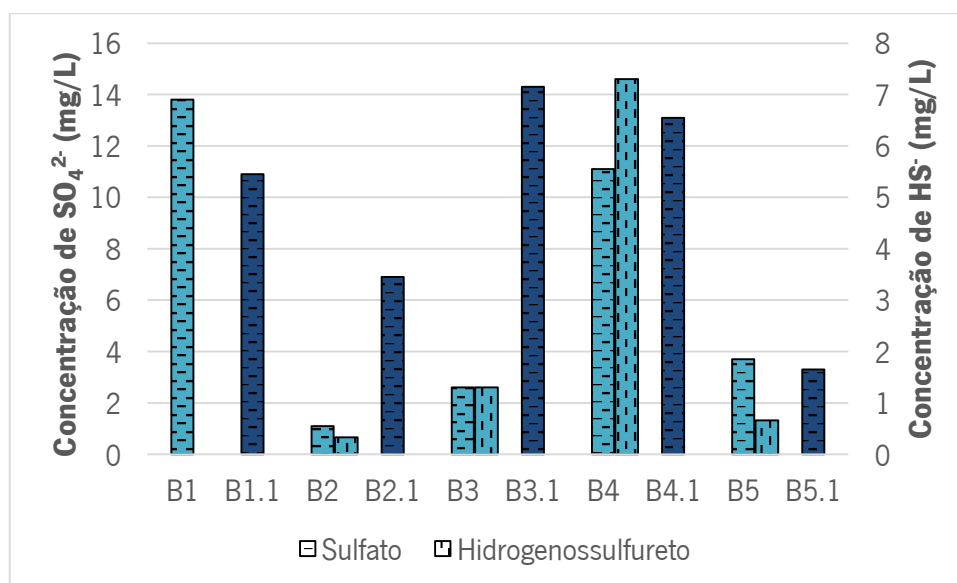


Figura IV.18. Distribuição dos teores de sulfato e hidrogenossulfureto nas águas em estudo.

Pela figura anterior observa-se que só as águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira é que possuem teores de hidrogenossulfureto, apresentando Terronha uma concentração significativamente mais elevada. Em relação ao sulfato verifica-se que as águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Angueira apresentam teores expressivamente mais baixos dos que as restantes águas minerais. Salienta-se ainda que, ao nível das águas não minerais, nas ocorrências de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha as concentrações são mais elevadas do que nas respetivas águas minerais. A água mineral de Alfaião e a água não mineral de Castro de Avelãs apresentam valores idênticos de sulfato.

Nas águas em estudo, os teores de sulfato são superiores aos de hidrogenossulfureto quando expressos em mg/L. No entanto, esta diferença acentuada fica esbatida quando se comparam as concentrações em mmol/L. Como se explicou anteriormente, a superioridade da espécie oxidada está relacionada com as condições de pH e Eh das águas (Figuras IV.10 e IV.11).

Silicato

Nas águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha, ao contrário da maioria das águas naturais, o silício surge sob a espécie iónica trihidrogenossilicato, comumente designado de ião silicato. Este surge em concentrações significativas, visto que o pH das águas favorece a dissociação do ácido silícico.

Os teores de silicato nas águas em estudo pode ser observado na Figura IV.19.

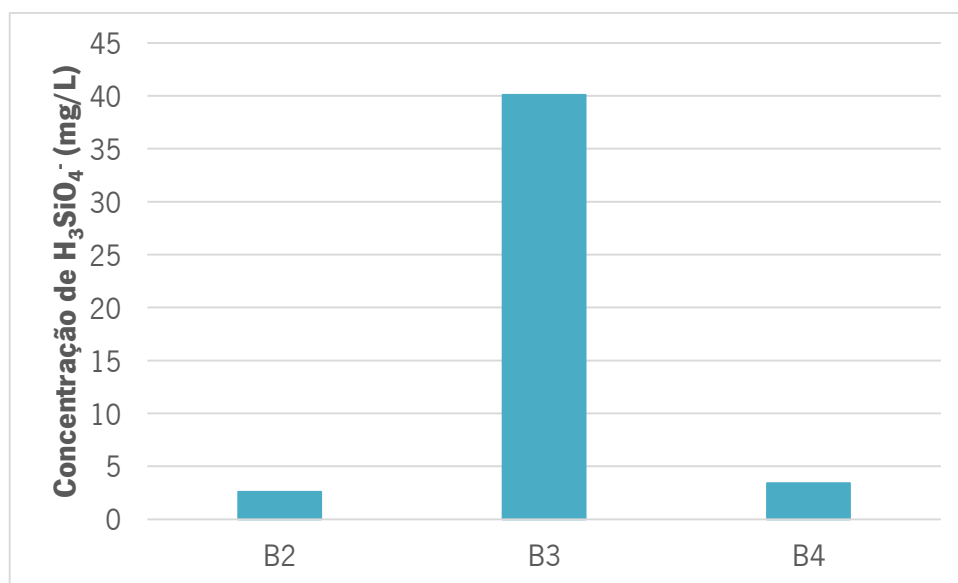


Figura IV.19. Distribuição dos teores de silicato nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior, constata-se que apenas as águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha é que apresentam teores em silicato. Para além disto, destaca-se a elevada concentração de silicato na água mineral de Castro de Avelãs. Em relação às restantes águas verifica-se que os teores são muito semelhantes.

Acresce ainda que, se considerarmos o silício total da água mineral de Castro de Avelãs verificamos que o silicato representa metade deste valor, sendo o restante sílica.

Nitrato e nitrito

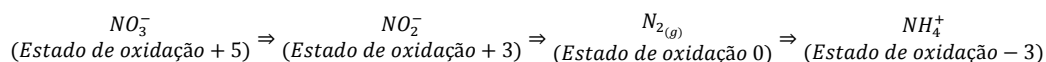
O azoto é o principal constituinte da atmosfera terrestre, representando cerca de 78% do seu volume. O comportamento geoquímico deste elemento em meios aquosos é fortemente influenciado pelo papel que desempenha na nutrição das plantas e animais (Hem, 1985).

Este elemento pode estar presente na atmosfera, na hidrosfera e na biosfera em diferentes estados de oxidação, desde N^3 até N^{5+} .

As rochas da crosta terrestre contêm cerca de $\frac{1}{4}$ do azoto total presente na crosta, atmosfera, hidrosfera e biosfera, pelo que o restante, aproximadamente $\frac{3}{4}$, está na atmosfera. As quantidades de azoto existentes na hidrosfera e biosfera são muito reduzidas, mesmo quando comparadas com as quantidades que podem existir no manto a profundidades inferiores a 16 km. No entanto, estas quantidades de azoto que podem existir no manto não estão bem determinadas, nem se conhece o significado que pode ter no ciclo bioquímico do azoto (Hem, 1985).

Os processos químicos e biológicos que transferem o azoto de e para a litosfera, atmosfera, hidrosfera e biosfera constituem o ciclo do azoto (Hem, 1985).

Como foi referido, o azoto pode estar presente na atmosfera, hidrosfera e biosfera em diferentes estados de oxidação, sendo que a sequência desde a espécie mais oxidada até à espécie mais reduzida pode ser descrita da seguinte forma:



Acresce referir que, entre as espécies NO_2^- e $N_{2(g)}$ podem existir outras espécies de azoto em estados de oxidação intermédios, como $NO_{(g)}$ e $N_2O_{(g)}$, em concentrações pouco significativas (Appelo e Postma, 2010).

Assim, os processos redox envolvidos são a fixação, nitrificação e desnitrificação, pelo que a maioria requer mediação microbiana.

A fixação é o processo no qual o azoto gás (N_2) é convertido em compostos azotados, como o NH_3 . Neste processo são necessárias grandes quantidades de energia para conseguir quebrar a forte ligação entre os dois átomos de azoto. A fixação biológica é efetuada por algas verdeazuladas, por organismos com capacidade de fotossíntese e/ou por algumas bactérias que usam a matéria orgânica como fonte de energia (Hem, 1985). Contudo, esta fixação é essencialmente realizada pelas bactérias presentes nas raízes de algumas plantas, como as leguminosas (Konhauser, 2007; Ehrlich, 1995). Para além da fixação biológica pode ainda ocorrer a fixação inorgânica, que ocorre naturalmente na atmosfera. Nesta a energia é fornecida pelas

descargas elétricas produzidas durante as trovoadas, no entanto este tipo de fixação produz pequenas quantidades de energia (Hem, 1985).

O processo de nitrificação consiste na oxidação de compostos azotados reduzidos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, originando nitrito e nitrato. Normalmente, o composto inorgânico utilizado como dador de eletrões é a amónia, isto é, o catião NH_4^+ . Este catião é oxidado a nitrito e nitrato pelas bactérias nitrificantes que utilizam o O_2 como aceitador de eletrões. Neste sentido, os microrganismos pertencentes aos géneros *Nitrosomonas*, *Nitrospira* e *Nitrosolobus* oxidam o amónio em nitrito. Por sua vez, os microrganismos dos géneros *Nitrobacter*, *Nitrospina* e *Nitrococcus* oxidam o nitrito em nitrato (Konhauser, 2007; Ehrlich, 1995).

Por fim, a desnitrificação consiste na redução do nitrato em azoto gasoso pelas bactérias. Este é um processo complexo que envolve a formação de compostos intermediários, como o nitrito. Assim, em resposta à oxidação de um dador de eletrões, como a matéria orgânica, a desnitrificação reduz as formas oxidadas de azoto. Em ambientes anaeróbios, os compostos azotados termodinamicamente mais favoráveis à aceitação de eletrões são o nitrato, o nitrito, o monóxido de azoto e o óxido nitroso (Konhauser, 2007; Ehrlich, 1995).

O ciclo do azoto, assim como, os principais processos descritos anteriormente podem ser observados na Figura IV.20.

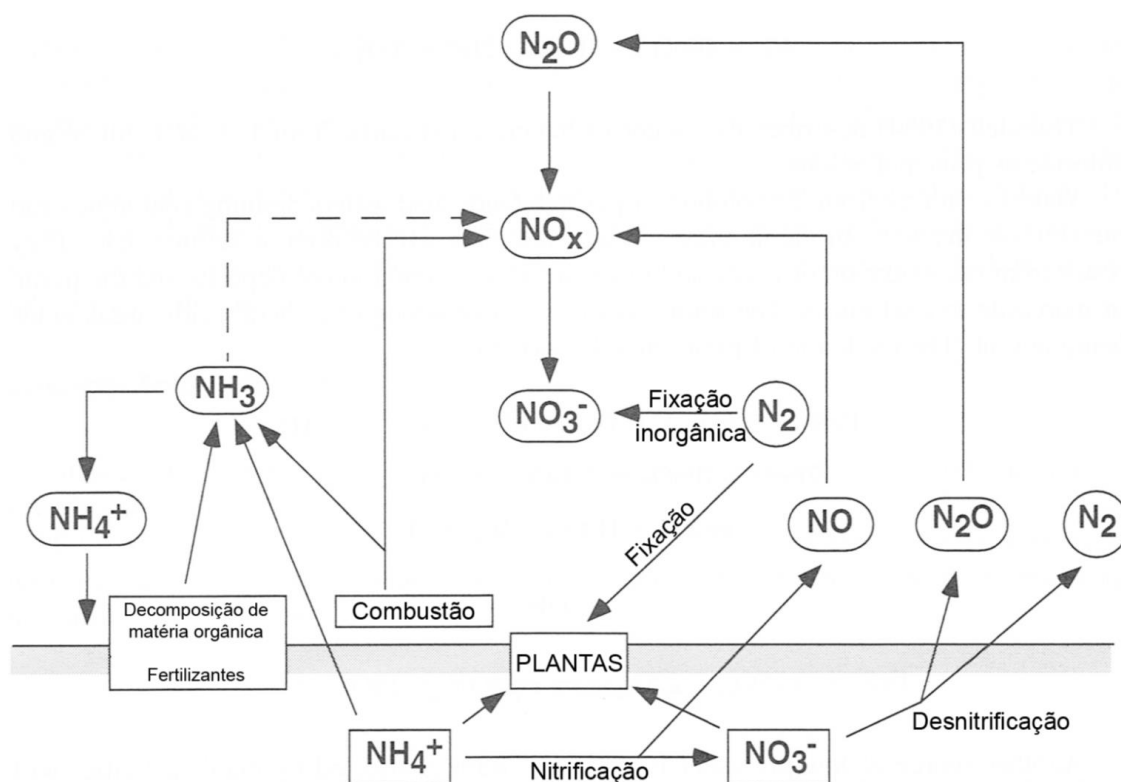


Figura IV.20. Representação esquemática do ciclo do azoto, em que estão ilustrados os processos redox enunciados anteriormente (fixação, nitrificação e desnitrificação). Adaptado de Berner e Berner (1987).

O azoto surge nas águas, essencialmente sob as espécies químicas nitrato, nitrito e amónio, assim como, em estados de oxidação intermédios sob a forma de matéria orgânica. Em algumas áreas contaminadas podem ocorrer outras espécies de azoto, como o ião cianeto. As diferenças nas propriedades químicas das variadas espécies de azoto são bastante significativas. Neste sentido, os iões amónio são fortemente adsorvidos nas superfícies dos minerais, enquanto as espécies aniónicas, como o nitrato, são facilmente transportadas para as águas (Hem, 1985).

A estabilidade das espécies de azoto é influenciada pelas condições redox e pH do meio, como se pode observar na Figura IV.21.

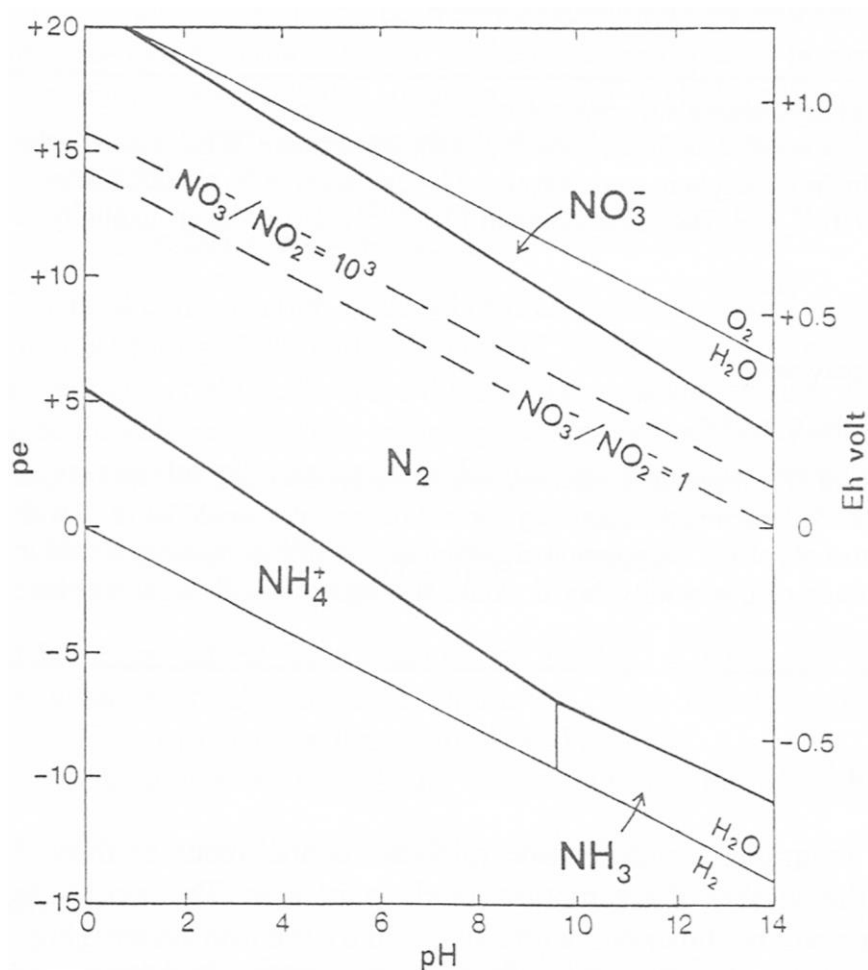


Figura IV.21. Domínios de estabilidade das espécies de azoto. Adaptado de Appelo e Postma (2010).

De acordo com a figura anterior denota-se que, o azoto gás (N_2) apresenta um grande campo de estabilidade, o nitrato apenas é estável próximo do limite superior de estabilidade da água e o amónio é, pela primeira vez, estável próximo do limite inferior de estabilidade da água (Appelo e Postma, 2010). Acresce ainda que, quando o pH é superior a 9,25, o amónio (NH_4^+) perde um protão e, portanto, converte-se em NH_3 (aq), pelo que o limite pe-pH entre N_2 e NH_3

muda para -1 (Appelo e Postma, 2010). Tal sucede na água mineral de Castro de Avelãs, uma vez que, apresenta um pH de 9,77.

A Figura IV.22 permite inferir algumas informações sobre as espécies de azoto que normalmente surgem nas águas naturais.

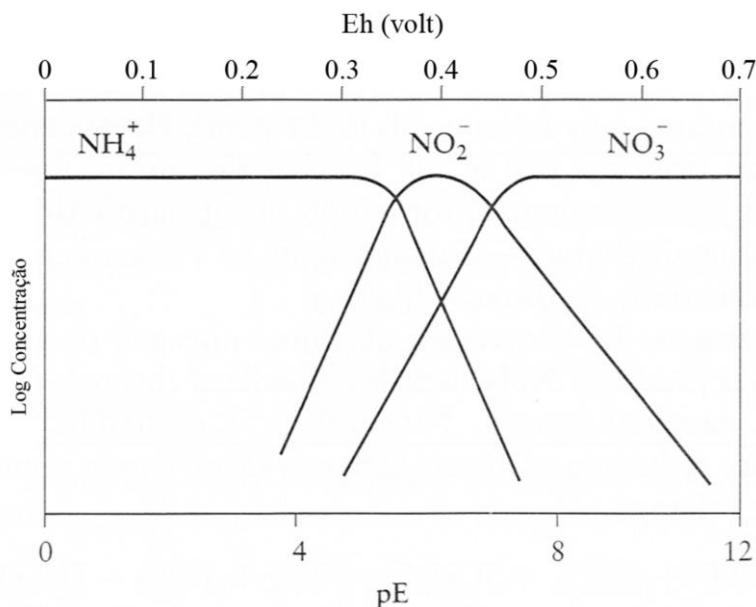


Figura IV.22. Concentrações relativas das espécies de azoto em solução, em função do potencial redox, para um pH=7. Adaptado de Bailey *et al.* (2002).

Pela figura anterior verifica-se que, numa solução com pH de 7 o nitrito pode atingir concentrações significativas numa gama muito restrita de Eh, em que o máximo é aproximadamente 400 mV. Por outro lado, em domínios de Eh mais vastos, o amónio e o nitrato atingem concentrações relativas importantes. Assim, o amónio é a espécie dominante em condições de Eh mais reduzidas, enquanto o nitrato domina em condições de maior oxidação.

Em termos de abundância nas rochas da crosta terrestre, o azoto ocupa a 33.^a posição com uma concentração média de 20 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). Os minerais tipicamente ricos em azoto são o niter e a nitratite, no entanto o amónio pode substituir o potássio na estrutura de alguns silicatos, como os feldspatos potássicos e as micas (Reimann e Caritat, 1998). Assim, a quantidade de azoto cedida pelos minerais para as águas subterrâneas é muito pequena, com a exceção de ambientes hidrogeológicos específicos.

No decurso do que foi referido anteriormente, facilmente se depreende que, por processos naturais as concentrações de espécies químicas de azoto nas águas subterrâneas são normalmente reduzidas, tal como se pode observar na Figura IV.1. Contudo, algumas águas podem apresentar teores elevados de nitratos que podem ultrapassar os 100 mg/L. Estas águas

estão quase sempre associadas a ambientes de forte pressão antrópica, resultando da contaminação dos solos e das águas pelas atividades domésticas, agrícolas e industriais.

Nas águas em estudo os teores de nitrito são inferiores a 0,01 mg/L e os de cianeto não foram determinados. Assim, para as águas em estudo apenas existem teores significativos de nitrato, como se pode observar na Figura IV.23.

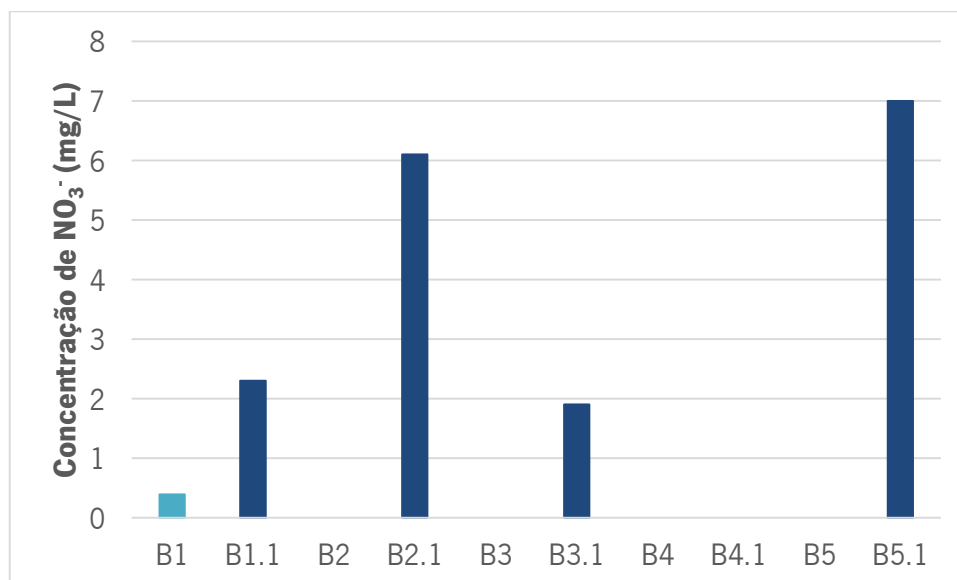


Figura IV.23. Distribuição dos teores de nitrato nas águas em estudo.

Pela figura anterior verifica-se que as concentrações de nitrato estão de acordo com o observado na Figura IV.1. Acresce ainda que, com a exceção da água não mineral de Terronha, as águas não minerais apresentam os teores mais elevados. A única água mineral que apresenta nitrato é Alfaião, mas com uma concentração muito reduzida. Neste caso é provável que os teores de nitrato não estejam associados a fenómenos de contaminação antropogénica.

Assim, nas águas em estudo considera-se que as espécies de azoto presentes nas águas resultam de processos naturais, como a interação água-rocha. A abundância relativa destas espécies químicas são determinadas pelas condições de Eh-pH.

Lítio

Na Tabela Periódica o lítio é o elemento sólido mais leve, possuindo uma massa atômica relativa de 6,94.

Este elemento ocupa a 32.^a posição em termos de abundância na crosta terrestre (Krauskopf e Bird, 1995). Os minerais tipicamente ricos em lítio são a espodumena, a lepidolite, a petalite, a ambligonite, a montebrasite e a eucryptite (Reimann e Caritat, 1998). No entanto, o lítio também pode substituir o magnésio em minerais como as piroxenas, anfíbulas e biotites. Na intersubstituição de lítio por magnésio verifica-se que esta é tanto mais pronunciada quanto maior for a temperatura (Hounslow, 1995). Deste modo, a relação Li/Mg tem sido utilizada como geotermómetro químico.

De acordo com a Figura IV.1 constata-se que, normalmente o lítio ocorre nas águas subterrâneas em concentrações muito baixas. Contudo, algumas águas minerais naturais podem atingir concentrações significativas, como é exemplo algumas das águas termais do Yellowstone National Park nos Estados Unidos da América (Hem, 1985).

Nas águas naturais o lítio ocorre, normalmente em concentrações entre 0,07 mg/L e 0,6 mg/L (Figura IV.1).

As águas minerais de Alfaião, Santa Cruz e Angueira e as águas de Terronha (mineral e não mineral) apresentam teores significativos de lítio, incluindo-se na componente maioritária. As restantes apresentam concentrações características da componente vestigiária, variando entre 4,8 e 19,8 µg/L. Assim, ao nível da componente maioritária, a Figura IV.24 ilustra os teores de lítio das águas em estudo.

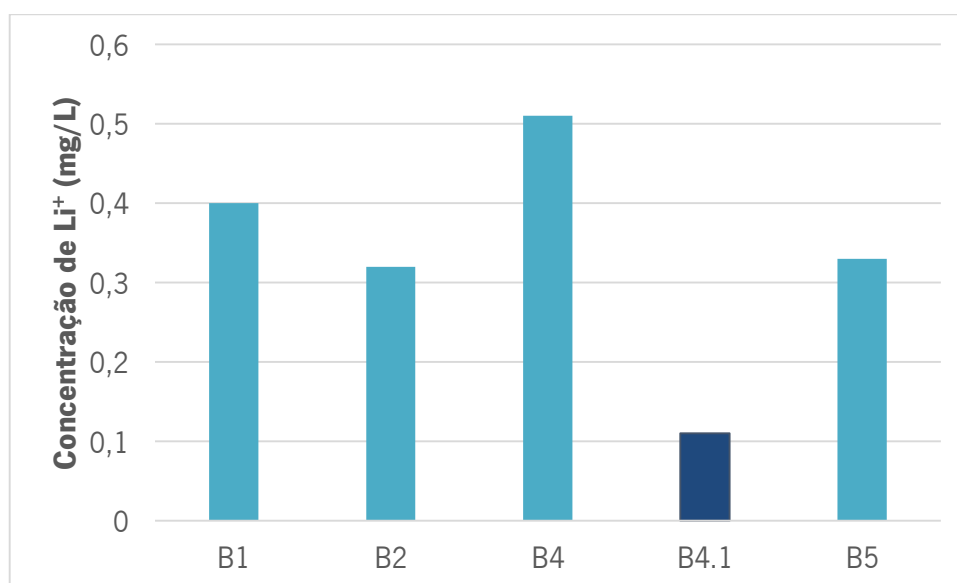


Figura IV.24. Distribuição dos teores de lítio nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior denota-se que as águas minerais apresentam teores de lítio mais elevados, sendo a água mineral de Terronha a que possui maior concentração. Para além disto, as águas minerais de Santa Cruz e Angueira tem valores de lítio muito semelhantes, aproximadamente 0,3 mg/L.

A comparação da concentração de lítio nas águas em estudo (Quadro IV.2) com diversos tipos de água e substratos geológicos permite inferir o enriquecimento ou empobrecimento deste catião. No Quadro IV.5. pode-se observar a concentração de lítio na precipitação, águas subterrâneas, granitos e xistos.

Quadro IV.5. Concentração do ião Li^+ em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores de precipitação, água do mar, águas subterrâneas, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998).

	Precipitação	Águas Subterrâneas	Água do Mar	Granitos	Xistos
Li^+	<0,0001 mg/L	0,0362 mg/L	0,18 mg/L	30 mg/Kg	60 mg/Kg

Assim constata-se que as águas em estudo encontram-se enriquecidas em lítio em relação à precipitação e às águas subterrâneas. O mesmo sucede quando se compara com a água do mar, com exceção da água não mineral de Terronha. Em relação aos substratos geológicos, granitos e xistos, verifica-se que as águas se encontram muito empobrecidas em lítio.

Sódio

O sódio é no grupo dos metais alcalinos da Tabela Periódica o elemento mais abundante. Neste grupo todos os elementos ocorrem no estado de oxidação +1 e não participam em processos redox (Hem, 1985).

Este elemento ocupa a 6.^a posição entre os elementos que constituem as rochas terrestres (Krauskopf e Bird, 1995). Nas rochas ígneas o sódio é ligeiramente mais abundante do que o potássio, no entanto em sedimentos o sódio é muito menos abundante (Hem, 1985). Deste modo, também nos granitos a abundância dos elementos não segue completamente a hierarquia relativa à crosta terrestre (Lima, 2010). As quantidades de sódio presentes nos sedimentos de evaporitos e em solução no oceano constituem uma importante parte da quantidade total deste elemento (Hem, 1985).

Os minerais tipicamente ricos em sódio são a albite, halite, criolite e a soda. Acresce ainda que, o sódio participa na composição de outras plagioclases além da albite e também em outros silicatos, como as micas, anfíbulas e piroxenas (Reimann e Caritat, 1998). Este elemento pode ainda ser adsorvido à superfície dos minerais, principalmente os de elevada capacidade de troca catiónica, como as argilas (Hem, 1985).

O sódio em solução tende a manter o seu estado, não existindo nenhuma reação de precipitação relevante que consiga manter a concentração baixa de sódio nas águas, do mesmo modo, que a precipitação de carbonato controla as concentrações de cálcio. Assim, a concentração de sódio nas águas naturais apresenta um espectro muito amplo devido às elevadas concentrações deste elemento que podem ser atingidas antes de se formar qualquer precipitado. Neste sentido, as águas naturais podem apresentar, na chuva e em águas superficiais de áreas extremamente pluviosas, teores inferiores a 1 mg/L até, em salmouras associadas a depósitos evaporíticos, concentrações superiores a 100 000 mg/L (Hem, 1985). Na Figura IV.1 pode-se observar o descrito anteriormente, isto é, que o sódio possui uma ampla distribuição nas águas, variando entre cerca de 1 mg/L até mais de 100 mg/L.

Salienta-se ainda que em águas superficiais e subterrâneas, as atividades antrópicas podem ter uma influência significativa nas concentrações de sódio (Hem, 1985).

A distribuição dos teores de sódio podem ser observados na Figura IV.25.

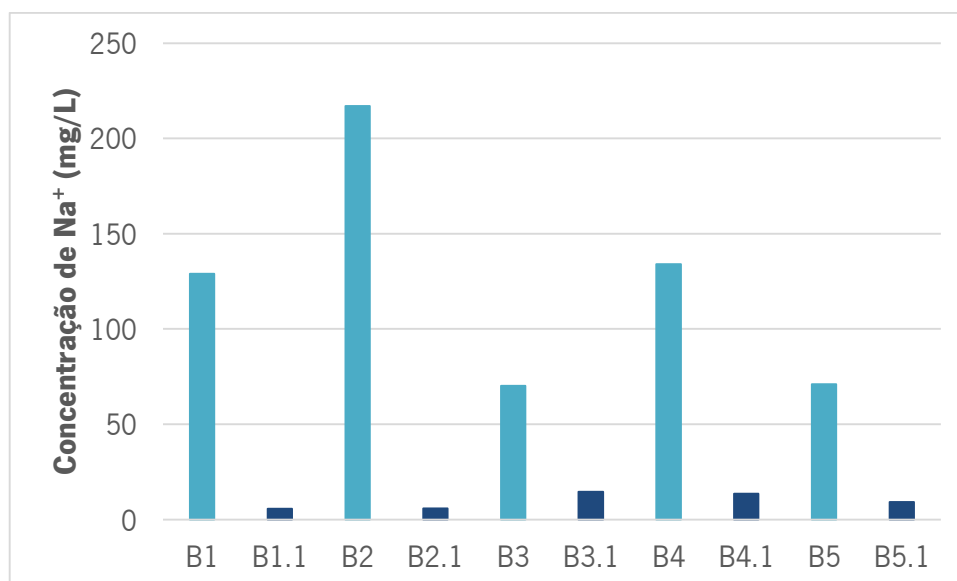


Figura IV.25. Distribuição dos teores de sódio nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior verifica-se que as águas minerais apresentam concentrações muito mais elevadas do que as águas não minerais. Nas águas minerais, a água de Santa Cruz é a que possui teores mais elevados e nas não minerais é a água de Castro de Avelãs. Os valores de sódio, nas águas não minerais, são bastante semelhantes. Deste modo, podem-se formar dois grupos. O sódio é de aproximadamente 6 mg/L no grupo constituído por Alfaião e Santa Cruz e de 10 mg/L no grupo formado por Castro de Avelãs, Terronha e Angueira. Acresce ainda que, nas águas minerais, as águas de Alfaião e Terronha, tal como as águas de Castro de Avelãs e Angueira apresentam valores idênticos.

No Quadro IV.6 pode-se observar a comparação das águas em estudo com granitos, xistos e diversos tipos de águas.

Quadro IV.6. Concentração do ião Na⁺ em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).

	Precipitação	Águas Subterrâneas	Água do Mar	Granitos	Xistos
Na⁺	<0,1 mg/L	6,42 mg/Kg	10 800 mg/L	25 000 mg/Kg	13 000 mg/Kg

Pela observação do quadro anterior verifica-se que as águas em estudo encontram-se empobrecidas em sódio quando comparados com a água do mar, granitos e xistos. Por outro lado, à exceção das águas não minerais de Alfaião e Santa Cruz, as águas em estudo estão enriquecidas em relação às águas subterrâneas. Em relação à precipitação constata-se que todas as águas em estudo estão enriquecidas em sódio.

Potássio

O potássio, tal como o sódio, é um elemento do grupo dos metais alcalinos. Estes dois elementos nos sistemas naturais apresentam, em relação ao comportamento geoquímico, diferenças assinaláveis. Neste sentido, o sódio após se libertar da estrutura dos minerais da classe dos silicatos tende a permanecer em solução, enquanto o potássio apresenta maior dificuldade em se libertar destes minerais e possui uma forte tendência para ser reincorporado nos produtos de neoformação, principalmente em alguns minerais argilosos. Por este motivo, se verifica na maioria das águas naturais que a concentração de potássio é inferior à de sódio, como se pode observar na Figura IV.1. Acresce ainda referir que, apesar do potássio ser um elemento abundante e os seus sais serem altamente solúveis, raramente este elemento ocorre em concentrações elevadas nas águas naturais (Hem, 1985).

Na crosta terrestre o potássio é o sétimo elemento mais abundante e apresenta uma concentração ligeiramente inferior à do sódio. Deste modo, o potássio possui na crosta terrestre uma concentração de 25 900 ppm e o sódio 28 300 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). Contudo, sucede o oposto nas rochas graníticas, pelo que o potássio atinge concentrações muito mais elevadas, da ordem dos 45 100 ppm e o sódio concentrações de 24 600 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). Os minerais tipicamente ricos em potássio são a silvite, carnalite e kainite, podendo também ocorrer em feldspatos potássicos (Reimann e Caritat, 1998). Os feldspatos potássicos juntamente com as micas concentram quase a totalidade do potássio existente nos granitos, rocha em que os feldspatos potássicos são minerais essenciais.

O potássio é fundamental no desenvolvimento vegetal, condicionando assim, o seu comportamento hidroquímico. Deste modo, o potássio que é assimilado pelas plantas através das soluções do solo poderá ser remobilizado, quando as plantas atingem a maturação e entram em processo de decomposição. Assim, nas águas naturais os teores deste elemento podem estar dependentes da fase de desenvolvimento vegetal e, conseqüentemente apresentar um efeito sazonal (Hem, 1985).

Nas águas naturais, as concentrações de potássio variam entre 0,5 e 10 mg/L, como se pode observar na Figura IV.1. A distribuição dos teores de potássio das águas em estudo está ilustrada na Figura IV.26.

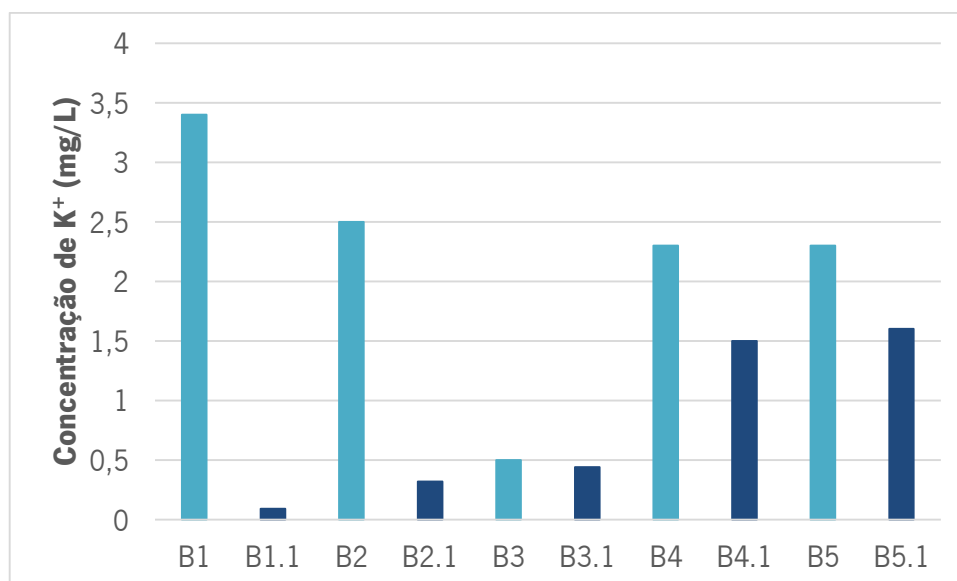


Figura IV.26. Distribuição dos teores de potássio nas águas em estudo.

Pela observação da figura anterior denota-se que as águas não minerais de Alfaião, Santa Cruz e Castro de Avelãs não seguem a maioria das águas naturais, uma vez que, apresentam teores inferiores a 0,5 mg/L. Neste sentido, a água não mineral de Alfaião apresenta um teor de potássio negligenciável, visto que é inferior a 0,1 mg/L. Salienta-se ainda que, as águas minerais de Terronha e Angueira apresentam a mesma concentração de potássio. Assim, nas águas minerais, as águas de Santa Cruz, Terronha e Angueira possuem teores de potássio semelhantes. Tal também sucede nas águas não minerais de Alfaião, Santa Cruz e Castro de Avelãs. Neste sentido, nas águas não minerais em estudo é possível observar dois grupos.

As concentrações relativas de potássio e do sódio são controladas pela temperatura, por este motivo se utiliza a razão Na/K como geotermómetro químico. Este assunto será retomado quando se abordar a temperatura do reservatório.

No Quadro IV.7 pode-se observar a concentração de potássio em diferentes tipos de águas e substratos geológicos.

Quadro IV.7. Concentração do ião K⁺ em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).

	Precipitação	Águas Subterrâneas	Água do Mar	Granitos	Xistos
K⁺	0,05 mg/L	1,38 mg/Kg	399 mg/L	33 000 mg/Kg	27 000 mg/Kg

A comparação do quadro anterior com o Quadro IV.2 permite inferir que as águas em estudo estão bastante empobrecidas em potássio em relação à água do mar, aos granitos e aos

xistos. As águas minerais de Alfaião e Santa Cruz, assim como, as águas de Terronha e Angueira encontram-se enriquecidas em potássio, quando comparadas com as águas subterrâneas. Acresce ainda que, todas as águas em estudo encontram-se enriquecidas em potássio relativamente à precipitação.

Magnésio

O magnésio pertence ao grupo dos metais alcalinoterrosos da Tabela Periódica e na química da água apenas possui em estado de oxidação relevante, Mg^{2+} (Hem, 1985).

Este elemento em conjunto com o cálcio contribui para a dureza da água, contudo o comportamento geoquímico destes elementos é substancialmente diferente. Deste modo, os iões magnésio são mais pequenos do que os iões cálcio, podendo ser acomodados no espaço central criado pela coordenação octaédrica de seis moléculas de água. Este efeito de hidratação é muito maior para o magnésio do que para iões maiores, como o cálcio e o sódio. Salienta-se ainda que, esta aptidão para a hidratação parece correlacionar-se com a tendência deste catião em precipitar compostos cristalinos contendo água ou hidroxilo (Hem, 1985).

Ao nível da abundância nas rochas que constituem a crosta terrestre, o magnésio ocupa a 8.^a posição com uma concentração de 20 900 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). Nas rochas graníticas este elemento ocupa a mesma posição hierárquica, no entanto a sua concentração é expressivamente mais baixa, cerca de 2400 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). Esta diferença pronunciada nas concentrações de magnésio resulta do facto de este elemento fazer parte da composição dos minerais ferromagnesianos, os quais não são minerais essenciais dos granitos. Assim, nas rochas ígneas, o magnésio é tipicamente o maior constituinte dos minerais ferromagnesianos (Hem, 1985). Nos granitos, as biotites são os minerais ferromagnesianos mais frequentes, pelo que preferencialmente o magnésio se concentra nestes.

Os óxidos e hidróxidos, os silicatos, os carbonatos, os sulfatos, os fosfatos e arsenatos são algumas das classes químicas que apresentam minerais tipicamente ricos em magnésio. Neste sentido, alguns exemplos dos óxidos e hidróxidos são a periclase e a espinela, dos silicatos a forsterite, o piropo, a enstatite e a tremolite, dos carbonatos a magnesite e a dolomite, dos sulfatos a kieserite, dos fosfatos a farringtonite e dos arsenatos a hornesite (Reimann e Caritat, 1998).

Este catião surge nas águas naturais com uma concentração que varia sensivelmente entre 1 e 100 mg/L (Figura IV.1). A concentração mediana de magnésio nas águas naturais é de 10 mg/L, sendo que para este valor concorrem águas provenientes de diferentes ambientes hidrogeológicos, como os meios carbonatados ricos em dolomite. Na Figura IV.27 pode-se observar as concentrações de magnésio nas diferentes águas em estudo.

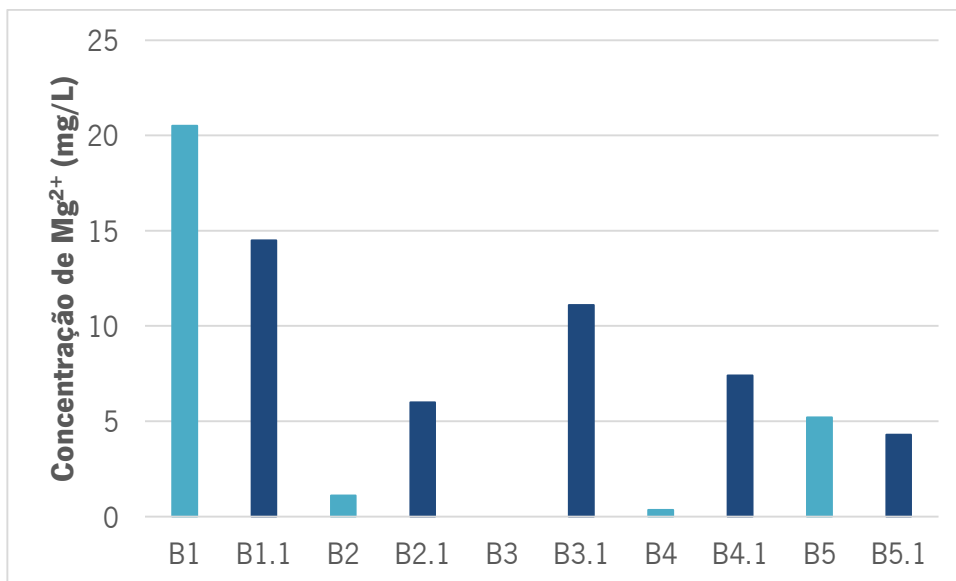


Figura IV.27. Distribuição dos teores de magnésio nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior, as águas de Alfaião (água mineral e não mineral) são as que possuem maiores teores de magnésio. Acresce ainda que, à exceção das águas de Angueira, não existe grande similitude entre as águas minerais em estudo e as respetivas águas não minerais. Nas águas de Alfaião e Angueira, os teores de magnésio são mais elevados nas águas minerais, enquanto nas restantes águas se verifica que este ião tem concentração maior nas águas não minerais.

Os teores muito baixos de magnésio são característicos de fluidos geotérmicos de elevada temperatura devido à incorporação deste ião em minerais secundários, como a montmorilonite, a illite e, principalmente a clorite (Nicholson, 1993). Por outro lado, as concentrações elevadas de magnésio indiciam reações subsuperficiais ou diluição com águas pouco profundas ricas neste catião (Nicholson, 1993). Assim, a maioria das águas em estudo, apresenta teores elevados de magnésio. As águas minerais de Santa Cruz e Terronha possuem concentrações muito baixas neste ião, pelo que sugerem que são fluidos relativamente quentes, bastante profundos e com um baixo grau de mistura com as águas mais superficiais.

No Quadro IV.8 constata-se que, em comparação com a água do mar, os granitos e os xistos, as águas em estudo estão empobrecidas em magnésio. Em relação às águas subterrâneas, apenas as águas de Alfaião e a água não mineral de Castro de Avelãs é que se encontram enriquecidas em magnésio. Para além disto, verifica-se que as águas em estudo, à exceção da água mineral de Castro de Avelas, estão enriquecidas relativamente à precipitação neste catião.

Quadro IV.8. Concentração do íon Mg^{2+} em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).

	Precipitação	Águas Subterrâneas	Água do Mar	Granitos	Xistos
Mg^{2+}	0,02 mg/L	8,51 mg/Kg	1290 mg/L	5000 mg/Kg	16 000 mg/Kg

Cálcio

O cálcio é o mais abundante do grupo dos metais alcalinoterrosos da Tabela Periódica e o maior constituinte de muitos minerais. Para além disto, é um elemento essencial para as plantas e animais. Este elemento tem apenas um estado de oxidação, Ca^{2+} (Hem, 1985).

Na maioria das águas naturais, o cálcio constitui um dos maiores componentes. O comportamento deste catião nos sistemas aquosos naturais é normalmente controlado pela disponibilidade dos sólidos mais solúveis com teor em cálcio, pelas fases líquidas e gasosas em equilíbrio que envolvem espécies de dióxido de carbono, pela disponibilidade de enxofre sob a forma de sulfato e, ainda pode participar em equilíbrios de troca catiónica com aluminossilicatos e outras superfícies minerais (Hem, 1985).

Em termos de abundância nas rochas da crosta terrestre, o cálcio ocupa a 5.^a posição com uma concentração média de 36 300 ppm. Por outro lado, nos granitos este elemento ocupa a 7.^a posição entre os elementos mais abundantes, com uma concentração média de 9900 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). O cálcio é o constituinte essencial de muitos minerais das rochas ígneas, nomeadamente as piroxenas, anfíbolas e as plagioclases. Este catião também faz parte da composição de outros silicatos produzidos durante o metamorfismo (Hem, 1985). Contudo, é nas rochas sedimentares que o cálcio se concentra, maioritariamente sob a forma de carbonatos como a calcite e a dolomite. Nas rochas sedimentares são também muito comuns os sulfatos de cálcio, como o gesso e a anidrite (Hem, 1985). A fluorite apesar de ocorrer mais raramente é um mineral rico em cálcio, podendo estar presente quer nas rochas sedimentares, assim como, nas rochas ígneas, como o granito.

Nas águas, as concentrações de cálcio são fundamentalmente controladas pelos minerais de solubilidade retrógrada, como a calcite e anidrite, podendo também, de um modo menos pronunciado, pelos aluminossilicatos cálcicos, como as plagioclases. Neste sentido, a concentração de cálcio nas águas subterrâneas é também condicionada pelos fatores de solubilidade destes minerais, dos quais se destaca a pressão parcial de CO_2 . Nas águas termais a perda deste gás (CO_2) é facilitada, conduzindo frequentemente à precipitação de calcite e, conseqüentemente, à remoção de cálcio em solução (Nicholson, 1993).

Um outro processo que também condiciona a concentração de cálcio nas águas subterrâneas é a troca catiónica, uma vez que, altera as proporções relativas de cálcio em relação a outros catiões em solução. Um dos catiões mais frequentemente envolvido neste processo é o sódio. Esta troca catiónica que se verifica entre o cálcio em solução e o sódio ocorre devido ao

facto do cálcio possuir maior valência e um menor raio hidratado, por este motivo o cálcio é mais fortemente adsorvido do que o sódio (Hounslow, 1995). Assim, a troca catiónica resulta na diminuição da concentração de cálcio nas águas e, conseqüentemente, contribui para a diminuição da sua dureza. Deste modo, este processo é designado por abrandamento natural.

Como se referiu anteriormente, o cálcio está amplamente distribuído pelos diversos tipos de rochas e, por isso, está normalmente presente em todas as águas subterrâneas, com concentrações muito variáveis. Neste sentido, em águas provenientes de terrenos carbonatos, como os calcários, o cálcio pode atingir concentrações superiores a 100 mg/L, enquanto em aquíferos graníticos pouco profundos as concentrações podem ser inferiores a 0,7 mg/L (Macedo e Lima, 2007). Pela Figura IV.1 observa-se que o cálcio varia aproximadamente entre 1 e 100 mg/L, sendo o valor mediano deste catião nas águas naturais de cerca de 50 mg/L. Na Figura IV.28 ilustra-se a concentração de cálcio nas águas em estudo.

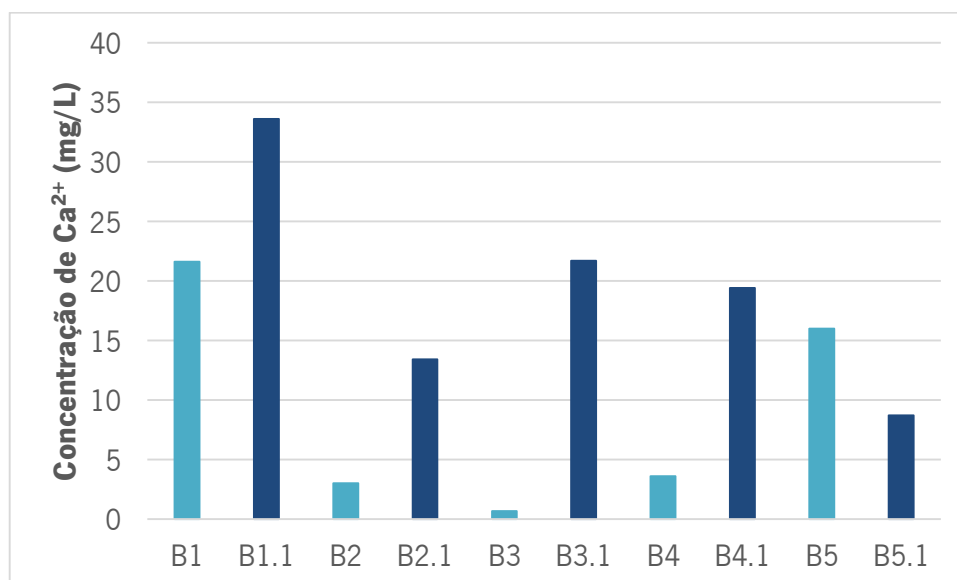


Figura IV.28. Distribuição dos teores de cálcio nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior denota-se que, com a exceção das águas de Angueira, as águas não minerais apresentam teores mais elevados do que as respetivas águas minerais. Para além disto, constata-se que não existe similitude entre as águas minerais e as respetivas águas não minerais. A água mineral de Alfaião e a água não mineral de Castro de Avelãs apresentam teores de cálcio muito semelhantes, cerca de 22 mg/L. Tal também se verifica entre as águas minerais de Santa Cruz e Terronha, que apresentam concentrações de aproximadamente 3 mg/L.

A concentração de cálcio nas águas em estudo pode ser observada no Quadro IV.2 e, por sua vez, a concentração deste catião em diversos tipos de águas e, ainda, em granitos e xistos pode ser observada no Quadro IV.9

Quadro IV.9. Concentração do ião Ca^{2+} em diversos tipos de águas e substratos geológicos. Os valores da precipitação, água do mar, granitos e xistos foram extraídos de Reimann e Caritat (1998). Por sua vez, os valores das águas subterrâneas foram retirados de Fernandes (2001).

	Precipitação	Águas Subterrâneas	Água do Mar	Granitos	Xistos
Ca^{2+}	0,05 mg/L	14, 58 mg/Kg	412 mg/L	9000 mg/Kg	22 000 mg/Kg

Pela observação do quadro anterior, verifica-se que as águas em estudo mostram um empobrecimento significativo em cálcio em relação à água do mar, aos granitos e aos xistos. As águas de Alfaião, a água mineral de Angueira e as águas não minerais de Castro de Avelãs e Terronha encontram-se enriquecidas, quando comparadas com as águas subterrâneas. Acresce ainda que, em relação à precipitação, as águas em estudo estão enriquecidas neste catião.

Nos fluidos geotérmicos de alta temperatura, as concentrações de cálcio são baixas, normalmente inferiores a 50 mg/L (Nicholson, 1993). Assim, os baixos teores das águas em estudo sugerem que se tratam de fluidos de temperatura relativamente elevada. Tal sucede, porque a dissolução de calcite é diretamente proporcional à pressão parcial de CO_2 e inversamente proporcional à temperatura. Neste sentido, as características físico-químicas das águas em estudo não são favoráveis à solubilização desta espécie mineral. Como se verá oportunamente, quando se abordar os índices de saturação, apenas a água mineral de Santa Cruz tem tendência para precipitar calcite, uma vez que, se encontra sobressaturada em relação a esta espécie mineral.

Amónio

O amónio é, como se referiu anteriormente a propósito do nitrato e nitrito, uma das espécies de azoto presentes nas águas em estudo. Segundo Custodio e Llamas (1983), o amónio surge, normalmente, nas águas com concentrações entre 0,0001 e 0,1 mg/L. Tal sucede devido à forte tendência do amónio ficar adsorvido à superfície das partículas minerais e às condições oxidantes da maioria das águas subterrâneas, determinando a prevalência da espécie mais oxidada, o nitrato.

Na Figura IV.29 ilustra-se a distribuição dos teores de amónio nas águas em estudo.

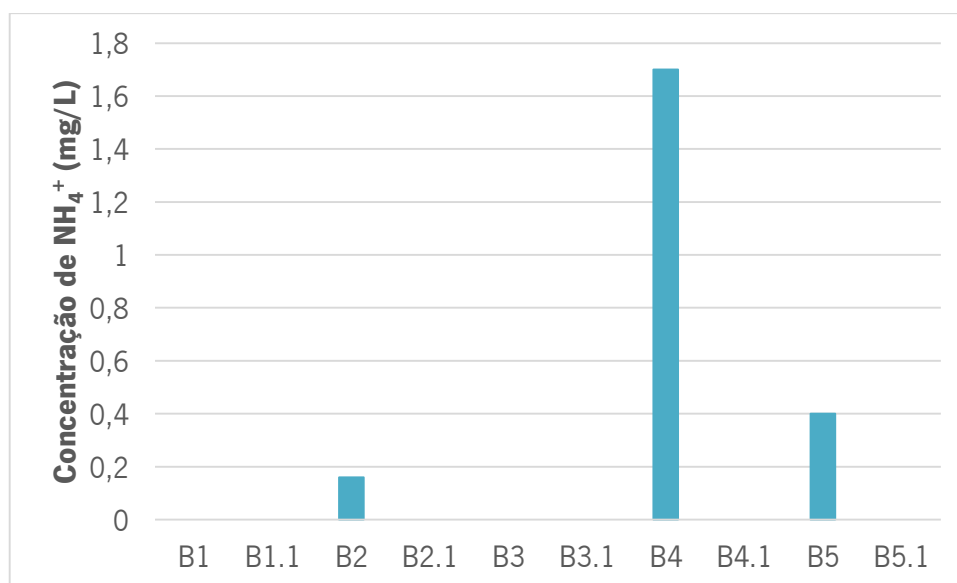


Figura IV.29. Distribuição dos teores de amónio nas águas em estudo.

Pela observação da figura anterior constata-se que apenas as águas minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira apresentam teores significativos de amónio, uma vez que, as restantes águas tem concentrações inferiores a 0,06 mg/L. Salienta-se ainda que, a água mineral de Terronha possui o teor mais elevado, enquanto Santa Cruz exhibe a concentração menor.

Como se referiu anteriormente, a presença de amónio e nitratos nas águas subterrâneas constitui normalmente um indicador de poluição (Hem, 1985). No entanto, concentrações elevadas de amónio podem não estar relacionadas com contaminação, mas sim com fluidos geotérmicos, em que este catião pode atingir concentrações de várias centenas de mg/L (Nicholson, 1993; Hem, 1985). Nestes casos a proveniência de elevados teores de amónio nas águas naturais pode estar associada ao processo de interação água-rocha, visto que pode substituir o potássio em minerais como os feldspatos potássicos. Para além disto, o amónio pode também participar em processos de troca iónica nos minerais argilosos (Reimann e Caritat, 1998).

Relações entre os constituintes da componente maioritária

A comparação entre os diferentes aniões e catiões abordados anteriormente é bastante importante, uma vez que, pode indicar alguns dos processos associados à mineralização das águas em estudo. Tal é possível porque esta comparação permite realçar o comportamento destes constituintes, permitindo inferir a presença de alguns processos, como contaminação.

Antes de iniciar este estudo, é importante referir que nos iões em que a concentração é inferior ao limite de deteção, considerou-se metade desse valor. Tal, sucedeu nos iões de fluoreto, cloreto e magnésio.

A comparação dos teores de fluoreto com os teores de sódio permite distinguir claramente as águas minerais das águas não minerais. Assim, as águas não minerais possuem concentrações baixas de fluoreto e sódio, enquanto as águas minerais têm baixos teores de fluoreto e elevada concentração de sódio. Para além disto, constata-se que as águas minerais de Terronha e Angueira diferenciam-se das restantes águas minerais, constituindo isto um facto interessante, uma vez que, estas se encontram localizadas próximas uma da outra e afastadas das restantes águas minerais. Esta similitude observou-se anteriormente quando se abordou as concentrações de lítio, magnésio e amónio em que as diferenças são inferiores a 5 mg/L e também de potássio em que os teores são exatamente iguais nestas águas minerais. Acresce ainda que, as águas de Castro de Avelãs (mineral e não mineral) apresentam maior similitude entre elas do que as restantes águas em estudo. Na Figura IV.30 pode-se observar a relação entre as concentrações de fluoreto e sódio, assim como, o descrito anteriormente.

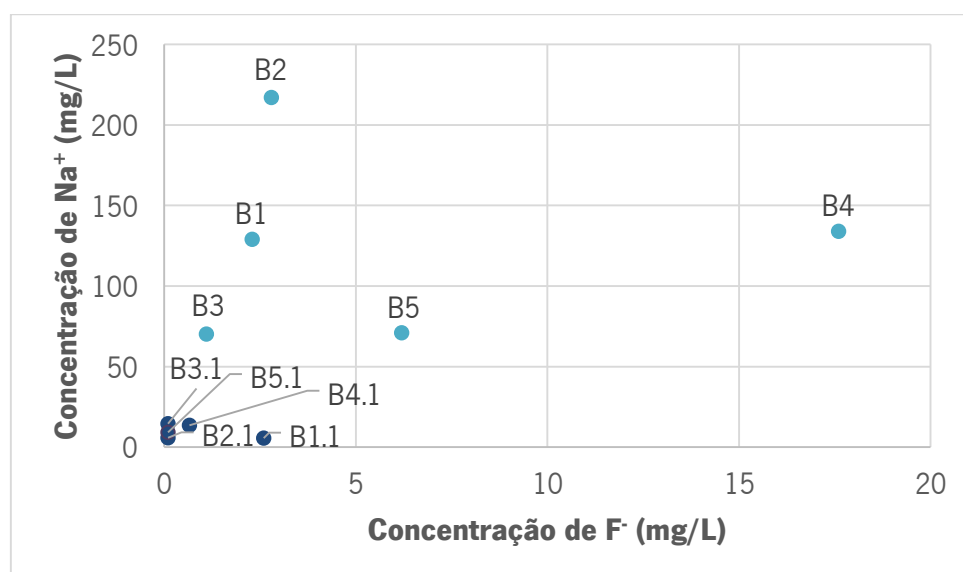


Figura IV.30. Diagrama de dispersão dos teores de sódio em função dos teores de fluoreto.

O gráfico concentração de magnésio versus concentração de cálcio (Figura IV.31) ilustra a relação estreita que existe entre estas espécies iónicas nas águas não minerais. Tal, sugere que nas águas não minerais existe alguma relação ao nível da dureza, uma vez que, estes constituintes são os elementos essenciais na determinação deste parâmetro. A água mineral e não mineral de Alfaião demonstram neste gráfico a sua similitude, observada anteriormente quando se analisou a distribuição da concentração de fluoreto, sulfato, nitrato e potássio, em que as diferenças são inferiores a 5 mg/L. Em relação às águas minerais, com a exceção de Alfaião, também existe uma relação bastante pronunciada entre as concentrações de magnésio e cálcio. Salienta-se ainda que, adicionando uma linha de tendência às águas não minerais e outra às minerais, excluindo Alfaião verifica-se que a relação entre magnésio e cálcio e, conseqüentemente, da dureza é maior nas águas minerais.

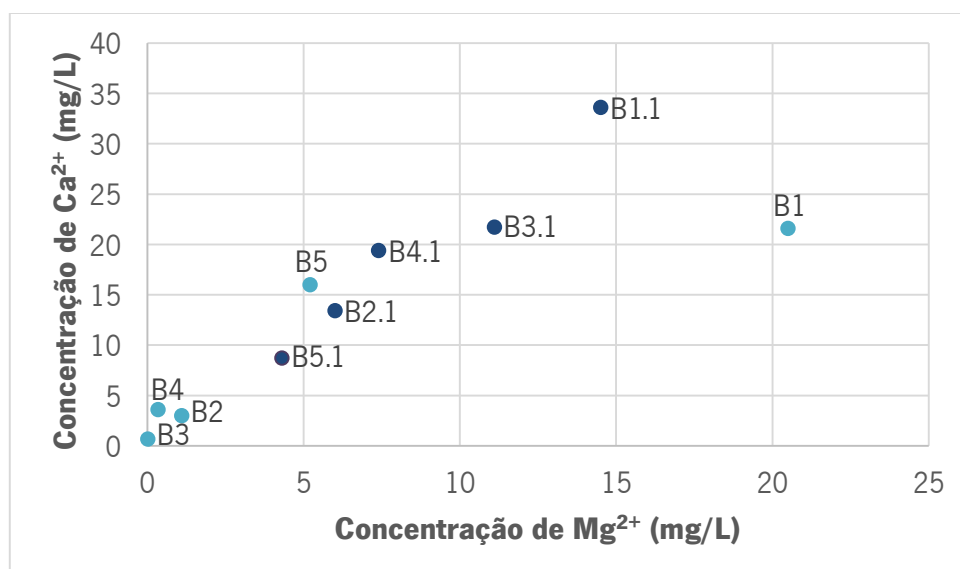


Figura IV.31. Diagrama de dispersão dos teores de cálcio em função dos teores de magnésio.

Na Figura IV.32 pode-se observar a comparação entre os teores de hidrogenossulfureto e sulfato apenas para as águas minerais. Nesta figura verifica-se alguma semelhança entre as águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Angueira. Esta similitude também se observou anteriormente nas concentrações de potássio e cálcio, em que as diferenças são inferiores a 5 mg/L. Assim, as águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Angueira possuem teores baixos de hidrogenossulfureto e sulfato, enquanto Terronha apresenta teores elevados nestes aniões.

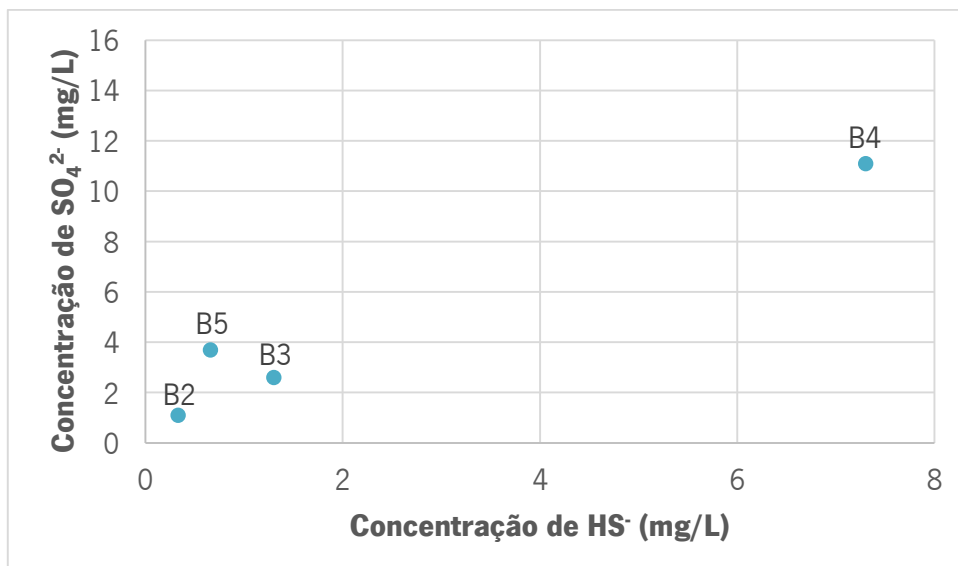


Figura IV.32. Diagrama de dispersão dos teores de sulfato em função dos teores de hidrogenossulfureto.

A comparação dos teores de cloreto e lítio demonstra que apenas nas águas minerais é possível inferir alguma relação entre estes íons, uma vez que, a água não mineral de Terronha é a única que se pode projetar neste gráfico (Figura IV.33). O primeiro aspecto que se observa nesta figura é a diferença entre a água mineral e não mineral de Terronha, visto que se projetam opostamente. Para além disto, constata-se que nas águas minerais parece haver um paralelismo entre Alfaião e Santa Cruz com Terronha e Angueira. Contudo, projetando as linhas tendências verifica-se que esse paralelismo não é assim tão acentuado, uma vez que, o declive entre Alfaião e Santa Cruz é de 0,137 e entre Terronha e Angueira é de 0,103.

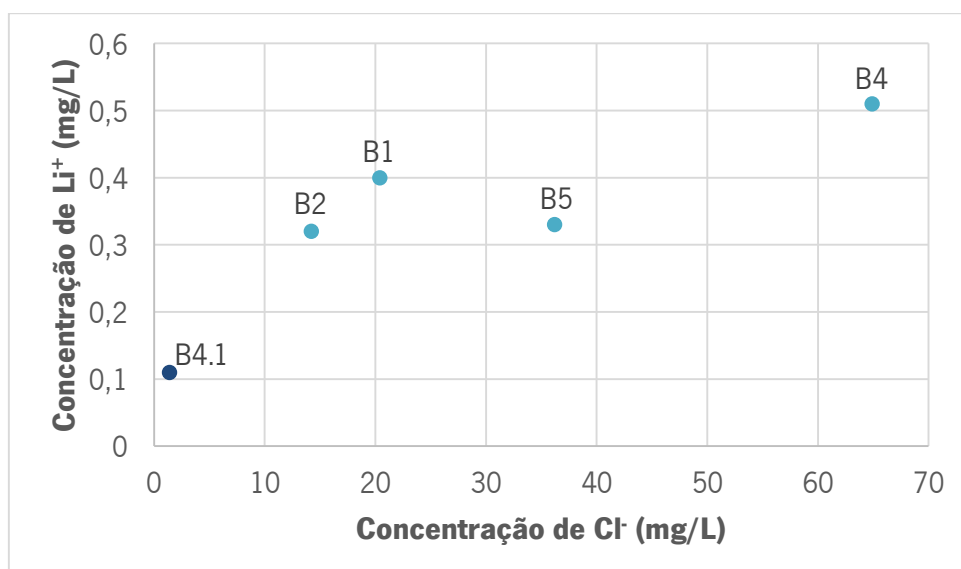


Figura IV.33. Diagrama de dispersão dos teores de lítio em função dos teores de cloreto.

No gráfico da concentração de cloreto versus a concentração de sulfato (Figura IV.34) observa-se a distinção entre águas minerais e águas não minerais. As águas não minerais apresentam teores baixos de cloreto e elevados de sulfato, constatando-se que a água não mineral de Angueira se afasta ligeiramente das restantes águas não minerais. Por outro lado, nas águas minerais observa-se uma maior variação, isto é, existem águas com concentrações baixas de cloreto e sulfato, assim como, águas com teores elevados neste aniões.

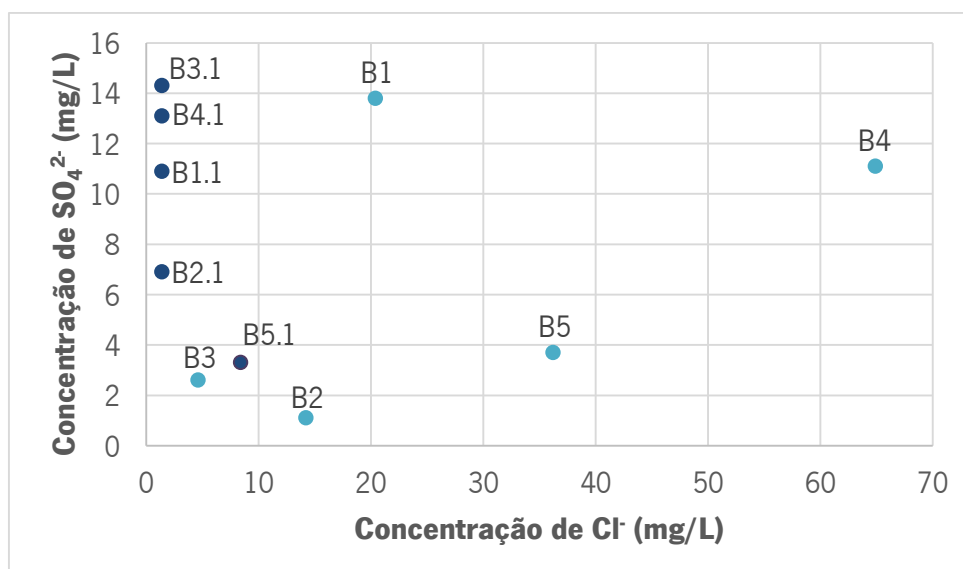


Figura IV.34. Diagrama de dispersão dos teores de sulfato em função dos teores de cloreto.

A Figura IV.35 ilustra a relação entre as concentrações de cloreto e sílica, podendo-se observar a distinção entre águas minerais e não minerais. Nas águas minerais, com a exceção de Castro de Avelãs, constata-se que parece existir uma continuidade das concentrações de cloreto e sílica. Por outro lado, as águas não minerais apresentam uma maior similitude entre elas, caracterizando-se por apresentarem baixos teores de cloreto e sílica.

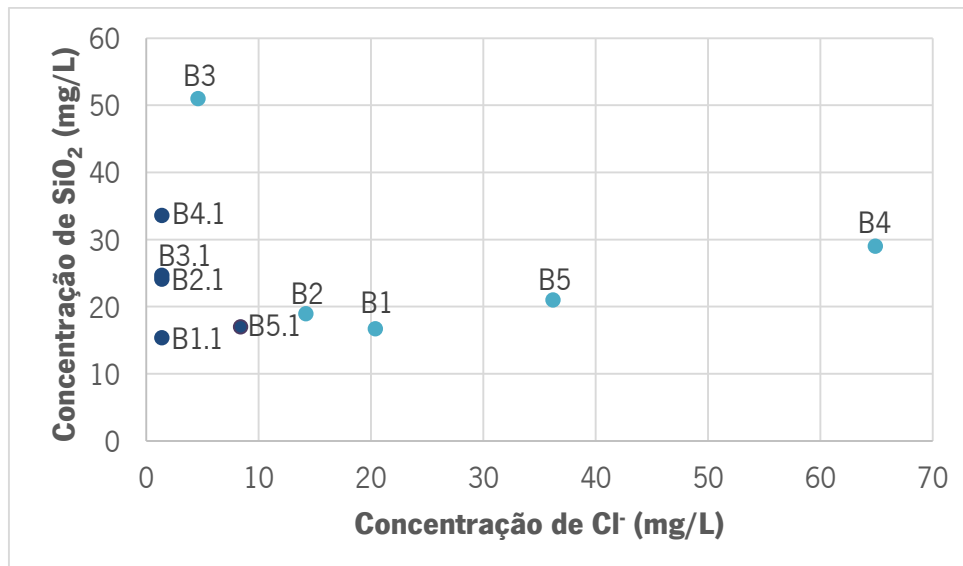


Figura IV.35. Diagrama de dispersão dos teores de sílica em função dos teores de cloreto.

A comparação das concentrações de bicarbonato e cálcio permite distinguir nitidamente as águas minerais das águas não minerais, tal como se pode observar na Figura IV.36. A relação entre estes iões permite inferir algumas ilações acerca da alcalinidade e da dureza das águas em estudo. Tal sucede porque a alcalinidade depende, na maioria das águas naturais, do hidrogenocarbonato e carbonato, pelo que nas águas em estudo o hidrogenocarbonato desempenha um papel mais preponderante. Por outro lado, a dureza das águas depende do cálcio e do magnésio, pelo que o cálcio é o ião mais influente nas águas em estudo. Nas águas não minerais verifica-se uma maior semelhança entre as águas, observando-se uma relação bastante estreita entre estes iões. Acresce ainda que, a água não mineral de Alfaião afasta-se ligeiramente das restantes águas não minerais. As águas minerais também demonstram uma relação assinalável entre estes iões, constatando-se que a água mineral de Santa Cruz se distancia das restantes águas minerais. Assim, verifica-se que a relação entre alcalinidade e dureza é maior nas águas não minerais do que nas águas minerais.

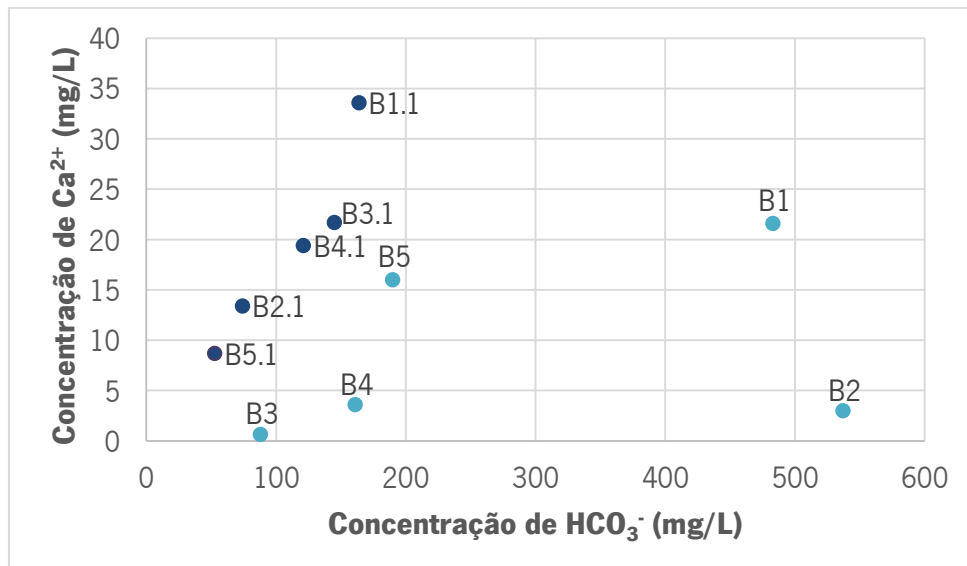


Figura IV.36. Diagrama de dispersão dos teores de cálcio em função dos teores de hidrogenocarbonato.

O gráfico da Figura IV.37 ilustra a relação entre os teores de bicarbonato e o magnésio. Como se referiu anteriormente, o magnésio é um dos iões necessário para determinar a dureza das águas. Assim, mais uma vez no gráfico desta figura pode-se observar a relação entre alcalinidade e dureza. A comparação deste gráfico com o da Figura IV.36 demonstra que as diferenças apenas surgem ao nível das águas não minerais, verificando-se que a relação entre estes iões é maior neste gráfico. Tal sucede porque a água não mineral de Alfaião já não se distancia tanto das restantes águas não minerais. Em suma, constata-se que para as águas não minerais o magnésio é mais influente na relação alcalinidade/dureza, contudo o cálcio desempenha um papel mais importante na determinação da dureza.

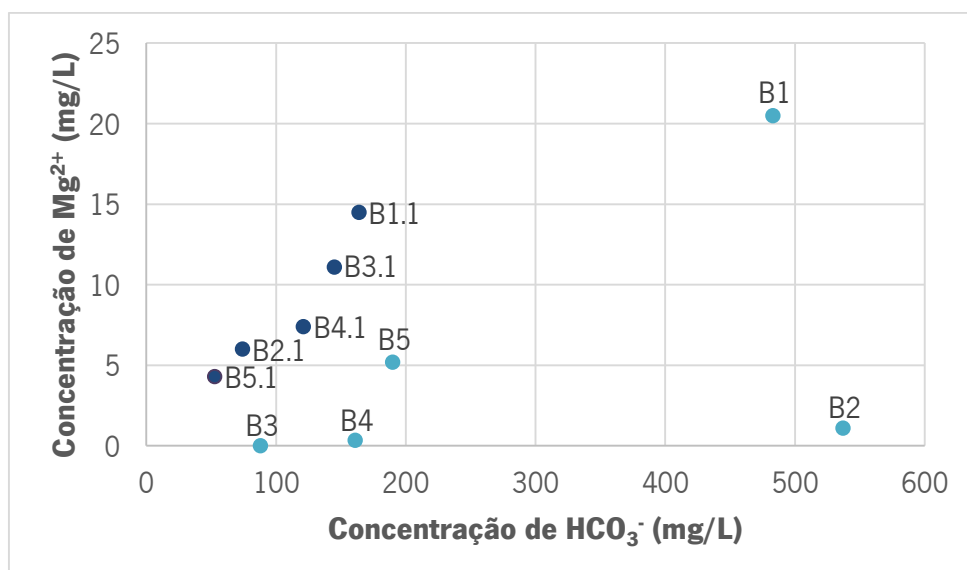


Figura IV.37. Diagrama de dispersão dos teores de magnésio em função dos teores de hidrogenocarbonato.

A Figura IV.38 demonstra a concentração de bicarbonato versus concentração de potássio. Neste gráfico verifica-se a distinção entre águas minerais e não minerais, constatando-se que a água mineral de Castro de Avelãs é bastante semelhante das águas não minerais. Acresce ainda que, nas águas minerais se observa a similitude entre Terronha e Angueira e entre Alfaião e Santa Cruz. Como se referiu anteriormente, são vários os iões que demonstram as semelhanças entre Terronha e Angueira. Por outro lado, a similitude entre Alfaião e Santa Cruz também se verificou aquando da análise da distribuição da concentração do fluoreto, lítio e potássio, em que as diferenças são inferiores a 5 mg/L.

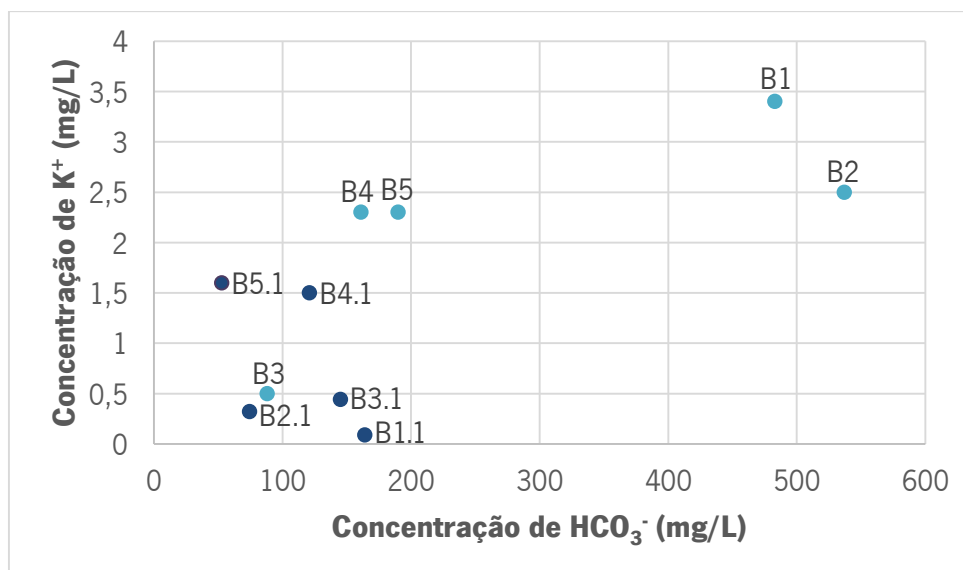


Figura IV.38. Diagrama de dispersão dos teores de potássio em função dos teores de hidrogenocarbonato.

Fácies hidroquímica

O estudo de diversas análises químicas de águas pode ser simplificado com recurso a gráficos e/ou diagramas, principalmente quando se pretende fazer comparações de amostras de águas de um mesmo lugar em várias épocas do ano ou de diferentes lugares. Deste modo, com estes diagramas pode-se observar claramente as variações temporais ou espaciais, assim como, evidenciar as relações entre iões de uma mesma amostra de água (Custodio e Llamas, 1983).

Assim, a componente maioritária das águas naturais pode ser projetada em diferentes diagramas de modo a compreender melhor o quimismo das águas. O diagrama de Piper e o diagrama de Schoeller-Berkaloff são, neste estudo hidrogeológico, os diagramas essenciais para ilustrar a tipologia hidroquímica das águas em estudo.

O diagrama de Piper (1944) é constituído por três diagramas, dois triangulares e um rômbo. Num dos diagramas triangulares são representados os catiões, projetando-se os teores de sódio, de cálcio e de magnésio, pelo que no outro diagrama apresentam-se os aniões, com os teores de hidrogenocarbonato, cloreto e sulfato. No diagrama dos catiões é frequente associar os teores de potássio com os de sódio e no diagrama dos aniões adiciona-se o carbonato ao hidrogenocarbonato, se o pH permitir a existência deste. Acresce salientar que, as concentrações dos diferentes iões são, normalmente expressas em meq/L.

A maior vantagem deste diagrama é que permite representar um grande número de análises químicas, evidenciando as águas geoquimicamente similares, uma vez que, se circunscrevem a uma área bem definida (Custodio e Llamas, 1983).

Na Figura IV.39 pode-se observar o diagrama de Piper, em que estão projetados os pontos representativos da composição maioritária, das águas em estudo. É ainda de salientar que, no diagrama dos aniões da Figura IV.39, o vértice sulfato engloba quer o sulfato como o ião hidrogenossulfureto em mg/L de sulfato.

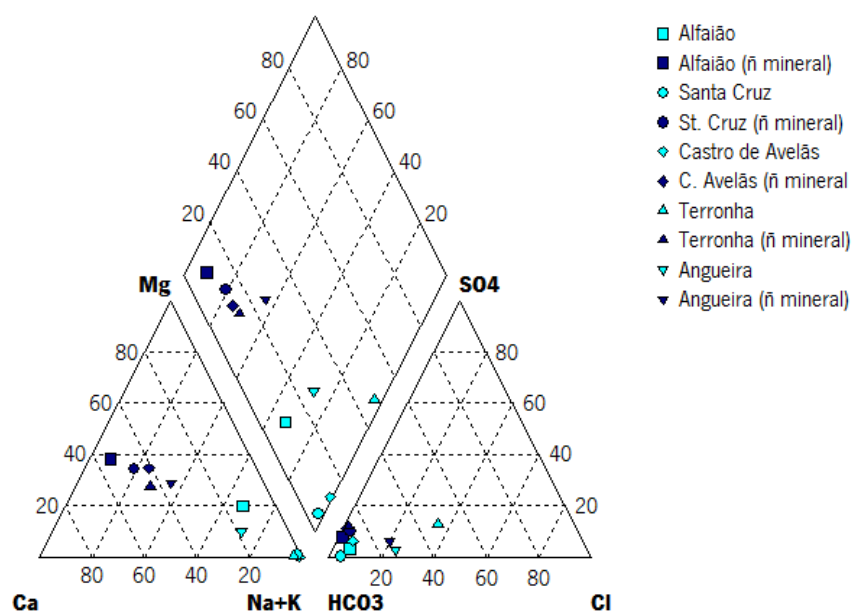


Figura IV.39. Diagrama de Piper (1944) em que está projetada a composição química das águas em estudo.

Pela observação da figura anterior, constata-se que a distinção entre águas minerais e águas não minerais é perfeitamente clara no diagrama rômbico, assim como, no diagrama dos cátions. No triângulo catiónico observa-se que as águas minerais projetam-se nas imediações do polo sódico-potássico, enquanto as não minerais no polo cálcico. Por outro lado, no triângulo aniónico denota-se uma maior similitude entre as águas minerais e não minerais, pelo que se projetam nas imediações do polo bicarbonatado. Salienta-se ainda que, ao nível aniónico, a água mineral de Terronha, ao contrário das restantes águas em estudo, se projeta mais no sentido do polo cloretado e que as águas minerais de Alfaião, Castro de Avelãs e Angueira se apresentam muito semelhantes às respetivas águas não minerais.

De acordo com a localização das águas em estudo no diagrama de Piper pode-se classificar as águas minerais como bicarbonatadas sódicas e as águas não minerais como bicarbonatadas cálcicas. No entanto, esta classificação não invalida, nem se opõe à designação atribuída às águas naturais com odor fétido devido à presença de ácido sulfídrico. Assim, a classificação efetuada com base no diagrama de Piper diz respeito à dominância iónica das águas, enquanto a designação de “sulfúrea” é, como explica Calado (2001), menos rigorosa e ainda controversa. Em suma, as águas minerais são bicarbonatadas sódicas e as águas não minerais bicarbonatadas cálcicas, mas simultaneamente são águas sulfúreas.

O diagrama de Schoeller-Berkaloff é um diagrama logarítmico que representa a concentração absoluta dos iões em meq/L, permitindo evidenciar os tipos hidroquímicos das águas. Para além disto, é um instrumento extremamente útil no estudo de evoluções temporais de águas num mesmo local (Custodio e Llamas, 1983). Em comparação com o diagrama de Piper, este diagrama é mais vantajoso, uma vez que, permite incluir todos os parâmetros desejados e exprime as concentrações absolutas destes parâmetros, o que revela uma perspetiva mais rigorosa sobre o quimismo das águas naturais (Custodio e Llamas, 1983; Lima, 2010).

Na Figura IV.40 estão representadas as águas em estudo (a - águas minerais; b - águas não minerais) no diagrama modificado de Schoeller-Berkaloff, uma vez que, não se utiliza a escala logarítmica.

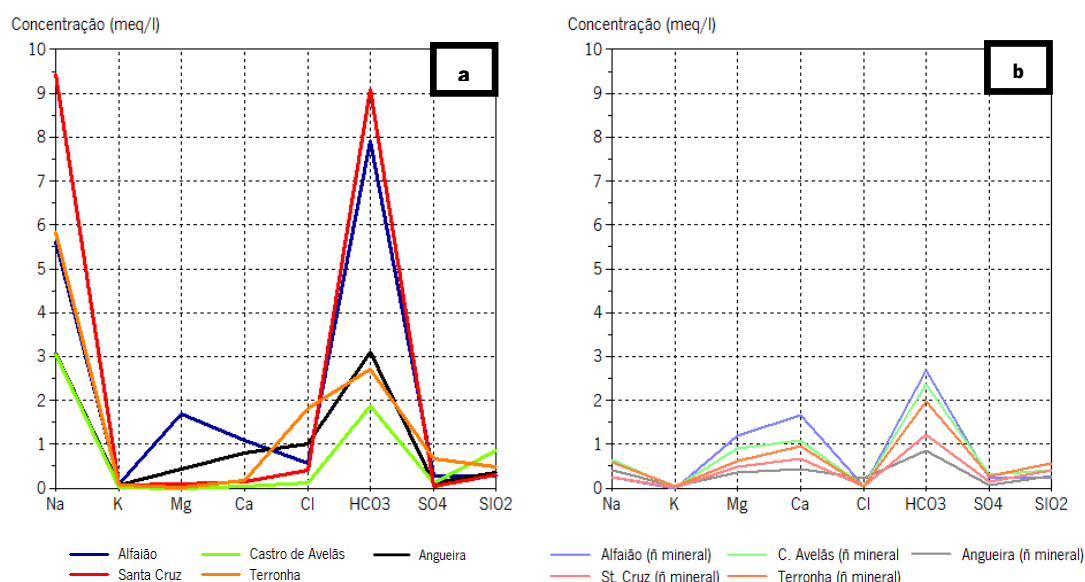


Figura IV.40. Diagrama modificado de Schoeller-Berkaloff em que se projeta a composição química (componente maioritária) das águas em estudo.

De acordo com a figura anterior verifica-se que o ião dominante nas águas minerais é o sódio e nas águas não minerais é o hidrogenocarbonato. Deste modo, a nascente de Santa Cruz é das águas minerais a que atinge maior concentração de sódio (Figura IV.40a) e nas águas não minerais, Alfaião é a que apresenta teor mais elevado de bicarbonato (Figura IV.40b). Como se observa pela Figura IV.40b, as águas não minerais demonstram um traçado muito semelhante em que, de um modo geral, Alfaião representa as concentrações mais elevadas e Angueira as mais baixas. Esta configuração não se verifica apenas para o sódio e cloreto, observando-se que para o potássio, sulfato e sílica apenas uma das ocorrências apresenta a sua hierarquia habitual, isto é, ou Alfaião apresenta os valores mais elevados ou Angueira os mais inferiores. Por outro lado, nas

águas minerais não se observa um traçado semelhante e, portanto, existe variedade no quimismo destas águas.

Ao analisar com maior pormenor a concentração dos iões considerados observou-se a semelhança entre algumas das águas em estudo. Nas águas minerais os teores de sódio permitem distinguir três grupos, um primeiro mais enriquecido constituído pela ocorrência de Santa Cruz, um segundo grupo formado por Alfaião e Terronha e um terceiro mais empobrecido em sódio composto por Castro de Avelãs e Angueira (Figura IV.40a). Tal não se verifica nas águas não minerais, constituindo as amostras um grupo que varia entre 0 a 1 meq/L de Na⁺.

Com exceção das ocorrências de Alfaião e Angueira, os teores de magnésio nas águas minerais são muito baixos. As concentrações baixas de magnésio são características de fluidos geotérmicos com maior temperatura, devido à sua incorporação em minerais secundários. Por outro lado, os teores elevados de magnésio podem indicar dois fenómenos, reações subsuperficiais ou diluição com águas pouco profundas ricas neste elemento (Nicholson, 1993). Assim, não obstante às diferenças litológicas e considerando a tipologia das captações denota-se que é possível separar as diferentes ocorrências. De acordo com o acima exposto, como as ocorrências hidrominerais de Santa Cruz e Terronha são captadas por furos verticais apresentam valores mais baixos. Por outro lado, Alfaião e Angueira são nascentes naturais demonstrando valores mais elevados, facto mais evidente em Alfaião. A ocorrência de Castro de Avelãs apesar de ser uma nascente apresenta os valores mais baixos de magnésio.

Em relação aos teores de hidrogenocarbonato observa-se que, ao nível das águas minerais é possível distinguir dois grupos de acordo com a sua concentração, um constituído pelas ocorrências de Alfaião e Santa Cruz e outro por Castro de Avelãs, Terronha e Angueira (Figura IV.40a). Tal deve-se ao contexto geológico pelo que, no grupo mais enriquecido em bicarbonato dominam as formações básicas e ultrabásicas, enquanto no grupo mais empobrecido são características as litologias mais ácidas. No domínio das águas não minerais não são tão evidentes dois grupos, mas observa-se que Alfaião, Castro de Avelãs e Terronha constituem o grupo mais enriquecido e Santa Cruz e Angueira o grupo mais empobrecido em bicarbonato, não apresentando correlação com as águas minerais.

Em suma, os diagramas de Piper e Schoeller-Berkaloff indicaram os iões dominantes nas águas em estudo. Para além disto, permitiram classificar as águas em estudo, assim como, evidenciaram a similitude entre as águas não minerais.

Componente Vestigiária

A terminologia “iões menores” e “iões traço”, referida anteriormente para mencionar os solutos nas águas naturais não pode ser definida com precisão. Deste modo, estes termos são utilizados em substâncias que ocorrem sempre ou quase sempre com concentrações inferiores a 1 mg/L (Hem, 1985).

Num estudo hidrogeológico é habitual analisar-se os iões menores e/ou iões traço das águas naturais, com vista a identificar e compreender algumas reações específicas que podem ocorrer nestas. Estas reações podem influenciar a mineralização das águas naturais, sugerindo outras fontes para esta mineralização. Assim, o estudo da componente vestigiária pode sugerir alguns processos que demonstram a influência dos substratos geológicos nas águas em estudo.

Neste estudo foram analisados um grande número de elementos vestigiais nas águas em estudo (34 elementos), contudo apenas foram selecionados 7 elementos. Estes apresentam concentrações interessantes para discutir no contexto das águas em estudo. Alguns destes elementos pesquisados (6 elementos) exibem concentrações inferiores ao respetivo limite de deteção do método analítico utilizado, para todas as águas em estudo. Acresce ainda que, existem elementos com concentrações inferiores a 0,01 µg/L, como é o caso do cobalto e do urânio.

Assim, os elementos selecionados são o boro, o alumínio, o manganês, o rubídio, o estrôncio, o cézio e o bário. No Quadro IV.10 estão expressas as concentrações dos elementos selecionados em ppb.

Quadro IV.10. Valores das análises químicas dos elementos selecionados da componente vestigiária, expressos em ppb.

	B	Al	Mn	Rb	Sr	Cs	Ba
B1	424,4	3,483	Na Componente Maioritária	4,373	Na Componente Maioritária	<1,7	41,2
B1.1	<5	0,926	0,215	<1	24,2	<1,7	2,099
B2	232,5	8,225	4,167	3	56,1	2,189	6,657
B2.1	<5	2,075	0,062	<1	8,295	<1,7	0,097
B3	100,9	2,186	0,055	1,24	1,212	<1,7	0,088
B3.1	14,4	6	3,387	<1	19	<1,7	1,105
B4	935,9	1,149	0,161	19,5	42,4	116,9	0,152
B4.1	20	1,186	0,847	3,394	30	16	0,260
B5	365,8	2,557	7,796	5,614	58,7	25,5	0,939
B5.1	7,222	5,669	0,070	2,546	32,1	3,310	2,403

Nas águas em estudo os elementos com maior concentração são o boro nas águas minerais e o estrôncio nas águas não minerais. O alumínio surge na água não mineral de Alfaião com o teor mais baixo. Nas águas de Santa Cruz, a água mineral possui a concentração mais baixa de cézio, enquanto a água não mineral apresenta os valores mais baixos de manganês e bário. A água mineral de Castro de Avelãs é a que apresenta mais elementos com a concentração mais baixa (manganês, rubídio, estrôncio e bário). Na água não mineral de Angueira, o boro e o manganês ocorrem com os teores mais baixos.

Boro

O boro é um elemento não metálico e constitui, normalmente, os iões menores nas águas naturais (Hem, 1985).

Este não é um elemento comum nos minerais, pelo que o mineral com maior distribuição nas rochas ígneas, em que o boro é um constituinte essencial, é a turmalina (Hounslow, 1995; Hem, 1985). A turmalina, constituinte comum dos granitos e pegmatitos, é extremamente resistente aos ataques químicos, podendo surgir em sedimentos resistentes, assim como, nas rochas ígneas que lhe deram origem (Hem, 1985).

Os minerais tipicamente ricos em boro são o bórax, a turmalina e a colemanite (Reimann e Caritat, 1998). O boro pode estar também presente como elemento acessório em biotites, feldspatos e anfíbolos (Reimann e Caritat, 1998; Hem, 1985).

O boro é um elemento leve, pelo que constitui compostos iónicos e não iónicos voláteis. Por este motivo pode ser libertado em gases vulcânicos sob a forma de H_3BO_3 (ácido bórico) e BF_3 (Hem, 1985). Assim, as águas de áreas vulcânicas e as águas de algumas nascentes termais podem apresentar teores de boro consideráveis, com concentrações que podem atingir ou mesmo ultrapassar teores da ordem de 10 a 50 mg/Kg (Hem, 1985; Nicholson, 1993).

Nas águas naturais, o boro é normalmente expresso sob a forma elementar, no entanto em solução aquosa surge essencialmente sob ácido bórico. Este é um ácido fraco e, portanto não tende a dissociar-se (Langmuir, 1997). A primeira constante de dissociação do boro tem valor de $10^{-9,24}$ (Langmuir, 1997), o que significa que a espécie neutra, o ácido bórico, predomina para valores de pH inferiores a 9,24. Deste modo, considerando os valores de pH das águas em estudo, verifica-se que apenas na água mineral de Castro de Avelãs é que esta espécie química não está presente. É importante lembrar a questão do pH, uma vez que, este foi determinado em laboratório a diferentes temperaturas.

Este elemento, juntamente com outros constituintes, contribui para a alcalinidade das águas naturais, exercendo um efeito tampão. Na água do mar, este efeito é bastante pronunciado, uma vez que, o boro surge em concentrações relativamente elevadas com cerca de 4,6 mg/L (Hem, 1985).

As espécies químicas de boro em solução, visto que podem ser neutras ou negativamente carregadas não têm tendência para serem adsorvidas à superfície dos minerais. Neste sentido, podem surgir nas águas subterrâneas, apesar do boro constituir um elemento da componente vestigiária, com concentrações relativamente elevadas (Figura IV.1).

Na Figura IV.41 pode-se observar a distribuição dos teores de boro nas águas em estudo.

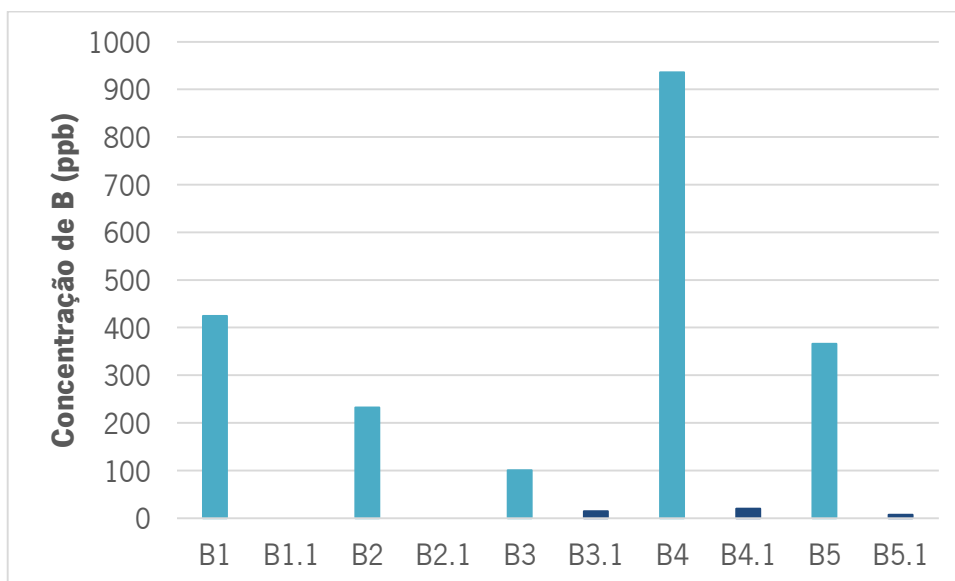


Figura IV.41. Distribuição dos teores de boro nas águas em estudo.

Pela observação da figura anterior constata-se que as águas não minerais apresentam concentrações negligenciáveis, visto que teores de boro das águas de Alfaião e Santa Cruz são inferiores a 5 ppb e os das restantes águas não minerais variam entre 7 e 20 ppb. Em relação às águas minerais verifica-se que a água de Terronha apresenta a concentração mais elevada, cerca de 2,19 mg/L. A concentração de boro na água mineral de Terronha é superior à concentração de alguns constituintes da componente maioritária desta água.

O Quadro IV.11 permite inferir que as águas em estudo são menos concentradas em boro do que a água do mar, a crosta terrestre, as rochas graníticas e o xisto.

Quadro IV.11. Concentração do boro na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).

Água do mar	Crosta Terrestre	Granito	Xisto
4500	10 000	1700	100 000

Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre com uma concentração de 81 300 ppm (Hem, 1985). No entanto, este elemento raramente ocorre em solução nas águas naturais com concentrações superiores a algumas décimas ou centésimas de mg/L. Algumas exceções às concentrações baixas de alumínio nas águas naturais verificam-se em águas com pH muito baixo devido a este elemento ser tão abundante e estar tão amplamente distribuído, pelo que a maioria das águas naturais têm oportunidade para dissolver alumínio. Assim, as baixas concentrações nas águas naturais devem ser resultado da química do alumínio (Hem, 1985).

Na natureza este elemento não ocorre na sua forma pura, contudo surge em silicatos, hidróxidos e em diversos minerais de outras classes químicas (Lima, 2010; Hem, 1985). Os minerais tipicamente ricos em alumínio são a gibsite, boemite, diásporo, silimanite, corindo, criolite e caulinite, podendo este também ocorrer em feldspatos, micas e minerais de argila (Reimann e Caritat, 1998). O alumínio surge em quantidades substanciais em minerais silicatados nas rochas ígneas, como os feldspatos, micas e algumas anfíbolos (Hem, 1985). Tal sucede porque o ião alumínio é suficientemente pequeno para preencher a coordenação tetraédrica com o oxigénio, pelo que pode substituir o silício na estrutura de vários minerais. Acresce ainda que, este elemento também surge em coordenação octaédrica, podendo substituir o magnésio e o ferro. O alumínio é um ião trivalente, portanto estas substituições obrigam à adição ou à remoção de catiões ou protões de modo a manter o balanço de cargas da estrutura cristalina (Hem, 1985).

Uma outra fonte de alumínio surge na sequência da alteração dos minerais primários, em que este elemento tende a ficar retido em espécies de neoformação, como a caulinite e a gibsite (Hem, 1985). Em relação à solubilidade da gibsite constata-se que esta é complicada, uma vez que, o alumínio dissolvido pode estar presente sob várias espécies químicas. Deste modo, na ausência de sílica, fluoreto ou outros constituintes suscetíveis de formar complexos, o alumínio surge nas águas sob as espécies Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Drever, 1988). A dominância destas espécies depende do pH da solução, tal como se pode observar na Figura IV.42.

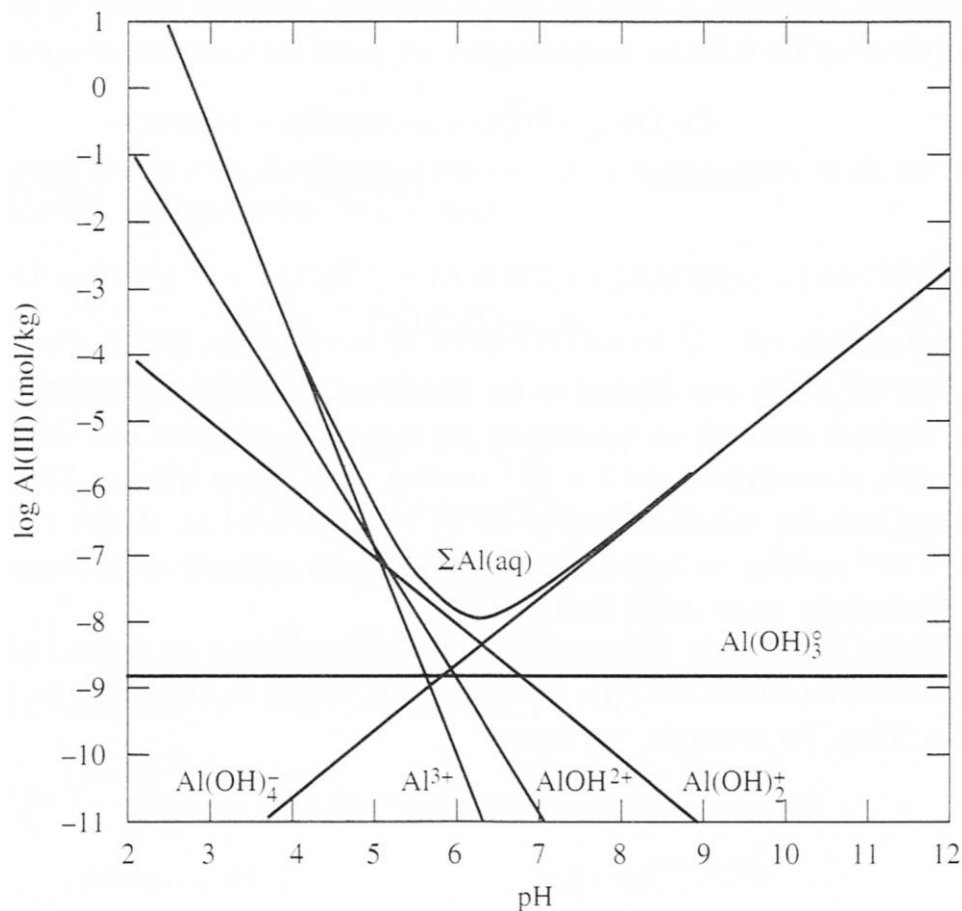


Figura IV.42. Solubilidade da gibsite, em função do pH a 25°C, ilustrando a abundância das diferentes espécies químicas de alumínio. Adaptado de Langmuir (1997).

De acordo com a figura anterior, o Al^{3+} é a espécie dominante para valores baixos de pH, verificando-se que a solubilidade da gibsite diminui à medida que o pH aumenta. Esta espécie de alumínio atinge o mínimo para valores de pH entre 6 e 7, isto é, próximo da neutralidade. Neste sentido, a partir deste ponto próximo da neutralidade com o aumento do pH verifica-se um incremento da solubilidade da gibsite, assim como, da dominância de espécies hidratadas de alumínio. Em suma, a solubilidade da gibsite aumenta quer para valores baixos como para valores altos de pH, exibindo um comportamento anfotérico.

Como se referiu anteriormente, a concentração de alumínio nas águas naturais é muito reduzida, excetuando para valores de pH muito baixos ou muito elevados (Figura IV.42). Na maioria das águas naturais verifica-se que quando o pH é neutro ou ligeiramente ácido, a solubilidade da gibsite é muito baixa, pelo que os teores de alumínio são também muito reduzidos. Assim, nas águas naturais a concentração mediana de alumínio é de cerca 0,01 mg/L (Figura IV.1), confirmando o que foi referido relativamente à concentração de alumínio nas águas naturais.

O alumínio, em águas neutras com concentrações elevadas (1 mg/L ou mais), deve corresponder a material particulado, uma vez que, já foram identificados cristais de gibsite com 0,10 µm de diâmetro e que, portanto, podem passar a maioria dos filtros utilizados em laboratório (Hem, 1985). Nestas situações as concentrações deste elemento não correspondem apenas a alumínio em solução, mas também a este material particulado. Atualmente este material não é totalmente conhecido, supondo-se que sejam partículas sólidas de hidróxidos ou de silicatos de alumínio (Hem, 1985).

Acresce referir que, a presença de elevadas concentrações de sílica favorece a rápida precipitação de alumínio. Deste modo, formam-se minerais argilosos de baixa cristalinidade e que, portanto contribuem para os baixos teores de alumínio nas águas naturais (Hem, 1985). Por outro lado, na presença de fluoreto formam-se complexos, como AlF_2^+ e AlF_2^+ . Estes são os iões mais prováveis em águas ricas em fluoreto (Hem, 1985).

De acordo com as características físico-químicas das águas em estudo, nomeadamente o pH e a concentração em sílica, facilmente se compreende os teores de alumínio (Figura IV.43).

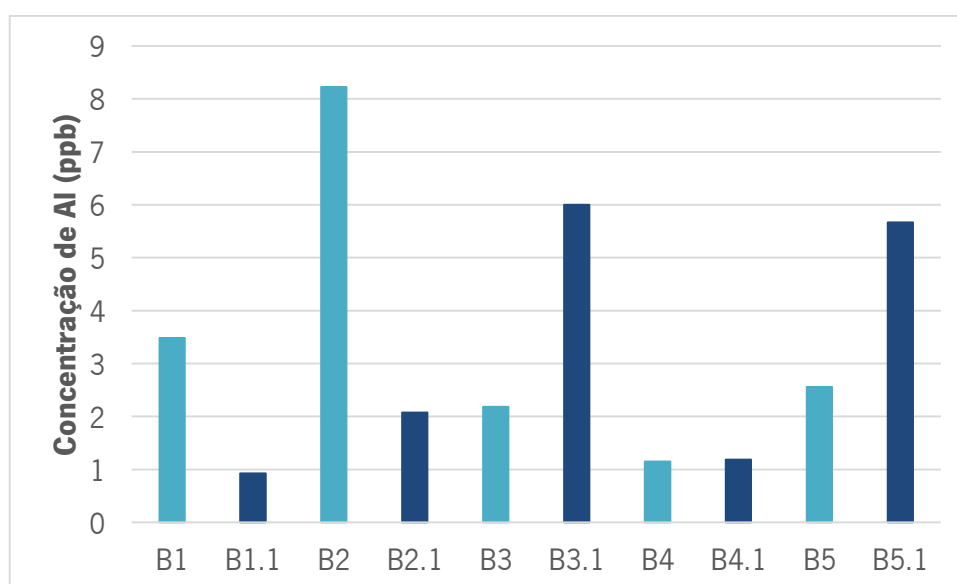


Figura IV.43. Distribuição dos teores de alumínio nas águas em estudo.

Pela observação da figura anterior constata-se que, à exceção da água mineral de Santa Cruz, assim como, das águas não minerais de Castro de Avelãs e Angueira, os teores de alumínio são muito baixos. Para além disto, verifica-se a semelhança entre as águas de Terronha (mineral e não mineral). Nas águas de Alfaião e Santa Cruz, as águas minerais apresentam valores superiores às respetivas águas não minerais. Por outro lado, nas águas de Castro de Avelãs e

Angueira, observa-se o oposto, isto é, as águas não minerais tem teores mais elevados do que as águas minerais.

No Quadro IV.12 ilustra-se a concentração de alumínio na água do mar, na crosta terrestre e nos substratos geológicos, granito e xisto.

Quadro IV.12. Concentração de alumínio na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).

Água do mar	Crosta Terrestre	Granito	Xisto
3	81 300 000	74 300 000	80 000 000

O quadro anterior permite inferir que, em relação à crosta terrestre, granitos e xistos, as águas em estudo estão fortemente empobrecidas em alumínio. Tal explica-se pela quase imobilidade ambiental deste elemento. Em relação à água do mar, constata-se que as águas minerais de Alfaião e Santa Cruz, assim como, as águas não minerais de Castro de Avelãs e Angueira estão enriquecidas em alumínio, pelo que as restantes águas em estudo se encontram empobrecidas neste elemento.

Manganês

O manganês é um dos elementos metálicos mais abundantes, contudo este elemento ocupa a 12.^a posição em termos de abundância na crosta terrestre, com uma concentração de 950 ppm (Hem, 1985; Krauskopf e Bird, 1995).

Este elemento pode existir em onze estados de oxidação diferentes, desde Mn^{2+} até Mn^{7+} (Keen e Leach, 1988). Os estados de oxidação mais comuns do manganês são o Mn^{2+} , o Mn^{4+} e o Mn^{7+} . Assim, o Mn^{2+} ocorre fundamentalmente em sistemas biológicos, enquanto o Mn^{4+} surge na forma natural mais comum, sob a espécie química MnO_2 . Por fim, o Mn^{7+} ocorre no ião permanganato (MnO_4^-), que consiste num agente fortemente oxidante utilizado no tratamento de águas para a remoção de ferro, manganês e matéria orgânica (Keen e Leach, 1988). Salienta-se ainda que, o ião Mn^{3+} é extremamente instável, pelo que dois destes iões convertem-se espontaneamente em Mn^{2+} e Mn^{4+} (Hem, 1985). Tal sucede porque estes produtos são termodinamicamente mais estáveis do que o ião Mn^{3+} .

Os minerais tipicamente ricos em manganês são a pirolusite, manganite, hausmanite, rodocrosite, psilomelano e criptomelano, podendo este elemento também ocorrer em granadas, olivinas, piroxenas, anfíbulas, micas, calcite e dolomite (Reimann e Caritat, 1998). O manganês não é um constituinte essencial dos silicatos, no entanto pode substituir o ferro e o magnésio na estrutura de minerais, como as granadas, as olivinas, as piroxenas, as anfíbulas e as micas (Hem, 1985). Para além disto, este elemento pode também substituir o cálcio em carbonatos, como a calcite e dolomite.

Nas condições expectáveis para os sistemas de águas naturais, o manganês surge em solução essencialmente sob a forma de Mn^{2+} (Figura IV.44). Nas águas em que o pH é suficientemente elevado, este ião durante a meteorização e, portanto quando entra em contacto com a atmosfera, precipita sob a forma de incrustações ricas em óxidos, onde o manganês se encontra no estado de oxidação +4 (Hem, 1985). Assim, este ião precipita quando se liberta da estrutura dos minerais e entra em contacto com soluções oxidantes. As incrustações assim formadas contêm coprecipitados de ferro e em algumas condições, quantidades variáveis de outros metais, como o cobalto, chumbo, zinco, cobre, níquel e bário (Hem, 1985).

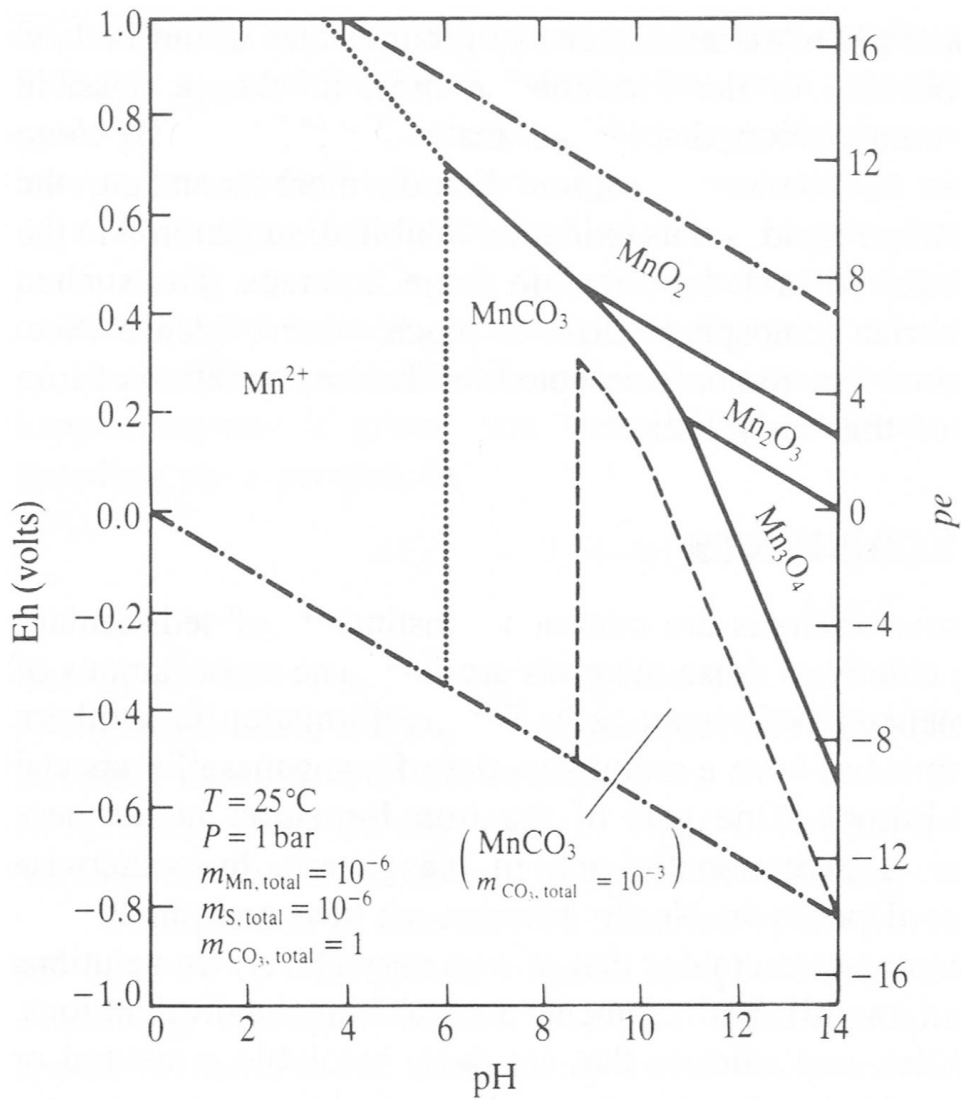


Figura IV.44. Diagrama Eh-pH para o sistema $\text{MnO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O-S}_2\text{-O}_2$. Adaptado de Krauskopf e Bird (1995).

O manganês, na maioria das águas naturais, ocorre em concentrações inferiores a 1 mg/L, tal como se pode observar na Figura IV.1. No entanto, em determinadas condições, as águas subterrâneas podem conter mais de 1 mg/L de manganês (Hem, 1985). A Figura IV.45 ilustra a distribuição dos teores de manganês nas águas em estudo.

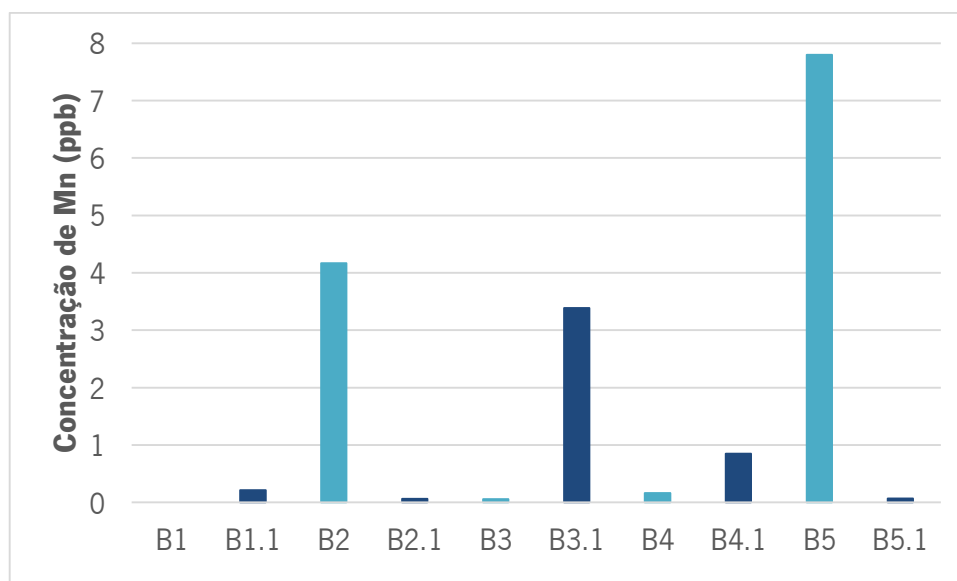


Figura IV.45. Distribuição dos teores de manganês nas águas em estudo.

Pela observação do gráfico anterior constata-se que a água não mineral de Castro de Avelãs e as águas minerais de Santa Cruz e Angueira possuem os teores mais elevados em manganês. Contudo, estes teores estão de acordo com a maioria das águas naturais, uma vez que, são inferiores a 1 mg/L. As restantes águas possuem concentrações de manganês inferiores a 1 ppb. De acordo com a distribuição dos teores deste elemento constata-se que, nas águas em estudo, não existe semelhança entre as águas minerais e as respetivas águas não minerais. Para além disto, nas águas de Santa Cruz e Angueira observa-se que as águas minerais apresentam valores de manganês mais elevados do que as respetivas águas não minerais. Nas restantes águas em estudo sucede o oposto, ou seja, as águas não minerais possuem teores mais elevados do que as águas minerais.

No Quadro IV.13 observa-se a concentração de manganês na água do mar, na crosta terrestre, nos granitos e nos xistos. Deste modo, verifica-se que as águas em estudo estão muito empobrecidas em relação à crosta terrestre, aos granitos e aos xistos. Acresce ainda que, as águas não minerais de Alfaião, Castro de Avelãs e Terronha, assim como, as águas minerais de Santa Cruz e Angueira se encontram enriquecidas neste elemento relativamente à água do mar.

Quadro IV.13. Concentração de manganês na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).

Água do mar	Crosta Terrestre	Granito	Xisto
0,2	950 000	195 000	850 000

Rubídio

O rubídio é um elemento do grupo dos metais alcalinos da Tabela Periódica. No entanto, quando comparado com outros elementos deste grupo, como o sódio e o potássio, este elemento surge em concentrações muito inferiores na natureza (Hem, 1985). Em termos de abundância nas rochas da crosta terrestre, o rubídio ocupa a 22.^a posição com uma concentração de 90 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). De acordo com as características químicas, este metal reage vigorosamente com o oxigénio, assim como, com os halogéneos. Estas reações são acompanhadas por ignição espontânea (Davie *et al.*, 1988).

Como se referiu anteriormente, o rubídio encontra-se amplamente distribuído, representando cerca de 0,0034% da crosta terrestre (Davie *et al.*, 1988). Acresce ainda que, está presente essencialmente em minerais de potássio, como os feldspatos potássicos, a biotite e a lepidolite (Davie *et al.*, 1988). A semelhança entre o rubídio e o potássio advém principalmente do raio iónico, da valência e da eletronegatividade (Simmons, 1999a). Por estes motivos, ocorre a substituição de potássio por rubídio na estrutura de alguns minerais.

Segundo a classificação de Goldschmidt, o rubídio é um elemento litófilo, encontrando-se concentrado na porção mais superficial da crosta terrestre, especialmente em rochas de estádios finais da evolução magmática (Krauskopf e Bird, 1995; Simmons, 1999a). Assim, o rubídio pode em granitos atingir concentrações médias de 220 ppm, enquanto em pegmatitos teores superiores a 1000 ppm (Simmons, 1999a). A distribuição deste elemento em processos metamórficos é controlada pela estabilidade da relação entre potássio e os filossilicatos, como as biotites e moscovites (Simmons, 1999a). Em processos sedimentares, o rubídio, tal como o potássio, tem tendência a ser retido pelos minerais argilosos, como as ilites e as montmorilonites (Simmons, 1999a). Contudo, este elemento apresenta uma maior capacidade de adsorção do que o potássio.

O grupo constituído pelo rubídio, lítio e céσιο é denominado por “metais alcalinos raros”, considerando-se que estes elementos estão incluídos no grupo das espécies solúveis ou conservativas (Nicholson, 1993). Estes elementos são, normalmente utilizados juntamente com o cloro e o boro, de modo a caracterizar águas com a mesma origem. Contudo, a fácil incorporação destes elementos em minerais secundários conduz a uma diminuição da sua concentração nas águas naturais com a migração destas em direção à superfície e com o incremento do seu fluxo lateral (Nicholson, 1993).

Como foi referido anteriormente, a concentração de rubídio nas águas naturais é muito reduzida. Segundo Reimann e Caritat (1998), o teor médio deste elemento nas águas subterrâneas

é de 0,002255 mg/L (0,0015 ppb). Neste sentido, apenas a água mineral de Castro de Avelãs é que apresenta um teor inferior. Na Figura IV.46 pode-se observar a distribuição dos teores de rubídio.

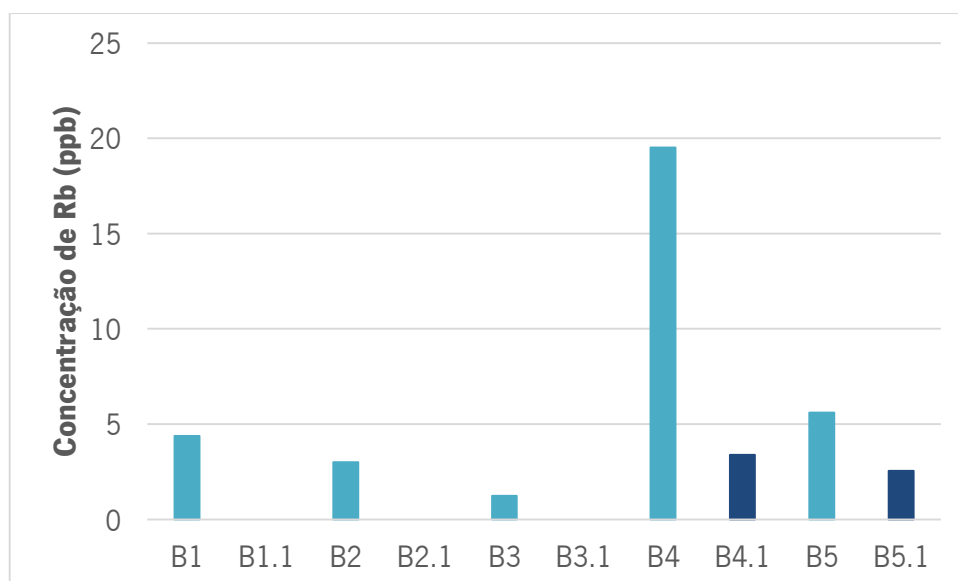


Figura IV.46. Distribuição dos teores de rubídio nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior observa-se que a água mineral de Terronha é a que apresenta concentração mais elevada. Acresce ainda que, os teores de rubídio nas águas em estudo, com exceção das águas minerais de Terronha e Angueira, não apresentam grande variação, ocorrendo com concentrações inferiores a 5 ppb. Em relação às águas não minerais, verifica-se que a maioria surge com teores negligenciáveis, inferiores a 1 ppb. Por outro lado, nas águas minerais os teores são bastante semelhantes, excetuando em Castro de Avelãs que é relativamente inferior e em Terronha que é extremamente superior.

O Quadro IV.14 demonstra a concentração de rubídio na água do mar, na crosta terrestre, nas rochas graníticas e nos xistos.

Quadro IV.14. Concentração de rubídio na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).

Água do mar	Crosta Terrestre	Granito	Xisto
120	90 000	220 000	140 000

Pelo quadro anterior constata-se que as águas em estudo estão muito empobrecidas em relação à crosta terrestre, aos granitos e ao xisto. Em relação à água do mar, as águas em estudo encontram-se empobrecidas, mas não tão fortemente como nos restantes parâmetros.

Estrôncio

O estrôncio é um elemento do grupo dos metais alcalinoterrosos da Tabela Periódica e ocupa a 15.^a posição, relativamente à sua abundância na crosta terrestre, com uma concentração de 375 ppm (Simmons, 1999b; Krauskopf e Bird, 1995). Tal como o rubídio, o estrôncio é um elemento litófilo, encontrando-se principalmente concentrado na porção mais superficial da crosta (Simmons, 1999b).

Este elemento é facilmente oxidado para o catião bivalente (Sr^{2+}), evidenciando um comportamento químico semelhante ao cálcio e/ou bário. Acresce ainda que, forma diversos sais solúveis em água (Wenning e Kirsch, 1988).

O estrôncio pode substituir parcialmente o cálcio e o potássio em diversos minerais das rochas ígneas (feldspatos e micas) devido, como se referiu anteriormente, à semelhança das propriedades químicas deste elemento com o cálcio e o bário (Hem, 1985; Wenning e Kirsch, 1988). Para além disto, pode ainda ocorrer a substituição do cálcio por estrôncio em minerais como o gesso, a aragonite e a dolomite. Esta substituição não ocorre na calcite, porque durante a diagénese, quando a aragonite se converte em calcite, polimorfo mais estável, o estrôncio é libertado para a água (Hounslow, 1995). Assim, em processos sedimentares, a distribuição da concentração de estrôncio é controlada pela forte adsorção deste elemento nos minerais de argila, pela extensa substituição de estrôncio por cálcio em minerais carbonatados, assim como, pela quantidade de feldspatos detriticos (Simmons, 1999b).

A estroncianite e a celestite são os minerais tipicamente ricos em estrôncio, podendo este também ocorrer em feldspatos, micas, gesso, calcite e dolomite (Reimann e Caritat, 1998).

Como se depreende pela observação da Figura IV.1, o estrôncio está presente nas águas naturais em concentrações superiores a 0,1 mg/L. Salienta-se ainda que, na maioria das águas naturais, os teores de estrôncio são muito inferiores aos limites de solubilidade dos minerais estroncianite e celestite (Hem, 1985). No entanto, determinadas águas podem apresentar concentrações muito elevadas deste elemento, como é o caso das águas de algumas salmouras, em que se registaram concentrações superiores a 10 000 mg/L (Hounslow, 1995). A Figura IV.47 ilustra os teores de estrôncio nas águas em estudo.

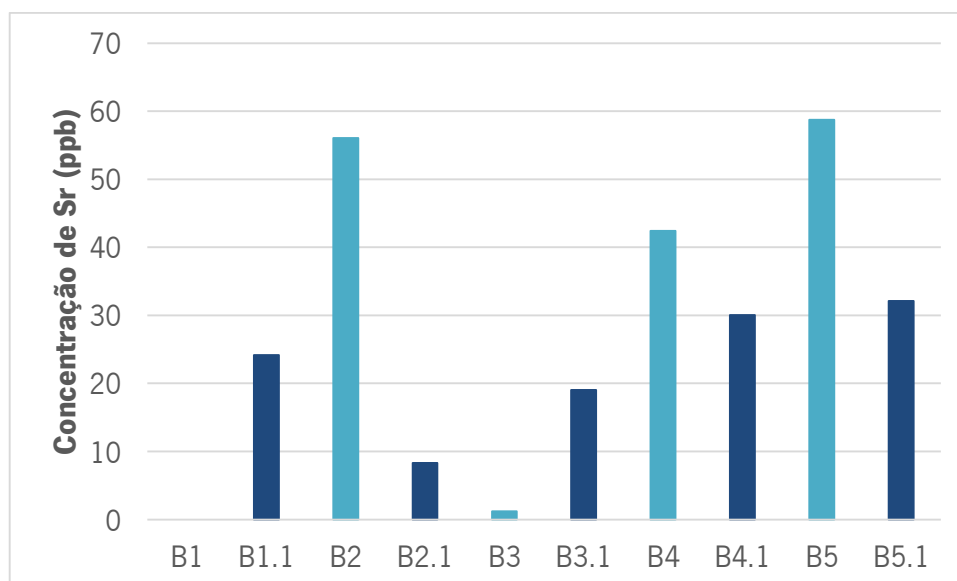


Figura IV.47. Distribuição dos teores de estrôncio nas águas em estudo.

Pela observação do gráfico da figura anterior constata-se que, em Santa Cruz, Terronha e Angueira, as águas minerais apresentam concentrações mais elevadas do que as respectivas águas não minerais. Acresce ainda que, apenas as águas minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira estão de acordo com a maioria das águas naturais, uma vez que, apresentam teores superiores a 0,1 mg/L. Na água mineral de Alfaião, o estrôncio está presente na componente maioritária com uma concentração de 0,26 mg/L de Sr^{2+} . Deste modo, verifica-se que apenas a água mineral de Castro de Avelãs é que não está concordante com as restantes águas minerais em estudo, apresentando um teor de estrôncio de 0,003 mg/L. Em relação às águas não minerais em estudo observa-se que, as águas de Terronha e Angueira são bastante semelhantes, ocorrendo com concentrações de aproximadamente 30 ppb.

O Quadro IV.15 permite inferir que as águas em estudo estão muito empobrecidas em relação à água do mar, crosta terrestre, granito e xisto.

Quadro IV.15. Concentração de estrôncio na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).

Água do mar	Crosta Terrestre	Granito	Xisto
7800	375 000	250 000	300 000

Césio

O césio pertence ao grupo dos metais alcalinos da Tabela Periódica, sendo o elemento menos eletronegativo e o mais alcalino (Reimann e Caritat, 1998). Este é considerado um elemento traço na Terra, pelo que nas rochas da crosta terrestre ocupa a 44.^a posição, com uma concentração de 3 ppm (Mittlefehldt, 1999; Krauskopf e Bird, 1995).

Segundo a classificação de Goldschmidt, o césio é um elemento litófilo. Contudo, é um elemento litófilo volátil e monovalente sob condições naturais típicas (Mittlefehldt, 1999).

Este elemento encontra-se preferencialmente concentrado na crosta superior, atingindo concentrações superiores às da crosta inferior (Mittlefehldt, 1999). Deste modo, na crosta superior as concentrações de césio variam entre 3700 e 5600 ppb, enquanto na crosta inferior são de 100 a 300 ppb (Mittlefehldt, 1999).

O mineral tipicamente rico em césio é a polucite, contudo este elemento também pode ocorrer em micas e feldspatos potássicos (Reimann e Caritat, 1998).

O césio durante a alteração das rochas é facilmente dissolvido nas soluções de meteorização, integrando a hidrosfera (Mittlefehldt, 1999). Do mesmo modo que os restantes elementos alcalinos também o césio é altamente solúvel. Contudo, este elemento é facilmente incorporado em minerais secundários, podendo ocorrer em concentrações baixas nas águas subterrâneas (Lima, 2010).

Na Figura IV.48 pode-se observar a distribuição dos teores de césio nas águas em estudo.

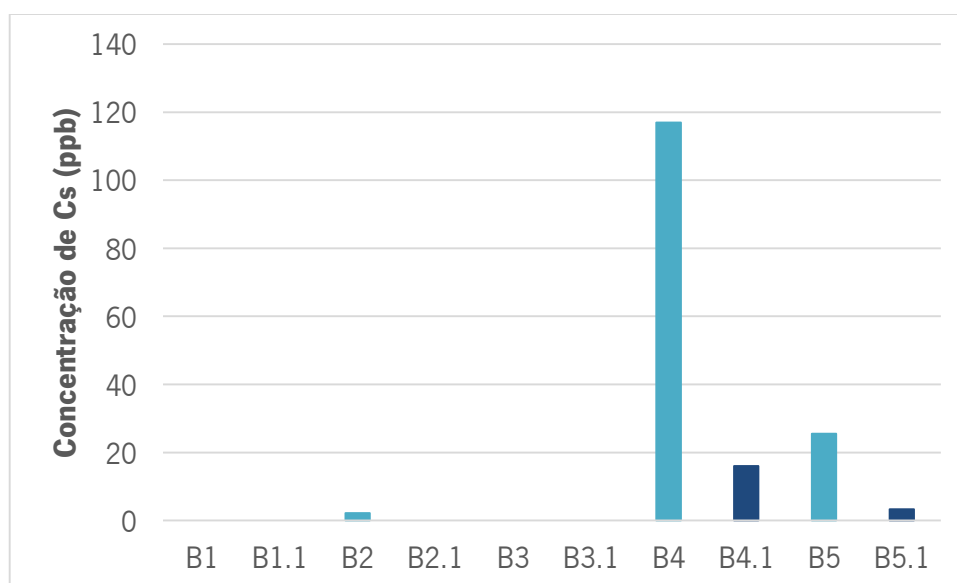


Figura IV.48. Distribuição dos teores de césio nas águas em estudo.

Pela observação da figura anterior constata-se que a maioria das águas em estudo apresenta concentrações de céσιο negligenciáveis. Neste sentido, as águas de Alfaião e Castro de Avelãs (minerais e não minerais), assim como, a água não mineral de Santa Cruz têm teores inferiores a 1,7 ppb. A água mineral de Santa Cruz e a não mineral de Angueira também apresentam concentrações muito baixas, respetivamente 2,2 e 3,3 ppb. As restantes águas em estudo apresentam os teores mais elevados de céσιο, destacando-se a água mineral de Terronha, em que o teor é substancialmente superior.

No Quadro IV.16 observa-se a concentração de céσιο na água do mar, na crosta terrestre e nos substratos geológicos, granito e xisto.

Quadro IV.16. Concentração de céσιο na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).

Água do mar	Crosta Terrestre	Granito	Xisto
0,3	3000	1500	5000

De acordo com o quadro anterior, as águas em estudo encontram-se muito empobrecidas neste elemento relativamente à crosta terrestre, aos granitos e ao xisto. No entanto, estão enriquecidas em céσιο quando comparadas com a água do mar.

Bário

O bário é um elemento do grupo dos metais alcalinoterrosos, constituindo um dos elementos menores mais abundantes na crosta terrestre (Krauskopf e Bird, 1995). Este é um metal reativo, pelo que é extremamente eletropositivo e exhibe um caráter, predominantemente iónico (Smith, 1999).

O bário é classificado como um elemento litófilo, segundo a classificação de Goldschmidt (Smith, 1999; Krauskopf e Birs, 1995). Na natureza este elemento está normalmente distribuído como um constituinte traço nos silicatos (Smith, 1999). Os minerais tipicamente ricos em bário são a barite e witherite, podendo também ocorrer em feldspatos, micas, apatite e calcite (Reimann e Caritat, 1998). Os feldspatos potássicos e as micas são os principais portadores de bário, enquanto a apatite e a calcite são os minerais não silicatados mais relevantes que contêm este elemento (Smith, 1999). Tal sucede porque o bário pode substituir o potássio em feldspatos e micas, assim como, pode substituir o cálcio na apatite e calcite.

Como se referiu oportunamente, o bário é um elemento abundante na crosta terrestre, ocupando a 14.^a posição com uma concentração média de 425 ppm (Krauskopf e Bird, 1995). Contudo, nas rochas graníticas ocupa a 10.^a posição, apesar de apresentar uma concentração média mais elevada (1220 ppm). Nas rochas ígneas, normalmente, a concentração de bário aumenta com o incremento da concentração de sílica (Smith, 1999). Salienta-se ainda que, rochas graníticas com elevado teor em cálcio são, geralmente enriquecidas em bário, tal como as rochas alcalinas que são fortemente enriquecidas neste elemento. Por outro lado, em rochas sedimentares, o bário ocorre normalmente, como barite em argilas e em feldspatos (Smith, 1999).

As áreas enriquecidas em bário, geralmente encontram-se por baixo de zonas de intensa atividade biológica, assim como, ocorrem na proximidade de cristas oceânicas e de fraturas no fundo oceano (Smith, 1999).

Nas águas naturais, a concentração de bário é fundamentalmente controlada pela solubilidade da barite, podendo também ser influenciada pela adsorção de óxidos e hidróxidos (Hem, 1985). Acresce ainda que, em sistemas muito alcalinos, a natureza moderadamente solúvel da witherite pode controlar a mobilidade do bário (Smith, 1999). De acordo com alguns estudos, nas águas em que este elemento surge com teores elevados, a concentração de sulfato é muito baixa (Hem, 1985). Deste modo, nestas águas, a concentração de bário é inversamente proporcional à de sulfato. Tal pode ser explicado devido à redução do sulfato que permite que a concentração de bário aumente, até se atingir o limite de solubilidade da barite (Hem, 1985).

A distribuição da concentração de bário nas águas em estudo pode ser observada na Figura IV.49.

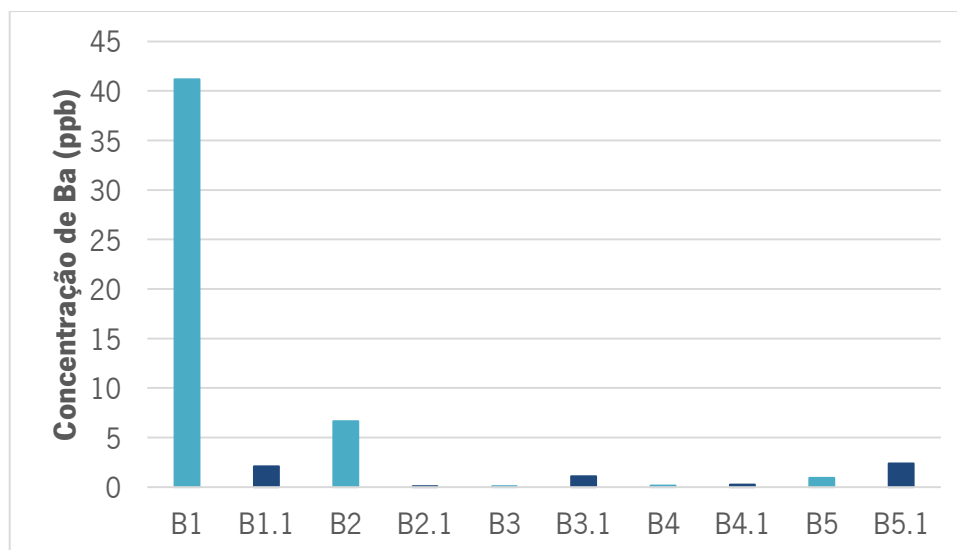


Figura IV.49. Distribuição dos teores de bário nas águas em estudo.

Pela observação da figura anterior constata-se que, com exceção da água mineral de Alfaião, as águas em estudo apresentam teores muito baixos. O teor de bário na água mineral de Alfaião é elevado podendo sugerir que está controlado pela solubilidade da barite, uma vez que, a concentração de sulfato é de 13,8 mg/L. Por outro lado, a concentração reduzida deste elemento nas águas minerais de Castro de Avelãs, Terronha e Angueira podem ser explicados pela baixa solubilidade da barite em ambientes redutores (Reimann e Caritat, 1998). Salienta-se ainda que, os teores de bário nas águas minerais de Castro de Avelãs e Terronha é muito semelhante ao das respetivas águas não minerais.

O Quadro IV.17 permite inferir que as águas em estudo estão muito empobrecidas em relação à crosta terrestre e aos substratos geológicos, granito e xisto. Para além disto, apenas a água mineral de Alfaião se encontra enriquecida relativamente à água do mar.

Quadro IV.17. Concentração de bário na água do mar, na crosta terrestre e em dois substratos geológicos, expressos em ppb. Estes valores foram extraídos de Krauskopf e Bird (1995).

Água do mar	Crosta Terrestre	Granito	Xisto
15	425 000	1 220 000	580 000

Modelação hidrogeoquímica

Antes de iniciar o estudo mais aprofundado do quimismo das águas é necessário contextualizá-lo num estudo hidrogeoquímico. Deste modo, após se conhecer a composição química das águas e compreender algumas das reações e interações que existem é fundamental avaliar a interação entre águas naturais e as rochas através de modelos geoquímicos.

Assim, a modelação dos processos hidrogeoquímicos que ocorrem nas águas permite identificar os processos responsáveis pela fácies hidroquímica observada nas águas naturais, assim como, as condições presentes e a intensidade dos processos referidos. Estes modelos fazem a simulação de reações químicas entre minerais, gases, matéria orgânica e soluções aquosas, quer num sistema real como hipotético (Pereira, 1999). De um modo mais concreto, estes modelos permitem prever os minerais que se dissolvem ou precipitam e calcular as transferências de massa e as variações da composição no espaço, podendo considerar-se reações em sistemas abertos ou fechados, variações de temperatura e/ou pressão e, ainda, equilíbrio ou desequilíbrio (Pereira, 1999; Hounslow, 1995; Merkel e Planer-Friedrich, 2008).

Atualmente, os modelos geoquímicos são extremamente importantes na análise de sistemas naturais (Appelo e Postma, 2010). Os investigadores têm identificado a necessidade de avaliar quantitativamente as alterações químicas dos sistemas geológicos como resultado de processos naturais e/ou antrópicos (Bassett e Melchior, 1990).

As principais fontes de erros na modelação hidrogeoquímica ocorrem devido a erros nas análises químicas das águas, pois estes propagam-se através das simulações executadas (Merkel e Planer-Friedrich, 2008). Assim, as análises químicas devem ser o mais completa e correta possível, uma vez que, são um pré-requisito básico para um modelo hidrogeoquímico confiável (Merkel e Planer-Friedrich, 2008).

Como se depreende pelo referido anteriormente, a modelação hidrogeoquímica atua numa vasta gama de problemas. No entanto, neste trabalho, o modelo hidrogeoquímico utilizado apenas vai atuar na determinação da distribuição das diferentes espécies (espeiação química) e nos índices de saturação.

Especiação química

A especiação química consiste na determinação da proporção das diferentes espécies químicas nas águas. Esta é importante, uma vez que, que permite confirmar através de modelos hidrogeoquímicos a existência de determinadas espécies químicas dos diferentes elementos. Neste sentido, pretende-se perceber, por exemplo no caso do enxofre, se realmente as espécies de hidrogenossulfureto, sulfato e H₂S estão presentes nas águas em estudo, tal como se constatou pela observação da Figura IV.11.

Assim, a especiação química das águas em estudo foi efetuada no *software* AquaChem com recurso ao modelo hidrogeoquímico “PHREEQC” de Parkhurst (1995), sendo este baseado no programa “PHREEQE” de Parkhurst *et al.*, (1980).

A especiação química das águas em estudo foi efetuada quer para elementos da componente maioritária como da componente vestigiária. Acresce ainda referir que, os valores da especiação química das águas minerais e não minerais de cada local em estudo são apresentados conjuntamente em quadros, com o intuito de compará-las.

Neste estudo para cada elemento apenas foram consideradas as espécies químicas que ocorrem com concentrações minimamente significativas, isto é, com proporções iguais ou superiores a 1%.

No Quadro IV.18 apresenta-se a especiação química para a água mineral e não mineral de Alfaião.

De acordo com o quadro anterior constata-se que, de um modo geral, ocorrem as mesmas espécies químicas nos diferentes elementos. Tal sugere uma certa similitude entre a água mineral e a água não mineral de Alfaião.

O cloreto, o nitrato e o Mn^{3+} surgem nestas águas como as únicas espécies químicas dos respectivos elementos e, portanto, representam 100% destes. Acresce ainda que, o azoto e o manganês no estado de oxidação +3 estão presentes em concentrações significativamente inferiores na água mineral de Alfaião, enquanto o cloro na água não mineral é substancialmente inferior. Para além disto, também os iões Li^+ , Na^+ , K^+ e o complexo H_4SiO_4 ocorrem nestas águas como as espécies químicas principais dos respectivos elementos, apresentando uma proporção superior a 99,50%. O lítio, o sódio e o potássio estão presentes, na água não mineral de Alfaião, em concentrações significativamente inferiores, enquanto o silício apenas surge com uma concentração ligeiramente inferior.

Nas águas de Alfaião, o flúor surge em concentrações ligeiramente inferiores na água mineral. Este elemento está presente em ambas as águas sob a forma de duas espécies químicas, o fluoreto e o MgF^+ , verificando-se um elevado predomínio da primeira. Assim, o fluoreto representa nestas águas mais de 95% do flúor total. Contudo, o complexo MgF^+ ocorre em concentrações significativas, superior a 2%. Como referido anteriormente, este elemento surge em concentrações apenas ligeiramente diferentes, pelo que se verifica que estas espécies químicas estão presentes em proporções idênticas em ambas as águas.

Em relação ao carbono verifica-se que na água não mineral de Alfaião a concentração é ligeiramente inferior. Como referido oportunamente aquando do carbono inorgânico total, as principais espécies químicas de carbono nestas águas são o hidrogenocarbonato e o carbonato. No entanto, este último não ocorre nas águas de Alfaião. Deste modo, verificou-se que as principais espécies químicas de carbono que surgem nestas águas são o hidrogenocarbonato e o dióxido de carbono, pelo que têm proporções semelhantes nas águas de Alfaião. O hidrogenocarbonato representa, em ambas as águas, mais de 90% do carbono total.

O enxofre está presente nestas águas apenas no estado mais oxidado (S^{6+}) sob a forma de vários complexos. Nas águas de Alfaião, este elemento surge em concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. Assim, as espécies químicas que ocorrem são o sulfato, o sulfato de magnésio, o sulfato de cálcio e o $NaSO_4^-$. Nestas águas, o sulfato surge como a espécie química principal com uma proporção superior a 85%, verificando-se algumas diferenças em relação aos restantes complexos. Deste modo, na água mineral de Alfaião, por ordem decrescente de

concentração ocorre o sulfato de magnésio, o sulfato de cálcio e o NaSO_4 , enquanto na água não mineral apenas surgem os dois primeiros complexos por esta mesma ordem de concentração. Salienta-se ainda que, todas as espécies químicas estão presentes nas águas em concentrações significativas, superiores a 1,5%.

Em relação ao magnésio constata-se que, na água não mineral, está presente em concentrações ligeiramente inferiores à da água mineral. Este elemento surge nestas águas sob a forma mais comum, Mg^{2+} e ainda em forma de complexo MgHCO_3^+ . Assim, o ião Mg^{2+} é a espécie química principal em ambas as águas, representando mais de 90% do magnésio total.

Tal como o magnésio, o cálcio está presente sob o ião mais comum, Ca^{2+} e o complexo CaHCO_3^+ . Nestas águas, este elemento está presente em concentrações ligeiramente inferiores na água mineral. A espécie química principal é o Ca^{2+} , apresentando uma proporção superior a 90%. Acresce ainda referir que, as espécies químicas de cálcio e magnésio ocorrem nestas águas com proporções idênticas.

O boro apenas está presente na água mineral de Alfaião sob as espécies H_3BO_3 e H_2BO_3^- , verificando-se um predomínio da primeira (98,36%).

Nas águas mineral e não mineral de Alfaião, o alumínio está presente sob a forma de vários complexos. Assim, este elemento surge sob os complexos $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlF_3 , AlF_2^+ e $\text{Al}(\text{OH})_3$. O alumínio ocorre em concentrações substancialmente inferiores na água não mineral. A espécie química principal, em ambas as águas é o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, representando mais de 80% do alumínio total. Os restantes complexos estão presentes nestas águas, por ordem decrescente de concentração, em AlF_3 , AlF_2^+ e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

O manganês no estado de oxidação +2 ocorre nas águas de Alfaião sob o ião mais comum Mn^{2+} e ainda sob os complexos MnHCO_3^+ e MnCO_3 . Na água não mineral de Alfaião, este elemento está presente em concentração muito inferior à água mineral. Contudo, em ambas as águas, o ião Mn^{2+} é a espécie química predominante, representando na água mineral 51,85% e na água não mineral 73,91%. Acresce ainda que, nestas águas, por ordem decrescente de concentração surge o MnHCO_3^+ e MnCO_3 . No entanto, estes complexos estão presentes em concentrações muito semelhantes, verificando-se ligeiras diferenças nas proporções. Assim, o MnHCO_3^+ e MnCO_3 , surgem na água mineral com uma proporção de cerca de 20%, enquanto na água não mineral de 10%.

Nas águas de Alfaião, o estrôncio está presente em concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. O estrôncio surge nestas águas sob a forma do ião Sr^{2+} e do complexo

SrHCO_3^+ . Contudo, nas águas de Alfaião, a espécie química predominante é o Sr^{2+} , representando mais de 90% do estrôncio total.

O bário ocorre na água não mineral de Alfaião em concentrações significativamente inferiores à água mineral. No entanto, este elemento está presente sob as mesmas espécies químicas, Ba^{2+} , BaHCO_3^+ e BaSO_4 . O ião Ba^{2+} é a espécie química principal destas águas, representando mais de 90%. Na água mineral, o complexo BaHCO_3^+ surge em concentrações superiores ao BaSO_4 , verificando-se o oposto para a água não mineral. Contudo, na água mineral de Alfaião, esta diferença de concentração não é muito pronunciada, ao contrário da água não mineral.

Nas águas de Alfaião, o ferro surge em dois estados de oxidação, o +2 e o +3. Em relação ao ferro +2, constata-se que está presente em concentração substancialmente inferior na água não mineral. Contudo, ocorre nas águas de Alfaião sob o ião Fe^{2+} e os complexos FeHCO_3^+ e FeCO_3 . A espécie química predominante é o Fe^{2+} , verificando-se uma maior dominância deste ião na água não mineral do que na água mineral. Acresce ainda que, o FeHCO_3^+ surge nestas águas com concentrações superiores ao complexo FeCO_3 . Por outro lado, o ferro no estado de oxidação +3, está presente em concentrações significativamente inferiores na água mineral. Neste estado de oxidação, o ferro ocorre sob as espécies $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, verificando-se um predomínio do primeira em ambas as águas. Deste modo, nas águas de Alfaião, o complexo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ representa mais de 65% do ferro no estado de oxidação +3. Salienta-se ainda que, o $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ apresenta concentrações superiores ao $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Por fim, o zinco apenas surge na água mineral de Alfaião sob as espécies químicas ZnCO_3 , Zn^{2+} , ZnHCO_3^+ e $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. A espécie química predominante é o complexo ZnCO_3 , representando cerca de 35% do zinco total. Contudo, a concentração deste complexo e do Zn^{2+} é muito semelhante e, portanto, as proporções rondam os 30%. Acresce ainda que, o ZnHCO_3^+ ocorre em concentrações significativamente superiores ao complexo $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

De um modo geral, constata-se que os elementos analisados estão presentes em menor concentração na água não mineral de Alfaião. Tal apenas não se verifica para o flúor, o azoto, o cálcio e o ferro no estado de oxidação +3. No entanto, constata-se que as espécies químicas principais dos elementos analisados são as mesmas quer se trate de água mineral ou água não mineral. Deste modo, comprova-se a semelhança entre as águas de Alfaião.

O Quadro IV.19 ilustra os valores da especiação química para as águas de Santa Cruz.

Quadro IV.19. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Santa Cruz. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no software AquaChem.

Água mineral de Santa Cruz				Água não mineral de Santa Cruz			
Elemento	Espécie química	Concentração (mmol/L)	Proporção (%)	Concentração (mmol/L)	Espécie química	Elemento	
F	F^-	$1,475 \times 10^{-4}$ $1,466 \times 10^{-4}$	100 99,39	100 97,90 1,13	$5,528 \times 10^{-6}$ $5,412 \times 10^{-6}$ $6,237 \times 10^{-8}$	F	
Cl	Cl^-	$4,009 \times 10^{-4}$ $4,009 \times 10^{-4}$	100 100	100 100	$3,949 \times 10^{-5}$ $3,949 \times 10^{-5}$	Cl	
C (4)	HCO_3^- CO_3^{2-}	$8,819 \times 10^{-3}$ $8,467 \times 10^{-3}$ $2,390 \times 10^{-4}$	100 96,01 2,71	100 62,44 37,20	$1,938 \times 10^{-3}$ $1,210 \times 10^{-3}$ $7,209 \times 10^{-4}$	C (4)	
S (-2)	HS^- H_2S	$1,785 \times 10^{-33}$ $1,748 \times 10^{-33}$ $3,705 \times 10^{-35}$	100 97,93 2,08				
S (6)	SO_4^{2-} $NaSO_4^-$	$2,146 \times 10^{-5}$ $2,066 \times 10^{-5}$ $6,194 \times 10^{-7}$	100 96,27 2,89	100 93,10 3,84 2,96	$7,184 \times 10^{-5}$ $6,688 \times 10^{-5}$ $2,756 \times 10^{-6}$ $2,123 \times 10^{-6}$	S (6)	
Si	H_4SiO_4 $H_3SiO_4^-$	$3,148 \times 10^{-4}$ $2,955 \times 10^{-4}$ $1,929 \times 10^{-5}$	100 93,87 6,13	100 99,95	$4,011 \times 10^{-4}$ $4,009 \times 10^{-4}$	Si	
N (-3)	NH_4^+ NH_3	$8,886 \times 10^{-6}$ $7,728 \times 10^{-6}$ $1,156 \times 10^{-6}$	100 86,97 13,01				
N (5)	NO_3^-	$2,017 \times 10^{-6}$ $2,017 \times 10^{-6}$	100 100	100 100	$9,838 \times 10^{-5}$ $9,838 \times 10^{-5}$	N (5)	
Li	Li^+	$4,615 \times 10^{-5}$ $4,615 \times 10^{-5}$	100 100	100 99,97	$9,369 \times 10^{-7}$ $9,366 \times 10^{-7}$	Li	
Na	Na^+	$9,447 \times 10^{-3}$ $9,390 \times 10^{-3}$	100 99,40	100 99,88	$2,567 \times 10^{-4}$ $2,564 \times 10^{-4}$	Na	
K	K^+	$6,399 \times 10^{-5}$ $6,399 \times 10^{-5}$	100 100	100 99,96	$8,185 \times 10^{-6}$ $8,182 \times 10^{-6}$	K	
Mg	Mg^{2+} $MgCO_3$ $MgHCO_3^+$	$4,529 \times 10^{-5}$ $3,885 \times 10^{-5}$ $3,572 \times 10^{-6}$ $2,545 \times 10^{-6}$	100 85,78 7,89 5,62	100 98,01 1,11	$2,468 \times 10^{-4}$ $2,419 \times 10^{-4}$ $2,748 \times 10^{-6}$	Mg	
Ca	Ca^{2+} $CaCO_3$ $CaHCO_3^+$	$7,491 \times 10^{-5}$ $6,119 \times 10^{-5}$ $9,718 \times 10^{-6}$ $3,846 \times 10^{-6}$	100 81,68 12,97 5,13	100 98,06 1,10	$3,344 \times 10^{-4}$ $3,279 \times 10^{-4}$ $3,666 \times 10^{-6}$	Ca	
B	H_3BO_3 $H_2BO_3^-$	$5,036 \times 10^{-5}$ $3,890 \times 10^{-5}$ $1,146 \times 10^{-5}$	100 77,24 22,76				
Al	$Al(OH)_4^-$	$8,235 \times 10^{-7}$ $8,227 \times 10^{-7}$	100 99,90	100 55,73 23,79 7,67 7,20 3,37 1,69	$2,076 \times 10^{-7}$ $1,157 \times 10^{-7}$ $4,939 \times 10^{-8}$ $1,592 \times 10^{-8}$ $1,495 \times 10^{-8}$ $6,991 \times 10^{-9}$ $3,511 \times 10^{-9}$	Al	
Mn (2)	$MnCO_3$ Mn^{2+} $MnHCO_3^+$	$5,647 \times 10^{-7}$ $4,804 \times 10^{-7}$ $5,538 \times 10^{-8}$ $2,847 \times 10^{-8}$	100 85,07 9,81 5,04	100 1,08 90,24 8,02	$8,374 \times 10^{-9}$ $9,083 \times 10^{-11}$ $7,557 \times 10^{-9}$ $6,716 \times 10^{-10}$	Mn (2)	
Mn (3)	Mn^{3+}	$9,269 \times 10^{-36}$ $9,269 \times 10^{-36}$	100 100	100 100	$1,191 \times 10^{-29}$ $1,191 \times 10^{-29}$	Mn (3)	
Sr	Sr^{2+} $SrHCO_3^+$ $SrCO_3$	$1,690 \times 10^{-6}$ $1,506 \times 10^{-6}$ $9,983 \times 10^{-8}$ $8,221 \times 10^{-8}$	100 89,11 5,91 4,86	100 98,04 1,17	$2,500 \times 10^{-7}$ $2,451 \times 10^{-7}$ $2,925 \times 10^{-9}$	Sr	
				100 97,06 2,19	$2,549 \times 10^{-9}$ $2,474 \times 10^{-9}$ $5,587 \times 10^{-11}$	Ba	
Fe (2)	$FeCO_3$ Fe^{2+} $FeHCO_3^+$ $FeOH^+$	$9,678 \times 10^{-7}$ $5,940 \times 10^{-7}$ $2,268 \times 10^{-7}$ $1,308 \times 10^{-7}$ $1,553 \times 10^{-8}$	100 61,38 23,43 13,52 1,60	100 89,99 8,97	$5,977 \times 10^{-7}$ $5,379 \times 10^{-7}$ $5,364 \times 10^{-8}$	Fe (2)	
Fe (3)	$Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_4^-$ $Fe(OH)_2^+$	$1,871 \times 10^{-9}$ $1,325 \times 10^{-9}$ $5,151 \times 10^{-10}$ $3,056 \times 10^{-11}$	100 70,82 27,53 1,63	100 26,17 73,68	$7,757 \times 10^{-8}$ $2,030 \times 10^{-8}$ $5,715 \times 10^{-8}$	Fe (3)	
Zn	$Zn(CO_3)_2^{2-}$ $ZnCO_3$ $Zn(OH)_2$	$7,502 \times 10^{-8}$ $6,090 \times 10^{-8}$ $1,173 \times 10^{-8}$ $1,323 \times 10^{-9}$	100 81,18 15,64 1,76	100 2,58 85,62 10,72	$6,732 \times 10^{-8}$ $1,736 \times 10^{-9}$ $5,764 \times 10^{-8}$ $7,217 \times 10^{-9}$	Zn	

Pela observação do quadro anterior verifica-se que, as águas de Santa Cruz (mineral e não mineral) não se mostram tão semelhantes como as águas de Alfaião. Contudo, na maioria dos elementos analisados ocorrem as mesmas espécies químicas.

Do mesmo modo que nas águas de Alfaião, o cloreto, o nitrato e o Mn^{3+} surgem nas águas de Santa Cruz representando 100% do total dos respetivos elementos. Acresce ainda que, o Li^+ e o K^+ estão presentes também como as únicas espécies químicas destes elementos. No entanto, na água mineral, estes iões apresentam uma proporção de 100%, enquanto na água não mineral são superiores a 99%. O azoto no estado mais oxidado (N^{5+}) e o manganês no estado de oxidação +3 estão presentes em concentrações significativamente inferiores na água mineral de Santa Cruz, enquanto o cloro, o lítio e o potássio na água não mineral são substancialmente inferiores. Nas águas de Santa Cruz, também o ião Na^+ está presente como a espécie química principal do sódio, apresentando uma proporção superior a 99%. Este elemento surge na água não mineral de Santa Cruz com uma concentração significativamente inferior à água mineral.

O flúor ocorre com concentrações substancialmente inferiores na água não mineral sob as espécies químicas fluoreto e MgF^+ . Contudo, na água mineral apenas está presente sob a forma de fluoreto, representando 99,39% do flúor. Na água não mineral, o fluoreto é a espécie química predominante com uma proporção de 97,90%.

Nas águas de Santa Cruz, o carbono surge em concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. Este elemento surge na água mineral sob a forma de hidrogenocarbonato e carbonato, enquanto na água não mineral ocorre sob as espécies químicas hidrogenocarbonato e dióxido de carbono. O hidrogenocarbonato é nestas águas a espécie química predominante, apresentando na água mineral cerca de 96% e na água não mineral aproximadamente 62%.

O enxofre está presente nestas águas em dois estados de oxidação diferentes, o -2 e o +6. Em relação ao enxofre reduzido (S^{2-}) constata-se que, apenas surge na água mineral sob a forma de hidrogenossulfureto e H_2S . A espécie química principal é o hidrogenossulfureto, representando 97,93%. O enxofre no estado mais oxidado (S^{6+}) ocorre quer na água mineral como na água não mineral de Santa Cruz, em concentrações ligeiramente inferiores na água mineral. Este elemento está presente na água mineral sob as espécies químicas sulfato e $NaSO_4$, enquanto na água não mineral surge também sob a forma de sulfato, assim como, sob sulfato de cálcio e sulfato de magnésio. Nas águas de Santa Cruz, a espécie química predominante é o sulfato apresentando uma proporção superior a 90%.

Na água mineral de Santa Cruz, a concentração de silício é ligeiramente inferior à da água não mineral. O silício ocorre na água mineral sob as espécies químicas H_4SiO_4 e $H_3SiO_4^-$, enquanto na água não mineral apenas surge sob o complexo H_4SiO_4 . Nas águas de Santa Cruz, o H_4SiO_4 é a espécie química principal, representando mais de 90% do silício total.

O azoto no estado reduzido (N^3) apenas está presente na água mineral de Santa Cruz sob a forma de amónio e NH_3 . A espécie química predominante é o amónio apresentando uma proporção de 86,97%.

Na água mineral de Santa Cruz, o magnésio ocorre em concentrações substancialmente inferiores. O magnésio está presente na água mineral sob o ião Mg^{2+} e os complexos $MgCO_3$ e $MgHCO_3^+$, enquanto na água não mineral surge sob a forma de Mg^{2+} e $MgHCO_3^+$. Nestas águas, a espécie química principal é o ião Mg^{2+} , representando mais de 85% do magnésio total. Na água mineral, o $MgCO_3$ está presente em concentrações superiores ao complexo $MgHCO_3^+$.

O cálcio, tal como o magnésio, surge em concentrações significativamente inferiores na água mineral. Este elemento ocorre na água mineral sob as espécies químicas Ca^{2+} , $CaCO_3$ e $CaHCO_3^+$, por outro lado, na água não mineral surge sob a forma de Ca^{2+} e $CaHCO_3^+$. A espécie química predominante é, em ambas as águas, o Ca^{2+} .

Em relação ao boro, constata-se que apenas está presente na água mineral de Santa Cruz sob as espécies H_3BO_3 e $H_2BO_3^-$, verificando-se um predomínio da primeira (77,24%).

Nas águas de Santa Cruz, o alumínio surge em concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. Este elemento surge na água mineral sob o complexo $Al(OH)_4^-$ e na água não mineral sob o complexo anterior e, ainda sob os complexos $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, AlF_2^+ , AlF_2^- e $AlOH^{2+}$. Nestas águas, a espécie química principal é o complexo $Al(OH)_4^-$.

O manganês no estado de oxidação +2 ocorre nas águas de Santa Cruz sob as espécies $MnCO_3$, Mn^{2+} e $MnHCO_3^+$. Na água não mineral de Santa Cruz, este elemento está presente em concentração muito inferior à da água mineral. O $MnCO_3$ é a espécie química predominante na água mineral, enquanto o Mn^{2+} é a espécie química principal na água não mineral. Assim, o manganês no estado de oxidação +2 é um dos elementos em que não existe concordância na espécie química dominante entre as águas de Santa Cruz. Acresce ainda que, na água mineral o ião Mn^{2+} apresenta uma concentração maior do que o complexo $MnHCO_3^+$.

Nas águas de Santa Cruz, o estrôncio está presente em concentrações significativamente inferiores na água não mineral. O estrôncio surge nestas águas sob a forma do ião Sr^{2+} e do complexo $SrHCO_3^+$, pelo que na água mineral ocorre ainda sob o complexo $SrCO_3$. O ião Sr^{2+} é, em

ambas as águas, a espécie química predominante. Na água mineral de Santa Cruz, o complexo SrHCO_3^+ está presente em concentrações superiores ao complexo SrCO_3 .

Em relação ao bário, verifica-se que este apenas surge na água não mineral de Santa Cruz sob o ião Ba^{2+} e o complexo BaSO_4 . O ião Ba^{2+} é a espécie química principal, representando mais de 97% do bário total.

O ferro surge nas águas de Santa Cruz em dois estados de oxidação diferentes, o +2 e o +3. Em relação ao ferro +2, constata-se que está presente em concentração ligeiramente inferior na água não mineral. Na água mineral, este elemento ocorre sob as espécies FeCO_3 , Fe^{2+} , FeHCO_3^+ e FeOH^+ , enquanto na água não mineral apenas surge sob Fe^{2+} e FeHCO_3^+ . A espécie química principal na água mineral é o complexo FeCO_3 e na água não mineral é o ião Fe^{2+} . Acresce ainda referir que, na água mineral, o Fe^{2+} apresenta concentração superior ao complexo FeHCO_3^+ que, por sua vez, tem uma concentração mais elevada do que FeOH^+ . Por outro lado, o ferro no estado de oxidação +3, surge em concentrações inferiores na água mineral. Neste estado de oxidação, o ferro está presente sob os complexos Fe(OH)_3 e Fe(OH)_2^+ , pelo que na água mineral surge ainda o complexo Fe(OH)_4^- . Na água mineral, a espécie química principal é Fe(OH)_3 , enquanto na água não mineral é o complexo Fe(OH)_2^+ . Assim, constata-se que, relativamente ao ferro, não existe concordância sobre a espécie química dominante nas águas de Santa Cruz.

Por fim, o zinco está presente na água não mineral de Santa Cruz em concentrações ligeiramente inferiores. Este elemento surge na água mineral sob as espécies químicas $\text{Zn(CO}_3)_2^{2-}$, ZnCO_3 e Zn(OH)_2 , enquanto na água não mineral ocorre sob o ião Zn^{2+} e os complexos ZnCO_3 e ZnHCO_3^+ . O complexo $\text{Zn(CO}_3)_2^{2-}$ é a espécie química predominante na água mineral, representando cerca de 80% do zinco total. Por outro lado, o ião Zn^{2+} é a espécie química principal na água não mineral com uma proporção de aproximadamente 85%. Salienta-se ainda que, na água mineral, o ZnCO_3 apresenta uma concentração superior do que o complexo Zn(OH)_2 , enquanto na água não mineral, o ZnHCO_3^+ tem uma concentração mais elevada do que o ZnCO_3 .

Nas águas de Santa Cruz, tal como nas águas de Alfaião, também se verifica que na água não mineral a concentração dos elementos analisados é inferior. Tal não se verifica para o enxofre no estado de oxidação +6, o silício, o azoto no estado mais oxidado (N^{5+}), o magnésio, o cálcio, o manganês no estado de oxidação +3 e o ferro no estado de oxidação +3. Salienta-se ainda que, à exceção do manganês no estado de oxidação +2, do ferro e do zinco, as espécies químicas predominantes dos elementos analisados são as mesmas na água mineral e na água não mineral.

A especiação química das águas Castro de Avelãs pode ser observada no Quadro IV.20.

Quadro IV.20. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigária das águas de Castro de Avelãs. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no *software* AquaChem.

Água mineral de Castro de Avelãs				Água não mineral de Castro de Avelãs				
Elemento	Espécie química	Concentração (mmol/L)	Proporção (%)		Concentração (mmol/L)	Espécie química	Elemento	
F	F^-	$5,792 \times 10^{-5}$	100	100	$5,528 \times 10^{-6}$	F^-	F	
		$5,782 \times 10^{-5}$	99,83		97,72			$5,402 \times 10^{-6}$
Cl	Cl^-	$1,298 \times 10^{-4}$	100	100	$3,950 \times 10^{-5}$	Cl^-	Cl	
		$1,298 \times 10^{-4}$	100		100			$3,950 \times 10^{-5}$
C (4)	HCO_3^- CO_3^{2-}	$1,264 \times 10^{-3}$	100	100	$2,499 \times 10^{-3}$	HCO_3^- CO_2	C (4)	
		$1,002 \times 10^{-3}$	79,27		93,44			$2,335 \times 10^{-3}$
		$2,510 \times 10^{-4}$	19,86		5,41			$1,352 \times 10^{-4}$
S (-2)	HS^-	$1,837 \times 10^{-31}$	100					
		$1,832 \times 10^{-31}$	99,73					
S (6)	SO_4^{2-} $NaSO_4^-$	$6,644 \times 10^{-5}$	100	100	$1,489 \times 10^{-4}$	SO_4^{2-} $CaSO_4$ $MgSO_4$	S (6)	
		$6,559 \times 10^{-5}$	98,72		89,86			$1,338 \times 10^{-4}$
		$7,361 \times 10^{-7}$	1,11		5,25			$7,813 \times 10^{-6}$
					4,69			$6,987 \times 10^{-6}$
Si	H_4SiO_4 $H_3SiO_4^-$	$8,489 \times 10^{-4}$	100	100	$4,111 \times 10^{-4}$	H_4SiO_4	Si	
		$5,311 \times 10^{-4}$	62,56		99,51			$4,091 \times 10^{-4}$
		$3,177 \times 10^{-4}$	37,42					
N (5)	NO_3^-	$2,016 \times 10^{-6}$	100	100	$3,065 \times 10^{-5}$	NO_3^-	N (5)	
		$2,016 \times 10^{-6}$	100	100	$3,065 \times 10^{-5}$	NO_3^-		
Li	Li^+	$2,825 \times 10^{-6}$	100	99,96	$6,919 \times 10^{-7}$	Li^+	Li	
		$2,824 \times 10^{-6}$	99,96					
Na	Na^+	$3,050 \times 10^{-3}$	100	99,83	$6,352 \times 10^{-4}$	Na^+	Na	
		$3,041 \times 10^{-3}$	99,70					
K	K^+	$1,279 \times 10^{-5}$	100	99,91	$1,125 \times 10^{-5}$	K^+	K	
		$1,279 \times 10^{-5}$	100					
Mg	Mg^{2+} $MgCO_3$	$6,172 \times 10^{-7}$	100	100	$4,567 \times 10^{-4}$	Mg^{2+} $MgHCO_3^+$ $MgSO_4$	Mg	
		$5,358 \times 10^{-7}$	86,81		96,21			$4,394 \times 10^{-4}$
		$6,812 \times 10^{-8}$	11,04		1,99			$9,108 \times 10^{-6}$
				1,53	$6,987 \times 10^{-6}$			
Ca	Ca^{2+} $CaCO_3$	$1,672 \times 10^{-5}$	100	100	$5,415 \times 10^{-4}$	Ca^{2+} $CaHCO_3^+$ $CaSO_4$	Ca	
		$1,349 \times 10^{-5}$	80,68		96,18			$5,208 \times 10^{-4}$
		$3,010 \times 10^{-6}$	18,00		1,99			$1,075 \times 10^{-5}$
					1,44			$7,813 \times 10^{-6}$
B	$H_2BO_3^-$ H_3BO_3	$2,184 \times 10^{-5}$	100	100	$3,109 \times 10^{-6}$	$H_2BO_3^-$ H_3BO_3	B	
		$1,622 \times 10^{-5}$	74,27		2,13			$6,623 \times 10^{-8}$
		$5,613 \times 10^{-6}$	25,70		97,84			$3,042 \times 10^{-6}$
Al	$Al(OH)_4^-$	$2,187 \times 10^{-7}$	100	98,29	$5,903 \times 10^{-7}$	$Al(OH)_4^-$ $Al(OH)_3$	Al	
		$2,187 \times 10^{-7}$	100	1,32	$7,929 \times 10^{-9}$			
Mn (2)	$MnCO_3$ Mn^{2+}	$7,465 \times 10^{-9}$	100	100	$4,558 \times 10^{-7}$	$MnCO_3$ Mn^{2+} $MnHCO_3^+$	Mn (2)	
		$6,854 \times 10^{-9}$	91,82		15,74			$7,220 \times 10^{-8}$
		$5,425 \times 10^{-10}$	7,27		71,71			$3,290 \times 10^{-7}$
				11,60	$5,322 \times 10^{-8}$			
Mn (3)	Mn^{3+}	$2,197 \times 10^{-39}$	100	100	$1,719 \times 10^{-29}$	Mn^{3+}	Mn (3)	
		$2,197 \times 10^{-39}$	100	100	$1,719 \times 10^{-29}$	Mn^{3+}		
Sr	Sr^{2+} $SrCO_3$	$3,653 \times 10^{-8}$	100	100	$5,731 \times 10^{-7}$	Sr^{2+} $SrHCO_3^+$ $SrSO_4$	Sr	
		$3,359 \times 10^{-8}$	91,95		96,32			$5,520 \times 10^{-7}$
		$2,424 \times 10^{-9}$	6,64		2,15			$1,230 \times 10^{-8}$
				1,39	$7,973 \times 10^{-9}$			
Ba	Ba^{2+} $BaCO_3$ $BaSO_4$	$2,331 \times 10^{-9}$	100	100	$2,913 \times 10^{-8}$	Ba^{2+} $BaSO_4$ $BaHCO_3^+$	Ba	
		$2,136 \times 10^{-9}$	91,63		94,75			$2,760 \times 10^{-8}$
		$1,388 \times 10^{-10}$	5,95		3,79			$1,103 \times 10^{-9}$
		$4,424 \times 10^{-11}$	1,90	1,35	$3,920 \times 10^{-10}$			
Fe (2)	$FeCO_3$ Fe^{2+} $FeOH^+$ $FeHCO_3^+$	$4,673 \times 10^{-7}$	100	100	$7,258 \times 10^{-7}$	$FeCO_3$ Fe^{2+} $FeHCO_3^+$ $FeSO_4$	Fe (2)	
		$3,215 \times 10^{-7}$	68,80		5,23			$3,797 \times 10^{-8}$
		$8,427 \times 10^{-8}$	18,03		78,93			$5,729 \times 10^{-7}$
		$5,425 \times 10^{-8}$	11,61		14,33			$1,040 \times 10^{-7}$
		$6,736 \times 10^{-9}$	1,44		1,00			$7,254 \times 10^{-9}$
Fe (3)	$Fe(OH)_4^-$ $Fe(OH)_3$	$8,799 \times 10^{-8}$	100	100	$8,469 \times 10^{-7}$	$Fe(OH)_4^-$ $Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_2^+$	Fe (3)	
		$6,850 \times 10^{-8}$	77,85		2,29			$1,943 \times 10^{-8}$
		$1,945 \times 10^{-8}$	22,10		76,57			$6,485 \times 10^{-7}$
				21,12	$1,789 \times 10^{-7}$			

De acordo com o quadro anterior constata-se que, a água mineral e não mineral de Castro de Avelãs, se mostram ainda mais diferentes entre si do que as águas de Santa Cruz. No entanto, apesar de algumas diferenças significativas ao nível das espécies químicas ainda se verifica que, na maioria dos elementos ocorrem as mesmas espécies químicas na água mineral e não mineral.

O cloreto, o nitrato e o Mn^{3+} estão presentes nas águas de Castro de Avelãs como as únicas espécies químicas, representando 100% do total dos respetivos elementos. Para além disto, também o HS^- , o Li^+ , o Na^+ e o K^+ surgem nestas águas como as únicas espécies químicas destes elementos. Contudo, apenas o K^+ ocorre na água mineral com uma proporção de 100%, pelo que os restantes iões estão presentes nas águas de Castro de Avelãs em proporções superiores a 99%. Acresce ainda referir que, o cloro, o lítio e o sódio surgem em concentrações substancialmente inferiores na água não mineral de Castro de Avelãs. Por outro lado, o azoto no estado de oxidação +5 e o manganês no estado de oxidação +3 encontram-se significativamente inferiores na água mineral. O potássio apresenta uma concentração ligeiramente inferior na água não mineral.

O flúor está presente na água não mineral de Castro de Avelãs em concentrações significativamente inferiores sob o ião o fluoreto e o complexo MgF^+ . No entanto, na água mineral apenas está presente sob a espécie química fluoreto, representando mais de 99% do flúor total. Por sua vez, na água não mineral, o fluoreto é também a espécie química predominante.

Na água mineral de Castro de Avelãs, o carbono surge em concentrações ligeiramente inferiores. O carbono está presente na água mineral sob as espécies químicas hidrogenocarbonato e carbonato, por outro lado, na água não mineral ocorre sob a forma de hidrogenocarbonato e dióxido de carbono. O hidrogenocarbonato é, em ambas as águas, a espécie química principal, representando na água mineral cerca de 79% e na água não mineral aproximadamente 93%.

O enxofre está presente nestas águas em dois estados de oxidação diferentes, o -2 e o +6. Como se referiu anteriormente, o enxofre no estado de oxidação -2 apenas surge na água mineral sob a forma de hidrogenossulfureto. Por outro lado, o enxofre no estado de oxidação +6 ocorre na água mineral de Castro de Avelãs com concentrações significativamente inferiores. Este elemento está presente na água mineral sob a forma de sulfato e $NaSO_4$, enquanto na água não mineral surge também sob a forma de sulfato e ainda sob sulfato de cálcio e sulfato de magnésio. O sulfato é a espécie química predominante nas águas de Castro de Avelãs, representando na água mineral mais de 98% e na água não mineral aproximadamente 90%.

Na água não mineral de Castro de Avelãs, a concentração de silício é ligeiramente inferior. Este elemento, tal como nas águas de Santa Cruz, está presente na água mineral sob as espécies

H_4SiO_4 e $H_3SiO_4^-$, enquanto na água não mineral apenas surge sob a espécie química H_4SiO_4 . O complexo H_4SiO_4 é a espécie química principal nas águas de Castro de Avelãs, apresentando na água mineral uma proporção de cerca de 62% e na água não mineral mais de 99% do silício total.

O magnésio ocorre em concentrações substancialmente inferiores na água mineral sob as espécies Mg^{2+} e $MgCO_3$. Por outro lado, na água não mineral, este elemento está presente sob o íão Mg^{2+} e os complexos $MgHCO_3^+$ e $MgSO_4$. Nas águas de Castro de Avelãs, a espécie química predominante é o Mg^{2+} , representando mais de 86% na água mineral e mais de 96% na água não mineral. Na água não mineral, o $MgHCO_3^+$ surge em concentrações superiores ao $MgSO_4$.

Na água mineral de Castro de Avelãs, o cálcio ocorre em concentrações significativamente inferiores. Este elemento está presente na água mineral sob a forma do íão Ca^{2+} e o complexo $CaCO_3$, enquanto na água não mineral encontra-se sob as espécies químicas Ca^{2+} , $CaHCO_3^+$ e $CaSO_4$. Nas águas de Castro de Avelãs, o íão Ca^{2+} é espécie química principal. Acresce ainda referir que, na água não mineral, o complexo $CaHCO_3^+$ surge com concentrações superiores ao $CaSO_4$.

O boro está presente na água não mineral em concentrações substancialmente inferiores. Este elemento ocorre nas águas de Castro de Avelãs sob as espécies $H_2BO_3^-$ e H_3BO_3 . O $H_2BO_3^-$ é a espécie química principal na água mineral e apresenta uma proporção de aproximadamente 74%, enquanto na água não mineral é o complexo H_3BO_3 , que representa cerca de 97% do boro total.

Nas águas de Castro de Avelãs, o alumínio ocorre com concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. O alumínio está presente na água mineral sob o complexo $Al(OH)_4^-$ e na água não mineral sob o complexo anterior e, ainda sob o $Al(OH)_3$. Nestas águas, a espécie química predominante é o complexo $Al(OH)_4^-$. Salienta-se que, na água mineral, este complexo representa 100% do alumínio total e na água não mineral surge com cerca de 98%.

O manganês no estado de oxidação +2 ocorre na água mineral de Castro de Avelãs em concentrações significativamente inferiores. Na água mineral está presente sob o complexo $MnCO_3$ e o íão Mn^{2+} . Por outro lado, na água não mineral surge sob as espécies químicas Mn^{2+} , $MnHCO_3^+$ e $MnSO_4$. O $MnCO_3$ é a espécie química principal na água mineral, enquanto o Mn^{2+} é a espécie química principal na água não mineral. Tal como nas águas de Santa Cruz, o manganês no estado de oxidação +2 é um dos elementos em que não existe concordância na espécie química dominante entre a água mineral e a água não mineral. Salienta-se ainda que, na água não mineral, o complexo $MnCO_3$ apresenta concentração ligeiramente superior do que o $MnHCO_3^+$.

Nas águas de Castro de Avelãs, o estrôncio surge com concentrações substancialmente inferiores na água mineral. Este elemento está presente na água mineral sob o íão Sr^{2+} e o

complexo SrCO_3 , enquanto na água não mineral ocorre sob as espécies químicas Sr^{2+} , SrHCO_3^+ e SrSO_4 . O íon Sr^{2+} é, em ambas as águas, a espécie química predominante, representando mais de 90% do estrôncio total. Acresce ainda que, na água não mineral, o complexo SrHCO_3^+ surge em concentrações significativamente superiores ao complexo SrSO_4 .

O bário encontra-se em concentrações significativamente inferiores na água mineral de Castro de Avelãs. Na água mineral, este elemento ocorre sob as espécies Ba^{2+} , BaCO_3 e BaSO_4 , enquanto na água não mineral surge sob a forma de Ba^{2+} , de BaSO_4 e de BaHCO_3^+ . O íon Ba^{2+} é, em ambas as águas, a espécie química principal, representando mais de 90% do bário total. Na água mineral, o complexo BaCO_3 está presente em concentrações superiores ao BaSO_4 . Por outro lado, na água não mineral o BaSO_4 ocorre em concentrações superiores ao BaHCO_3^+ .

Nestas águas, o ferro surge em dois estados de oxidação diferentes, o +2 e o +3. O ferro +2 está presente em concentrações ligeiramente inferiores na água mineral. Este elemento ocorre na água mineral sob as espécies químicas FeCO_3 , Fe^{2+} , FeOH^+ e FeHCO_3^+ , enquanto na água não mineral surge sob Fe^{2+} , FeHCO_3^+ , FeCO_3 e FeSO_4 . A espécie química principal na água mineral é o complexo FeCO_3 e na água não mineral é o íon Fe^{2+} . Acresce ainda referir que, na água mineral, o Fe^{2+} apresenta concentração ligeiramente superior ao FeOH^+ que, por sua vez, tem uma concentração mais elevada do que FeHCO_3^+ . Por outro lado, na água não mineral, o complexo FeHCO_3^+ possui uma concentração superior ao FeCO_3 que, por sua vez, apresenta uma concentração maior do que o complexo FeSO_4 . O ferro no estado de oxidação +3 surge em concentrações substancialmente inferiores na água mineral. Neste estado de oxidação, o ferro está presente sob os complexos Fe(OH)_4^- e Fe(OH)_3 , pelo que na água não mineral surge ainda o complexo Fe(OH)_2^+ . Na água mineral, a espécie química principal é o Fe(OH)_4^- , enquanto na água não mineral é o complexo Fe(OH)_3 . Salienta-se ainda que, na água não mineral, o complexo Fe(OH)_2^+ ocorre em concentrações superiores do que o Fe(OH)_4^- .

Nas águas de Castro de Avelãs, ao contrário das águas anteriores, constata-se que a concentração dos elementos analisados é inferior na água mineral. No entanto, tal não se verifica para o flúor, cloro, enxofre no estado de oxidação -2, silício, lítio, potássio, sódio e boro. Acresce ainda que, à exceção do boro, do manganês no estado de oxidação +2 e do ferro, na água mineral e na água não mineral as espécies químicas predominantes dos elementos analisados são as mesmas.

O Quadro IV.21 ilustra os valores da especiação química das águas Terronha.

Quadro IV.21. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Terronha. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no *software* AquaChem.

Água mineral de Terronha				Água não mineral de Terronha			
Elemento	Espécie química	Concentração (mmol/L)	Proporção (%)	Concentração (mmol/L)	Espécie química	Elemento	
F	F^-	$9,268 \times 10^{-4}$ $9,233 \times 10^{-4}$	100 99,62	100 98,10 1,51	$3,475 \times 10^{-5}$ $3,409 \times 10^{-5}$ $5,234 \times 10^{-7}$	F	
Cl	Cl^-	$1,831 \times 10^{-3}$ $1,831 \times 10^{-3}$	100 100	100 100	$3,950 \times 10^{-5}$	Cl	
C (4)	HCO_3^- CO_3^{2-}	$2,569 \times 10^{-3}$ $2,480 \times 10^{-3}$ $6,045 \times 10^{-5}$	100 96,54 2,35	100 80,29 19,00	$2,445 \times 10^{-3}$ $1,963 \times 10^{-3}$ $4,646 \times 10^{-4}$	C (4)	
S (-2)	HS^- H_2S	$3,525 \times 10^{-16}$ $3,444 \times 10^{-16}$ $8,117 \times 10^{-18}$	100 97,70 2,30				
S (6)	SO_4^{2-} $NaSO_4^-$	$3,364 \times 10^{-4}$ $3,265 \times 10^{-4}$ $6,532 \times 10^{-6}$	100 97,06 1,94	100 90,62 5,24 3,89	$1,364 \times 10^{-4}$ $1,236 \times 10^{-4}$ $7,144 \times 10^{-6}$ $5,304 \times 10^{-6}$	S (6)	
Si	H_4SiO_4 $H_3SiO_4^-$	$4,828 \times 10^{-4}$ $4,558 \times 10^{-4}$ $2,707 \times 10^{-5}$	100 94,41 5,61	100 99,86	$5,593 \times 10^{-4}$ $5,585 \times 10^{-4}$	Si	
N (-3)	NH_4^+ NH_3	$9,438 \times 10^{-5}$ $8,189 \times 10^{-5}$ $1,225 \times 10^{-5}$	100 86,77 12,98				
N (5)	NO_3^-	$2,017 \times 10^{-6}$ $2,017 \times 10^{-6}$	100 100	100 100	$2,016 \times 10^{-6}$	N (5)	
Li	Li^+	$7,353 \times 10^{-5}$ $7,346 \times 10^{-5}$	100 99,90	100 99,94	$1,586 \times 10^{-5}$ $1,585 \times 10^{-5}$	Li	
Na	Na^+	$5,831 \times 10^{-3}$ $5,812 \times 10^{-3}$	100 99,67	100 99,85	$5,917 \times 10^{-4}$ $5,908 \times 10^{-4}$	Na	
K	K^+	$5,885 \times 10^{-5}$ $5,876 \times 10^{-5}$	100 99,85	100 99,92	$3,837 \times 10^{-5}$ $3,834 \times 10^{-5}$	K	
Mg	Mg^{2+} MgF^+ $MgSO_4$ $MgCO_3$ $MgHCO_3^+$	$1,399 \times 10^{-5}$ $1,249 \times 10^{-5}$ $4,865 \times 10^{-7}$ $4,152 \times 10^{-7}$ $3,374 \times 10^{-7}$ $2,557 \times 10^{-7}$	100 89,28 3,48 2,97 2,41 1,83	100 96,26 1,74 1,75	$3,045 \times 10^{-4}$ $2,931 \times 10^{-4}$ $5,304 \times 10^{-6}$ $5,328 \times 10^{-6}$	Mg	
Ca	Ca^{2+} $CaCO_3$ $CaSO_4$ $CaHCO_3^+$	$8,986 \times 10^{-5}$ $8,144 \times 10^{-5}$ $3,800 \times 10^{-6}$ $2,559 \times 10^{-6}$ $1,651 \times 10^{-6}$	100 90,63 4,23 2,85 1,84	100 96,49 1,48 1,91	$4,841 \times 10^{-4}$ $4,671 \times 10^{-4}$ $7,144 \times 10^{-6}$ $9,254 \times 10^{-6}$	Ca	
B	H_3BO_3 $H_2BO_3^-$	$2,027 \times 10^{-4}$ $1,608 \times 10^{-4}$ $4,181 \times 10^{-5}$	100 79,33 20,63	100 99,45	$4,339 \times 10^{-6}$ $4,315 \times 10^{-6}$	B	
Al	$Al(OH)_4^-$	$1,150 \times 10^{-7}$ $1,148 \times 10^{-7}$	100 99,83	100 86,85 4,84 3,83 3,06 1,16	$1,186 \times 10^{-7}$ $1,030 \times 10^{-7}$ $5,740 \times 10^{-9}$ $4,548 \times 10^{-9}$ $3,630 \times 10^{-9}$ $1,377 \times 10^{-9}$	Al	
Mn (2)	$MnCO_3$ Mn^{2+} $MnHCO_3^+$	$2,185 \times 10^{-8}$ $1,473 \times 10^{-8}$ $5,925 \times 10^{-9}$ $9,476 \times 10^{-10}$	100 67,41 27,12 4,34	100 4,06 83,24 11,52 1,14	$1,147 \times 10^{-7}$ $4,653 \times 10^{-9}$ $9,548 \times 10^{-8}$ $1,321 \times 10^{-8}$ $1,309 \times 10^{-9}$	Mn (2)	
Mn (3)	Mn^{3+}	$1,234 \times 10^{-38}$ $1,234 \times 10^{-38}$	100 100	100 100	$1,485 \times 10^{-29}$	Mn (3)	
Sr	Sr^{2+} $SrSO_4$ $SrHCO_3^+$ $SrCO_3$	$1,279 \times 10^{-6}$ $1,197 \times 10^{-6}$ $3,621 \times 10^{-8}$ $2,614 \times 10^{-8}$ $1,966 \times 10^{-8}$	100 93,59 2,83 2,04 1,54	100 96,22 1,44 2,30	$9,052 \times 10^{-7}$ $8,710 \times 10^{-7}$ $1,304 \times 10^{-8}$ $2,082 \times 10^{-8}$	Sr	
Ba	Ba^{2+} $BaSO_4$ $BaCO_3$ $BaHCO_3^+$	$4,006 \times 10^{-9}$ $3,604 \times 10^{-9}$ $3,019 \times 10^{-10}$ $5,076 \times 10^{-11}$ $5,014 \times 10^{-11}$	100 89,97 7,54 1,27 1,25	100 94,92 3,63 1,42	$6,846 \times 10^{-9}$ $6,498 \times 10^{-9}$ $2,486 \times 10^{-10}$ $9,720 \times 10^{-11}$	Ba	
Fe (2)	Fe^{2+} $FeCO_3$ $FeHCO_3^+$ $FeOH^+$ $FeSO_4$	$4,730 \times 10^{-7}$ $2,323 \times 10^{-7}$ $1,744 \times 10^{-7}$ $4,169 \times 10^{-8}$ $1,643 \times 10^{-8}$ $6,161 \times 10^{-9}$	100 49,11 36,87 8,81 3,47 1,30	100 84,30 1,24 13,08 1,16	$2,961 \times 10^{-6}$ $2,496 \times 10^{-6}$ $3,673 \times 10^{-8}$ $3,873 \times 10^{-7}$ $3,420 \times 10^{-8}$	Fe (2)	
Fe (3)	$Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_4^-$ $Fe(OH)_2^+$	$1,946 \times 10^{-11}$ $1,410 \times 10^{-11}$ $5,021 \times 10^{-12}$ $3,410 \times 10^{-13}$	100 72,46 25,80 1,75	100 51,97 47,53	$2,634 \times 10^{-7}$ $1,369 \times 10^{-7}$ $1,252 \times 10^{-7}$	Fe (3)	
Zn	$Zn(CO_3)_2^{2-}$ $ZnCO_3$ $Zn(OH)_2$ Zn^{2+} $ZnOH^+$ $ZnHCO_3^+$	$8,264 \times 10^{-8}$ $3,766 \times 10^{-8}$ $2,881 \times 10^{-8}$ $9,153 \times 10^{-9}$ $4,649 \times 10^{-9}$ $1,123 \times 10^{-9}$ $1,042 \times 10^{-9}$	100 45,57 34,86 11,08 5,63 1,36 1,26	100 9,06 74,29 14,46 1,33	$1,285 \times 10^{-7}$ $1,164 \times 10^{-8}$ $9,546 \times 10^{-8}$ $1,858 \times 10^{-8}$ $1,712 \times 10^{-9}$	Zn	

Pela observação do quadro anterior verifica-se que, nas águas de Terronha, existe uma maior semelhança entre a água mineral e a água não mineral do que nas águas de Castro de Avelãs. Deste modo, a maioria dos elementos analisados ocorrem sob as mesmas espécies químicas nas águas de Terronha.

Nas águas de Terronha, o cloreto, o nitrato e o Mn^{3+} representam 100% do total dos respetivos elementos. Para além disto, também o Li^+ , o Na^+ e o K^+ estão presentes nestas águas como as únicas espécies químicas destes elementos, apresentando uma proporção de mais de 99% do total destes elementos. Salienta-se ainda que, o cloro e o sódio encontram-se em concentrações significativamente inferiores na água não mineral de Terronha. Por outro lado, o azoto no estado mais oxidado (N^{5+}), o lítio e o potássio ocorrem com concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. O manganês no estado de oxidação +3 surge na água mineral de Terronha com concentrações substancialmente inferiores.

O flúor nas águas de Terronha encontra-se em concentrações substancialmente inferiores na água não mineral. Este elemento surge, em ambas as águas, sob o ião o fluoreto e, ainda na água não mineral sob o complexo MgF^+ . O fluoreto é a espécie química principal nas águas de Terronha, representando mais de 95% do flúor total.

Na água não mineral de Terronha, o carbono está presente em concentrações ligeiramente inferiores. O carbono surge na água mineral sob as espécies hidrogenocarbonato e carbonato e na água não mineral ocorre sob a forma de hidrogenocarbonato e dióxido de carbono. Nas águas de Terronha, o hidrogenocarbonato é a espécie química predominante, representando na água mineral mais de 96% e na água não mineral aproximadamente 80%.

O enxofre surge nestas águas em dois estados de oxidação diferentes, o -2 e o +6. Em relação ao enxofre no estado reduzido (S^{2-}) apenas ocorre na água mineral sob as espécies hidrogenossulfureto e H_2S . A espécie química principal é o hidrogenossulfureto, apresentando uma proporção superior a 97%. O enxofre no estado mais oxidado (S^{6+}) está presente nas águas de Terronha com concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. Este elemento surge na água mineral sob a forma de sulfato e $NaSO_4$, enquanto na água não mineral ocorre sob as espécies químicas de sulfato, sulfato de cálcio e sulfato de magnésio. O sulfato é a espécie química predominante nas águas de Terronha, representando mais de 90%.

Na água mineral de Terronha, a concentração de silício é ligeiramente inferior. O silício nas águas de Terronha está presente sob a espécie química H_4SiO_4 e na água mineral ainda surge

sob H_3SiO_4 . O complexo H_4SiO_4 é a espécie química principal nestas águas, representando mais de 90% do silício total.

Em relação ao azoto no estado reduzido (N^3), verifica-se que apenas está presente na água mineral de Terronha sob as espécies de amónio e NH_3 . O amónio representa 86,77% e, portanto, é a espécie química predominante.

O magnésio ocorre em concentrações substancialmente inferiores na água mineral sob o ião mais comum Mg^{2+} e, ainda sob os complexos MgF^+ , MgSO_4 , MgCO_3 e MgHCO_3^+ . Na água não mineral, este elemento está presente sob as espécies Mg^{2+} , MgHCO_3^+ e MgSO_4 . A espécie química principal é, em ambas as águas, o Mg^{2+} , representando mais de 89% na água mineral e mais de 96% na água não mineral. De modo decrescente de concentração, na água mineral encontramos o MgF^+ , o MgSO_4 , o MgCO_3 e, por fim, o MgHCO_3^+ . Na água não mineral, o MgHCO_3^+ surge em concentrações ligeiramente superiores ao MgSO_4 .

Nas águas de Terronha, o cálcio ocorre em concentrações significativamente inferiores na água mineral. Este elemento encontra-se na água mineral sob o ião Ca^{2+} e os complexos CaCO_3 , CaSO_4 e CaHCO_3^+ . Por outro lado, na água não mineral surge sob as espécies Ca^{2+} , CaHCO_3^+ e CaSO_4 . O ião Ca^{2+} é nas águas de Terronha a espécie química predominante, apresentando uma proporção de mais de 90% do cálcio total. Na água mineral, o CaCO_3 tem concentração superior ao CaSO_4 que, por sua vez, apresenta uma concentração mais elevada do que CaHCO_3^+ . Acresce ainda referir que, na água não mineral, o complexo CaHCO_3^+ possui concentração ligeiramente superior ao CaSO_4 .

O boro está presente na água não mineral em concentrações substancialmente inferiores sob a espécie química H_3BO_3 . Na água mineral de Terronha surge ainda sob o complexo H_2BO_3^- . O H_3BO_3 é a espécie química principal nas águas de Terronha, apresentando uma proporção de aproximadamente 79% na água mineral, enquanto na água não mineral representa mais de 99% do boro total.

Nas águas de Terronha, o alumínio ocorre com concentrações ligeiramente inferiores na água mineral sob uma única espécie química, o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Por outro lado, o alumínio está presente na água não mineral sob os complexos $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlF_2^+ e AlF_3 . Nestas águas, a espécie química predominante é o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, representando na água mineral aproximadamente 100% e na água não mineral cerca de 87% do alumínio total. Na água não mineral, por ordem decrescente de concentração, encontramos o $\text{Al}(\text{OH})_3$, o $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, o AlF_2^+ e o AlF_3 .

O manganês no estado de oxidação +2 está presente na água mineral de Terronha em concentrações significativamente inferiores. Na água mineral surge sob as espécies químicas MnCO_3 , Mn^{2+} e MnHCO_3^+ , enquanto na água não mineral ocorre sob o íon Mn^{2+} e os complexos MnHCO_3^+ , MnCO_3 e MnSO_4 . A espécie química principal na água mineral é o MnCO_3 com uma proporção de 67% e na água não mineral é o Mn^{2+} , representando este íon cerca de 83%. Nas águas de Terronha, tal como nas águas Santa Cruz e Castro de Avelãs, o manganês no estado de oxidação +2 é um dos dois elementos em que não existe concordância na espécie química predominante entre a água mineral e a água não mineral. Acresce ainda que, na água mineral, o íon Mn^{2+} apresenta concentração superior ao MnHCO_3^+ . Na água não mineral, o MnHCO_3^+ possui concentração mais elevada do que o MnCO_3 que, por sua vez, tem concentração ligeiramente superior ao MnSO_4 .

Na água não mineral de Terronha, o estrôncio ocorre em concentrações substancialmente inferiores sob as espécies químicas Sr^{2+} , SrHCO_3^+ e SrSO_4 . Por outro lado, na água mineral surge sob o íon Sr^{2+} e os complexos SrSO_4 , SrHCO_3^+ e SrCO_3 . O íon Sr^{2+} é, em ambas as águas, a espécie química principal, representando mais de 90% do estrôncio total. Salienta-se ainda que, na água mineral, o complexo SrSO_4 está presente em concentrações ligeiramente superiores ao complexo SrHCO_3^+ que, por sua vez, encontra-se com concentrações mais elevadas do que SrCO_3 . Na água não mineral, o SrHCO_3^+ apresenta concentrações ligeiramente superiores ao SrSO_4 .

O bário encontra-se em concentrações ligeiramente inferiores na água mineral de Terronha. Este elemento surge na água mineral sob o íon Ba^{2+} e os complexos BaSO_4 , BaCO_3 e BaHCO_3^+ , enquanto na água não mineral está presente sob as espécies Ba^{2+} , BaSO_4 e BaHCO_3^+ . Nestas águas, o íon Ba^{2+} é a espécie química predominante, representando mais de 89% do bário total. Na água mineral, o complexo BaSO_4 está presente em concentrações superiores ao BaCO_3 que, por sua vez, apresenta concentrações mais elevadas do que o BaHCO_3^+ . Por outro lado, na água não mineral, o BaSO_4 ocorre em concentrações superiores ao BaHCO_3^+ .

Nas águas de Terronha, o ferro surge em dois estados de oxidação diferentes, o +2 e o +3, em concentrações significativamente inferiores na água mineral. O ferro +2 ocorre na água mineral sob as espécies químicas Fe^{2+} , FeCO_3 , FeHCO_3^+ , FeOH^+ e FeSO_4 , enquanto na água não mineral surge sob Fe^{2+} , FeHCO_3^+ , FeCO_3 e FeSO_4 . O íon Fe^{2+} é a espécie química principal nas águas de Terronha, representando na água mineral aproximadamente 49% e na água não mineral cerca de 84%. Na água mineral, por ordem decrescente de concentração, encontramos o FeCO_3 , o FeHCO_3^+ , o FeOH^+ e o FeSO_4 . Por outro lado, na água não mineral, o FeHCO_3^+ apresenta

concentração superior ao FeCO_3 que, por sua vez, tem uma concentração ligeiramente mais elevada do que FeSO_4 . O ferro no estado de oxidação +3 está presente, na água mineral, sob os complexos Fe(OH)_3 , Fe(OH)_4 e Fe(OH)_2^+ , enquanto na água não mineral surge apenas sob Fe(OH)_3 e Fe(OH)_2^+ . A espécie química principal é, nas águas de Terronha, o Fe(OH)_3 . Este complexo apresenta na água mineral uma proporção de aproximadamente 72% e na água não mineral de cerca de 52%. Salienta-se ainda que, na água mineral, o complexo Fe(OH)_4 encontra-se em concentrações superiores ao Fe(OH)_2^+ .

O zinco está presente na água mineral de Terronha em concentrações substancialmente inferiores sob as espécies químicas $\text{Zn(CO}_3)_2^{2-}$, ZnCO_3 , Zn(OH)_2 , Zn^{2+} , ZnOH^+ e ZnHCO_3^+ . Por outro lado, na água não mineral, este elemento ocorre sob o ião Zn^{2+} e os complexos ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 e ZnSO_4 . Este elemento, tal como o manganês, não apresenta na água mineral e na água não mineral a mesma espécie química predominante. Deste modo, a espécie química principal é, na água mineral de Terronha, o $\text{Zn(CO}_3)_2^{2-}$ com uma proporção de cerca de 45% e na água não mineral é o Zn^{2+} , representando aproximadamente 74% do zinco total. Na água mineral, por ordem decrescente de concentração, encontramos o ZnCO_3 , o Zn(OH)_2 , o Zn^{2+} , o ZnOH^+ e o ZnHCO_3^+ . Por sua vez, na água não mineral, o complexo ZnHCO_3^+ apresenta uma concentração ligeiramente mais elevada do que o ZnCO_3 que, por sua vez, possui concentração superior ao ZnSO_4 .

As águas de Terronha, tal como as águas de Alfaião e Santa Cruz, apresentam maioritariamente concentrações dos elementos analisados inferiores nas águas não minerais. Tal não se verifica para o silício, o magnésio, o cálcio, o boro, o alumínio, o manganês, o ferro e o zinco. No entanto, quando comparamos as mesmas espécies químicas na água mineral e na água não mineral, verificamos que estas surgem em concentrações superiores na água não mineral. Deste modo, 19 das 46 espécies químicas presentes na água não mineral estão em concentrações maiores do que as da água mineral, enquanto apenas 17 das 54 espécies químicas presentes na água mineral estão em concentrações superiores às da água não mineral. Todas as espécies químicas de magnésio, cálcio, manganês no estado de oxidação +3 e ferro no estado de oxidação +3 demonstram o referido anteriormente. Salienta-se ainda que, à exceção do manganês no estado de oxidação +2 e do zinco, as espécies químicas predominantes dos elementos analisados são as mesmas na água mineral e na água não mineral. Assim, como referido anteriormente, as águas de Terronha são mais semelhantes entre si do que as águas de Castro de Avelãs.

A especiação química das águas de Angueira pode ser observada no Quadro IV.22.

Quadro IV.22. Especificação química dos elementos que constituem a componente maioritária e vestigiária das águas de Angueira. Resultados obtidos com o modelo PHREEQC no *software* AquaChem.

Água mineral de Angueira				Água não mineral de Angueira			
Elemento	Espécie química	Concentração (mmol/L)	Proporção (%)	Concentração (mmol/L)	Espécie química	Elemento	
F	F^-	$3,265 \times 10^{-4}$ $3,225 \times 10^{-4}$	100 98,77	100 84,58 5,37 2,84	$5,527 \times 10^{-6}$ $4,675 \times 10^{-6}$ $2,967 \times 10^{-7}$ $1,570 \times 10^{-7}$	F F^- AlF_2^+ AlF^{2+}	
Cl	Cl^-	$1,021 \times 10^{-3}$ $1,021 \times 10^{-3}$	100 100	100 100	$2,370 \times 10^{-4}$ $2,370 \times 10^{-4}$	Cl Cl^-	
C (4)	HCO_3^- CO_2	$3,192 \times 10^{-3}$ $3,057 \times 10^{-3}$ $1,001 \times 10^{-4}$	100 95,77 3,14	100 26,04 73,86	$3,302 \times 10^{-3}$ $8,598 \times 10^{-4}$ $2,439 \times 10^{-3}$	C (4) HCO_3^- CO_2	
S (-2)	HS^- H_2S	$1,524 \times 10^{-11}$ $1,309 \times 10^{-11}$ $2,151 \times 10^{-12}$	100 85,89 14,11				
S (6)	SO_4^{2-} $CaSO_4$ $MgSO_4$ $NaSO_4^-$	$5,853 \times 10^{-5}$ $5,461 \times 10^{-5}$ $2,127 \times 10^{-6}$ $1,152 \times 10^{-6}$ $5,931 \times 10^{-7}$	100 93,30 3,63 1,97 1,01	100 94,85 2,67 2,29	$3,436 \times 10^{-5}$ $3,259 \times 10^{-5}$ $9,177 \times 10^{-7}$ $7,884 \times 10^{-7}$	S (6) SO_4^{2-} $CaSO_4$ $MgSO_4$	
Si	H_4SiO_4	$3,496 \times 10^{-4}$ $3,467 \times 10^{-4}$	100 99,17	100 100	$2,829 \times 10^{-4}$ $2,829 \times 10^{-4}$	Si H_4SiO_4	
N (-3)	NH_4^+ NH_3	$2,221 \times 10^{-5}$ $2,176 \times 10^{-5}$ $4,359 \times 10^{-7}$	100 97,97 1,96				
N (5)	NO_3^-	$2,017 \times 10^{-6}$ $2,017 \times 10^{-6}$	100 100	100 100	$1,129 \times 10^{-4}$ $1,129 \times 10^{-4}$	N (5) NO_3^-	
Li	Li^+	$4,757 \times 10^{-5}$ $4,757 \times 10^{-5}$	100 100	100 99,96	$2,854 \times 10^{-6}$ $2,853 \times 10^{-6}$	Li Li^+	
Na	Na^+	$3,089 \times 10^{-3}$ $3,083 \times 10^{-3}$	100 99,81	100 99,92	$3,959 \times 10^{-4}$ $3,956 \times 10^{-4}$	Na Na^+	
K	K^+	$5,884 \times 10^{-5}$ $5,883 \times 10^{-5}$	100 99,98	100 99,98	$4,093 \times 10^{-5}$ $4,092 \times 10^{-5}$	K K^+	
Mg	Mg^{2+} $MgHCO_3^+$ MgF^+	$2,140 \times 10^{-4}$ $2,037 \times 10^{-4}$ $5,294 \times 10^{-6}$ $2,761 \times 10^{-6}$	100 95,19 2,47 1,29	100 98,70	$1,769 \times 10^{-4}$ $1,746 \times 10^{-4}$	Mg Mg^{2+}	
Ca	Ca^{2+} $CaHCO_3^+$	$3,993 \times 10^{-4}$ $3,837 \times 10^{-4}$ $9,517 \times 10^{-6}$	100 96,09 2,38	100 98,76	$2,171 \times 10^{-4}$ $2,144 \times 10^{-4}$	Ca Ca^{2+}	
B	H_3BO_3 $H_2BO_3^-$	$7,921 \times 10^{-5}$ $7,628 \times 10^{-5}$ $2,921 \times 10^{-6}$	100 96,30 3,69	100 100	$1,563 \times 10^{-6}$ $1,563 \times 10^{-6}$	B H_3BO_3	
Al	$Al(OH)_4^-$ AlF_3	$2,558 \times 10^{-7}$ $2,467 \times 10^{-7}$ $4,863 \times 10^{-9}$	100 96,44 1,90	100 1,18 2,79 52,32 27,68 10,95 3,47	$5,671 \times 10^{-7}$ $6,707 \times 10^{-9}$ $1,584 \times 10^{-8}$ $2,967 \times 10^{-7}$ $1,570 \times 10^{-7}$ $6,212 \times 10^{-8}$ $1,968 \times 10^{-8}$	Al $Al(OH)_4^-$ AlF_3 AlF_2^+ AlF^{2+} $Al(OH)_2^+$ $AlOH^{2+}$	
Mn (2)	Mn^{2+} $MnCO_3$ $MnHCO_3^+$	$1,056 \times 10^{-6}$ $6,264 \times 10^{-7}$ $2,955 \times 10^{-7}$ $1,279 \times 10^{-7}$	100 59,32 27,98 12,11	100 93,41 6,01	$9,466 \times 10^{-9}$ $8,842 \times 10^{-9}$ $5,688 \times 10^{-10}$	Mn (2) Mn^{2+} $MnHCO_3^+$	
Mn (3)	Mn^{3+}	$1,727 \times 10^{-36}$ $1,727 \times 10^{-36}$	100 100	100 100	$1,241 \times 10^{-29}$ $1,241 \times 10^{-29}$	Mn (3) Mn^{3+}	
Sr	Sr^{2+} $SrHCO_3^+$	$1,770 \times 10^{-6}$ $1,711 \times 10^{-6}$ $4,444 \times 10^{-8}$	100 96,67 2,51	100 98,72	$9,679 \times 10^{-7}$ $9,555 \times 10^{-7}$	Sr Sr^{2+}	
Ba	Ba^{2+} $BaHCO_3^+$ $BaSO_4$	$2,476 \times 10^{-8}$ $2,394 \times 10^{-8}$ $3,986 \times 10^{-10}$ $3,615 \times 10^{-10}$	100 96,69 1,61 1,46	100 98,33 1,12	$6,335 \times 10^{-8}$ $6,229 \times 10^{-8}$ $7,121 \times 10^{-10}$	Ba Ba^{2+} $BaSO_4$	
Fe (2)	Fe^{2+} $FeHCO_3^+$ $FeCO_3$	$5,840 \times 10^{-7}$ $4,204 \times 10^{-7}$ $9,631 \times 10^{-8}$ $5,989 \times 10^{-8}$	100 71,99 16,49 10,26				
Fe (3)	$Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_2^+$ $Fe(OH)_4^-$	$1,498 \times 10^{-13}$ $1,228 \times 10^{-13}$ $2,090 \times 10^{-14}$ $6,135 \times 10^{-15}$	100 81,98 13,95 4,10				
				100 90,80 8,23	$1,989 \times 10^{-8}$ $1,806 \times 10^{-8}$ $1,637 \times 10^{-9}$	Zn Zn^{2+} $ZnHCO_3^+$	

De acordo com o quadro anterior constata-se que, a água mineral e não mineral de Angueira são mais semelhantes entre si do que as águas de Terronha. Assim, a maioria dos elementos analisados ocorrem sob as mesmas espécies químicas.

Nas águas de Angueira, o cloreto, o nitrato e o Mn^{3+} constituem as únicas espécies químicas, representando 100% do total dos respectivos elementos. As espécies H_4SiO_4 , Li^+ , Na^+ e K^+ também surgem nestas águas como as únicas espécies químicas destes elementos. Acresce ainda que, os iões Na^+ e K^+ estão presentes em proporções superiores a 99% do total destes elementos, que o complexo H_4SiO_4 representa na água não mineral 100% do silício e, por fim, que o Li^+ surge na água mineral com uma proporção de 100%. O cloro, o lítio e o sódio ocorrem em concentrações substancialmente inferiores na água não mineral. Por outro lado, na água mineral de Angueira, o azoto no estado de oxidação +5 e o manganês no estado de oxidação +3 estão presentes em concentrações significativamente inferiores. Salienta-se ainda que, o silício e o potássio surgem na água não mineral de Angueira em concentrações ligeiramente inferiores.

O flúor na água não mineral encontra-se em concentrações substancialmente inferiores. Nas águas de Angueira, este elemento surge sob o ião o fluoreto e, na água não mineral, ocorre ainda sob os complexos AlF_2^+ e AlF^{2+} . O fluoreto é a espécie química predominante nestas águas, representando na água mineral aproximadamente 99% e na água não mineral cerca de 85% do flúor total. A espécie química AlF_2^+ apresenta concentração ligeiramente superior ao complexo AlF^{2+} .

Nas águas de Angueira, o carbono está presente em concentrações ligeiramente inferiores na água mineral. Este elemento ocorre nestas águas sob as espécies químicas hidrogenocarbonato e dióxido de carbono. A espécie química dominante na água mineral de Angueira é o hidrogenocarbonato e na água não mineral é o dióxido de carbono. Assim, verifica-se que ao nível do carbono não existe concordância em relação à espécie química principal.

Em relação ao enxofre constata-se que, nestas águas, surge em dois estados de oxidação diferentes, o -2 e o +6. O enxofre no estado de oxidação -2 apenas ocorre na água mineral sob as espécies hidrogenossulfureto e H_2S , constituindo a primeira, a espécie química principal com uma proporção superior a 85%. O enxofre no estado de oxidação +6 encontra-se nas águas de Angueira com concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral. Na água mineral está presente sob a forma de sulfato, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio e $NaSO_4$, enquanto na água não mineral apenas surge sob as três primeiras espécies químicas. O sulfato é a espécie química principal nas águas de Angueira, representando mais de 90%.

O azoto no estado de oxidação -3 apenas ocorre na água mineral de Angueira sob a forma de amónio e NH_3 . A espécie química predominante é o amónio, representando mais de 97%.

Na água não mineral de Angueira, o magnésio encontra-se em concentrações ligeiramente inferiores apenas sob o ião mais comum Mg^{2+} . Por outro lado, na água mineral, está presente sob as espécies químicas Mg^{2+} , MgHCO_3^+ e MgF^+ . A espécie química principal é, em ambas as águas, o Mg^{2+} , representando mais de 95% do magnésio total. Na água mineral de Angueira, o MgHCO_3^+ surge em concentrações ligeiramente superiores ao complexo MgF^+ .

O cálcio surge em concentrações ligeiramente inferiores na água não mineral apenas sob a espécie Ca^{2+} . Na água mineral, este elemento encontra-se sob o ião Ca^{2+} e o complexo CaHCO_3^+ . O ião Ca^{2+} é, em ambas as águas, a espécie química predominante, apresentando uma proporção de mais de 96% do cálcio total.

Nas águas de Angueira, o boro está presente em concentrações significativamente inferiores na água não mineral. Este elemento ocorre na água mineral sob os complexos H_3BO_3 e H_2BO_3^- , pelo que na água não mineral apenas surge sob a forma de H_3BO_3 . A espécie química principal é, nas águas de Angueira, o H_3BO_3 . Na água mineral este complexo apresenta uma proporção superior a 96%, enquanto na água não mineral representa 100% do boro total.

O alumínio surge com concentração ligeiramente inferior na água mineral sob as espécies químicas Al(OH)_4^- e AlF_3 . Por outro lado, na água não mineral, este elemento encontra-se ainda sob os complexos AlF_2^+ , AlF^{2+} , Al(OH)_2^+ e AlOH^{2+} . Na água mineral de Angueira, a espécie química predominante é o Al(OH)_4^- com uma proporção de cerca de 96% e na água não mineral é o AlF_2^+ , representando aproximadamente 52% do alumínio total. De modo decrescente de concentração na água não mineral, encontramos o AlF^{2+} , o Al(OH)_2^+ , o AlOH^{2+} , o AlF_3 e o Al(OH)_4^- . Tal como no carbono, também não existe concordância na espécie química dominante nas águas de Angueira.

Na água não mineral de Angueira, o manganês no estado de oxidação +2 está presente em concentrações substancialmente inferiores. Este elemento ocorre na água mineral sob as espécies Mn^{2+} , MnCO_3 e MnHCO_3^+ , enquanto na água não mineral encontra-se sob o ião Mn^{2+} e o complexo MnHCO_3^+ . A espécie química principal nas águas de Angueira é o Mn^{2+} , representando na água mineral cerca de 59% e na água não mineral aproximadamente 93%. Acresce ainda que, na água mineral, o MnCO_3 apresenta concentração ligeiramente superior ao MnHCO_3^+ .

O estrôncio surge em concentrações significativamente inferiores na água não mineral apenas sob uma única espécie, o Sr^{2+} . Na água mineral de Angueira, este elemento está presente

sob as espécies químicas Sr^{2+} e SrHCO_3^+ . O íon Sr^{2+} é, em ambas as águas, a espécie química predominante, representando mais de 96% do estrôncio total.

Nas águas de Angueira, o bário encontra-se em concentrações ligeiramente inferiores na água mineral. Este elemento surge na água mineral sob as espécies Ba^{2+} , BaHCO_3^+ e BaSO_4 . Por outro lado, na água não mineral ocorre sob o íon Ba^{2+} e o complexo BaSO_4 . Nestas águas, o íon Ba^{2+} é a espécie química principal, representando mais de 96% do bário total. Na água mineral, o BaHCO_3^+ está presente em concentrações ligeiramente superiores ao complexo BaSO_4 .

Em relação ao ferro constata-se que, surge em dois estados de oxidação diferentes, o +2 e o +3, apenas na água mineral. O ferro +2 encontra-se, por ordem decrescente de concentração, sob as espécies químicas Fe^{2+} , FeHCO_3^+ e FeCO_3 . O íon Fe^{2+} é a espécie química predominante, representando aproximadamente 72%. Por outro lado, o ferro no estado de oxidação +3 está presente sob os complexos $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. A espécie química principal é o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com uma proporção de mais de 81%. Acresce ainda que, o $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ocorre em concentrações superiores ao complexo $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

O zinco está presente apenas na água não mineral de Angueira sob as espécies químicas Zn^{2+} e ZnHCO_3^+ . O Zn^{2+} é a espécie química dominante, representando mais de 90% do zinco total.

Nas águas de Angueira verifica-se que, na maioria dos elementos analisados, as concentrações são inferiores na água não mineral. Tal não se verifica para o carbono, o azoto no estado de oxidação +5, o alumínio, o manganês no estado de oxidação +3 e o bário. Acresce ainda que, apenas no alumínio e no carbono, as espécies químicas predominantes dos elementos analisados não são as mesmas na água mineral e na água não mineral de Angueira. Estas águas também se mostram muito semelhantes entre si.

Em suma, relativamente à especiação química das águas em estudo, verifica-se que os íões NO_3^- , Cl^- , Li^+ , Na^+ , K^+ e Mn^{3+} são as únicas espécies químicas dos respetivos elementos e, portanto, constituem as espécies dominantes. O fluoreto é a espécie dominante em todas as águas em estudo constatando-se que, nas águas de Alfaião e nas águas não minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha, surge ainda o complexo MgF^+ . Por outro lado, na água não mineral de Angueira ocorrem, para além do fluoreto, dois complexos com o alumínio. Deste modo, constata-se que, à exceção da água mineral de Alfaião, todas as águas minerais apresentam o fluoreto como a única espécie química. Em relação ao carbono, apenas na água não mineral de Angueira é que o hidrogenocarbonato não é a espécie química principal. O enxofre no estado reduzido (S^{2-}) está presente unicamente nas águas minerais, com a exceção da água mineral de

Alfaião. Tal pode sugerir, como se referiu anteriormente, uma grande semelhança entre a água mineral e não mineral de Alfaião. Por sua vez, o enxofre no estado mais oxidado (S^{6+}) nas águas em estudo, tem como espécie química dominante o sulfato. O complexo H_4SiO_4 é em todas as águas a espécie principal, pelo que apenas nas águas não minerais e nas minerais de Alfaião e Angueira é a única espécie química de silício. Em relação ao azoto no estado de oxidação -3 verifica-se que, só nas águas minerais, à exceção de Alfaião e Castro de Avelãs, é que este elemento ocorre. Nas águas em estudo, o amónio é a espécie química dominante do azoto no estado reduzido (N^3). O ião Mg^{2+} é sempre a espécie principal nas águas em estudo verificando-se que, apenas na água não mineral de Angueira, constitui a única espécie química de magnésio. Do mesmo modo, também o ião Ca^{2+} é a espécie química predominante. O boro apenas não se encontra presente nas águas não minerais de Alfaião e Santa Cruz pelo que, à exceção da água mineral de Castro de Avelãs, a espécie principal é o complexo H_3BO_3 . A espécie $Al(OH)_4^-$ apenas não é a espécie química dominante na água não mineral de Angueira. Por outro lado, à exceção das águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha, o ião Mn^{2+} é a espécie predominante. Em relação ao elemento estrôncio, constata-se que Sr^{2+} é a espécie química principal, constituindo a única espécie na água não mineral de Angueira. O bário apenas não está presente na água mineral de Santa Cruz e o ião Ba^{2+} é sempre a espécie dominante. Na água não mineral de Angueira, o ferro não ocorre em nenhum dos estados de oxidação (+2 e +3). Assim, o ferro no estado de oxidação +2 tem como espécie predominante Fe^{2+} , exceto nas águas minerais de Santa Cruz e Castro de Avelãs, em que é o complexo $FeCO_3$. Por outro lado, no estado de oxidação +3, a espécie principal é o $Fe(OH)_3$, com a exceção da água não mineral de Santa Cruz e da água mineral de Castro de Avelãs. O zinco não surge na água não mineral de Alfaião, nas águas de Castro de Avelãs e na água mineral de Angueira, pelo que o ião Zn^{2+} é a espécie química predominante nas águas não minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira. O complexo $ZnCO_3$ é dominante na água mineral de Alfaião, por outro lado, nas águas minerais de Santa Cruz e Terronha é o complexo $Zn(CO_3)_2^{2-}$.

De acordo com o descrito anteriormente verifica-se que, parece existir uma semelhança acentuada entre as águas de Alfaião. Salienta-se ainda, a questão da água não mineral de Angueira, em que o hidrogenocarbonato não é a espécie química dominante e o facto de não estar presente qualquer tipo de ferro.

Interação água-rocha

As águas naturais possuem grande capacidade de dissolução e elevada reatividade, o que explica a grande quantidade de substâncias dissolvidas (Custodio e Llamas, 1983). Neste sentido, as águas podem dissolver gases, líquidos e/ou sólidos (Custodio e Llamas, 1983).

De um modo geral, a interação água-rocha pretende compreender as reações termodinâmicas entre as fases, líquida (água) e sólida (minerais, rochas, sedimentos, etc.). Como facilmente se depreende, a composição química das águas subterrâneas depende da composição mineralógica do meio por onde esta circula, principalmente das interações água-rocha que ocorrem ao longo do seu percurso. Assim, a alteração química dos minerais ocorre, fundamentalmente porque as águas de infiltração estão subsaturadas nos diversos elementos. Acresce ainda que, nos granitos, os minerais primários encontram-se termodinamicamente instáveis junto à superfície, pelo que ao longo do percurso subterrâneo das águas participam em reações entre as fases, sólida e líquida, tendendo estas para o equilíbrio termodinâmico.

A mobilidade dos elementos na fase líquida é controlada pelo equilíbrio das soluções, no entanto existem fatores externos que interferem com esses equilíbrios (Chambel, 1989).

Assim, as interações água-rocha resultam em dois processos essenciais que controlam a química de fluidos, a dissolução dos minerais constituintes das rochas que estão em contacto com o fluido e a precipitação de minerais secundários.

Índice de Saturação

A interpretação dos fenómenos anteriormente referidos é, usualmente efetuada com recurso a modelos de estado de equilíbrio. Neste trabalho, tal como a especiação química, o índice de saturação foi determinado no *software* AquaChem através do modelo “PHREEQC”.

Antes de iniciar o estudo dos índices de saturação é importante lembrar que, se considerou metade do limite de deteção, do fluoreto nas águas não minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Angueira (0,105 mg/L), do cloreto nas águas não minerais de Alfaião, Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha (1,4 mg/L), do nitrato nas águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Angueira e nas águas de Terronha (0,125 mg/L) e do magnésio na água mineral de Castro de Avelãs (0,015 mg/L).

O índice de saturação (IS) determina o equilíbrio de uma solução em relação a uma determinada fase sólida através da expressão:

$$IS = \frac{Q}{K_s}$$

em que,

Q é o quociente da reação, isto é, o produto da atividade iónica da solução;

K_s é a constante de equilíbrio da reação.

De acordo com a fórmula anterior, uma solução pode estar subsaturada, em equilíbrio ou sobressaturada, em relação a uma determinada fase mineral (Custodio e Llamas, 1983; Appelo e Postma, 2010; Hounslow, 1995). A solução está subsaturada quando $IS < 0$ ou $Q < K_s$, pelo que o mineral esperado deve manter-se em solução. O equilíbrio químico entre a solução e a fase sólida ocorre quando $IS = 0$ ou $Q = K_s$. Deste modo, a velocidade da reação fase sólida/solução é igual à da solução/fase sólida. Acresce ainda que, valores de índice de saturação próximos de zero, normalmente também são considerados como equilíbrio químico. A sobressaturação de uma solução ocorre quando $IS > 0$ ou $Q > K_s$, pelo que a fase mineral pode precipitar (Custodio e Llamas, 1983; Appelo e Postma, 2010; Hounslow, 1995).

A Figura IV.50 ilustra os valores dos índices de saturação para as águas em estudo.

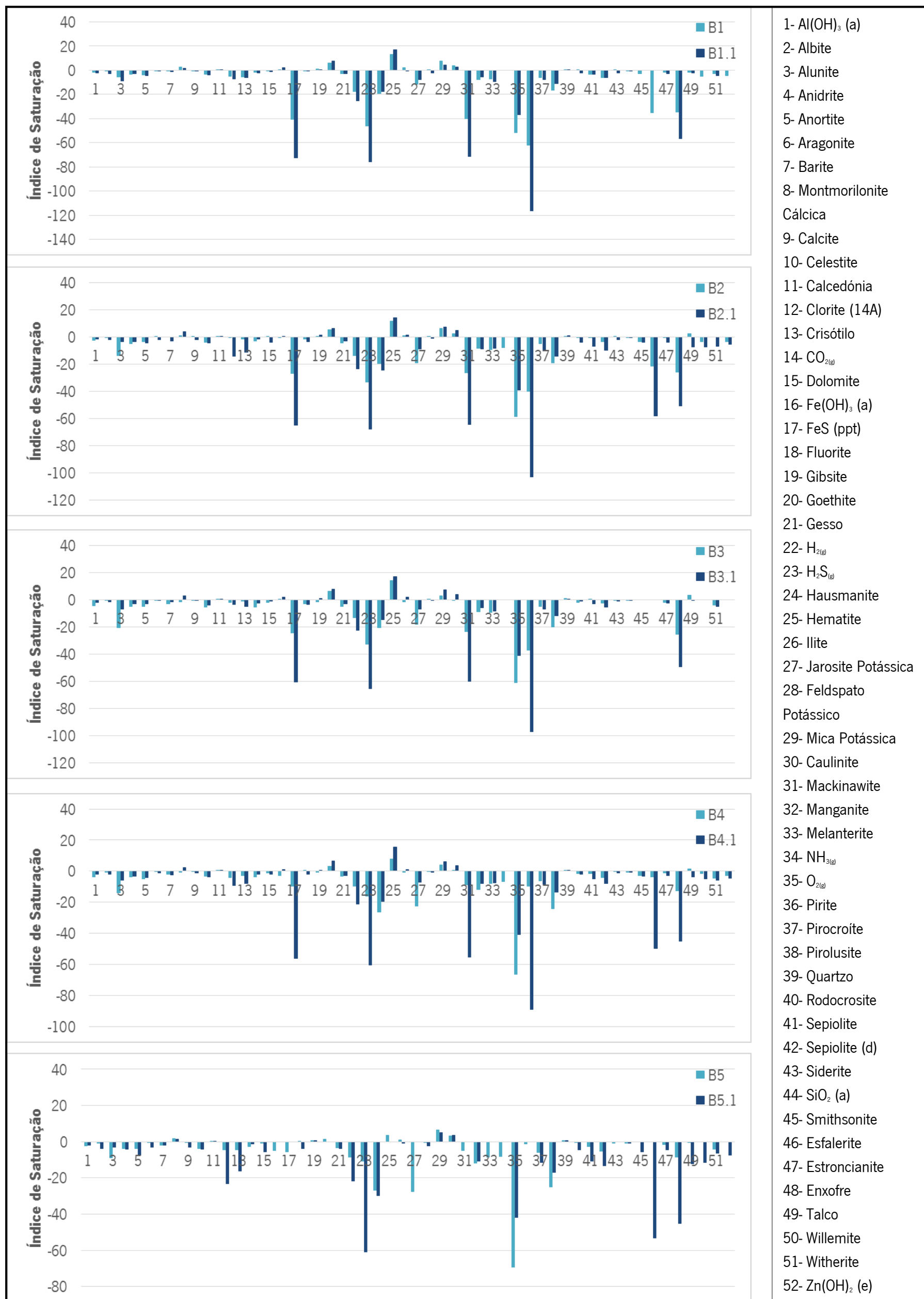


Figura IV.50. Distribuição dos valores de índice de saturação das diferentes fases sólidas e gasosas nas águas em estudo.

De acordo com a figura anterior constata-se uma certa similitude entre as águas em estudo. Esta observa-se nitidamente nas águas não minerais, quando as fases sólidas e gasosas estão em estado de subsaturação. No entanto, verifica-se que apenas para a anidrite, calcedónia, quartzo e SiO_2 (a) é que existe semelhança entre as águas minerais e as respetivas águas não minerais. Acresce ainda que, em alguns minerais não existe concordância entre as águas minerais e não minerais, numa das cinco ocorrências em estudo. Deste modo, não se constata estas semelhanças apenas, nas águas de Alfaião em relação à barite e nas águas de Castro de Avelãs relativamente à celestite. Para além disto, verifica-se que as águas minerais são mais semelhantes entre si do que com as próprias não minerais e, ainda que as águas minerais de Terronha e Angueira, em alguns casos, assemelham-se mais entre si do que com as restantes águas minerais.

O grau de evolução das águas naturais nos substratos geológicos pode ser estimado através da interpretação dos diagramas de estabilidade mineral. No Quadro IV.23 pode-se observar o diagrama de estabilidade mineral para as águas em estudo, demonstrando o equilíbrio entre estas e as fases sólidas mais relevantes.

Quadro IV.23. Diagrama de estabilidade mineral das águas em estudo que ilustra os estados de equilíbrio. Este foi elaborado com base nos valores dos índices de saturação. A sigla s/v significa que não existe valor para determinada espécie mineral. Por sua vez, os símbolos + e - significam respectivamente sobresaturação e subsaturação.

	B1	B1.1	B2	B2.1	B3	B3.1	B4	B4.1	B5	B5.1
Albite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alunite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anidrite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anortite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aragonite	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Barite	-	-	s/v	-	-	-	-	-	-	-
Montmorilonite cálcica	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
Calcite	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Celestite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Calcedónia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Clorite (14A)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Crisótilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dolomite	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Fluorite	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-
Gibbsite	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
Goethite	+	+	+	+	+	+	+	+	+	s/v
Gesso	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hausmanite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hematite	+	+	+	+	+	+	+	+	+	s/v
Ilite	+	-	+	+	-	+	-	+	+	-
Jarosite Potássica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	s/v
Feldspato Potássico	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-
Mica potássica	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Caulinite	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Mackinawite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	s/v
Manganite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Melanterite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	s/v
Pirite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	s/v
Pirocroite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirolusite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Quartzo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rodocrosite	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sepiolite	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Sepiolite (d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Siderite	+	-	+	-	-	-	-	-	-	s/v
Smithsonite	-	s/v	-	-	s/v	s/v	-	-	s/v	-
Esfalerite	-	s/v	-	-	s/v	s/v	-	-	s/v	-
Estroncianite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Talco	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-
Willemite	-	s/v	-	-	s/v	s/v	-	-	s/v	-
Witherite	-	-	s/v	-	-	-	-	-	-	-

Pela observação do quadro anterior constata-se que, as águas em estudo encontram-se maioritariamente em subsaturação com os minerais considerados. Deste modo, todas as águas, (quer minerais como não minerais) estão subsaturadas em relação aos minerais de albite, alunite, anidrite, anortite, celestite, clorite, crisótilo, gesso, hausmanite, manganite, pirocroite, pirolusite, sepiolite (d) e estroncianite. Em alguns minerais como barite, jarosite potássica, makinawite, melanterite, pirite, smithsonite, esfalerite, willemite e witherite nem todas as águas encontram-se subsaturadas, uma vez que, não apresentam valores para estes minerais. Tal sucede devido às condições de pH, Eh e temperatura das águas, visto que estes fatores condicionam as reações existentes na interação água-rocha.

Por outro lado, as águas em estudo estão sobressaturadas em relação à calcedónia, micas potássicas e quartzo. Nos minerais, hematite e goethite, nem todas as águas se encontram sobressaturadas, não apresentando valores de índice de saturação pelos motivos referidos anteriormente.

Acresce ainda que, em relação aos minerais aragonite, calcite, dolomite, fluorite, feldspato potássico, rodocrosite, sepiolite, siderite e talco, as águas em estudo estão maioritariamente subsaturadas nestas fases minerais, apesar de algumas águas se encontrarem sobressaturadas. Por outro lado, a maioria das águas em estudo encontram-se sobressaturadas nos minerais caulinite, illite, gibbsite e montmorilonite cálcica, não obstante a existência de águas subsaturadas nestes minerais. Tal demonstra, mais uma vez, o carácter subsaturado das águas em estudo na maioria dos minerais.

Em suma constata-se que, nas águas em estudo a possibilidade de precipitação mineral recai, essencialmente, na classe mineral dos silicatos, podendo também ocorrer a precipitação de óxidos de alumínio (gibbsite) e ferro (hematite e goethite).

Razões hidrogeoquímicas em relação à água do mar

As razões hidrogeoquímicas consistem em relações entre os íons dissolvidos de uma água. A comparação entre as razões hidrogeoquímicas nas águas subterrâneas com as da água do mar permite compreender a influência da água do mar, podendo inferir-se a existência de processos de interação água-rocha. Deste modo, a determinação das razões hidrogeoquímicas nas águas em estudo e na água do mar foi efetuada automaticamente pelo *software* AquaChem.

O Quadro IV.24 ilustra os valores das razões hidrogeoquímicas, em mg/L, para as águas em estudo, assim como, para a água do mar.

Quadro IV.24. Valores das razões hidrogeoquímicas nas águas em estudo e na água do mar. Estes valores foram determinados com recurso ao *software* AquaChem.

	Água do mar	B1	B1.1	B2	B2.1	B3	B3.1	B4	B4.1	B5	B5.1
Ca²⁺/Mg²⁺	0,319	1,054	2,317	2,727	2,233	44,67	1,955	10,59	2,622	3,077	2,023
Ca²⁺/SO₄²⁻	0,152	1,565	3,083	1,456	1,942	0,105	1,517	0,111	1,481	2,847	2,636
Na⁺/Cl⁻	0,556	6,324	4,071	15,28	4,214	15,24	10,43	2,065	9,714	1,961	1,083

Pela observação do quadro anterior verifica-se que nas águas em estudo existe um maior enriquecimento de cálcio em relação ao magnésio, assim como, um enriquecimento de sódio em relação ao cloreto. Nas águas minerais de Castro de Avelãs e Terronha, ao contrário das restantes águas em estudo, constata-se que existe um empobrecimento de cálcio em relação ao sulfato.

Na água do mar, o magnésio ocorre em concentrações maiores do que o cálcio (Hem, 1985). Contudo, como se referiu anteriormente, existe um enriquecimento de cálcio em relação ao magnésio. Assim, pode inferir-se a existência de outros processos/reações que diminuam a concentração de magnésio e/ou aumentem a concentração de cálcio. O mesmo sucede com as restantes razões hidrogeoquímicas.

Índices Hidrogeoquímicos

Os índices hidrogeoquímicos consistem em razões hidrogeoquímicas entre os iões dissolvidos nas águas. Contudo, estas relações entre os iões dissolvidos podem indicar a relação existente entre a litologia dos terrenos por onde circula, a ação de fenómenos modificadores e/ou a química da água, isto é, uma característica específica dessa água (Custodio e Llamas, 1983). A determinação dos índices hidrogeoquímicos foi efetuada numa folha de cálculo e os seus valores estão em meq/L, tal como indica o símbolo “r”.

A concentração de magnésio na água mineral de Castro de Avelãs é inferior ao limite de deteção e, portanto, utilizou-se a mesma metodologia que na componente maioritária, considerando-se metade desse valor (0,0012 meq/L). Nas águas não minerais de Alfaião, Santa Cruz, Castro de Avelãs e Terronha procedeu-se de igual forma em relação aos teores de cloreto, considerando-se assim 0,0394 meq/L.

No Quadro IV.25 pode-se observar os valores dos índices hidrogeoquímicos calculados para as águas em estudo.

Quadro IV.25. Valores dos índices hidrogeoquímicos nas águas em estudo, expressos em meq/L.

	B1	B1.1	B2	B2.1	B3	B3.1	B4	B4.1	B5	B5.1
rMg/rCa	1,555	0,712	0,600	0,733	0,041	0,846	0,167	0,627	0,525	0,811
rK/rNa	0,015	0,008	0,006	0,031	0,003	0,017	0,010	0,066	0,019	0,106
rNa/rCa	5,196	0,147	62,8	0,387	101,7	0,584	32,3	0,607	3,863	0,910
rNa/r(Ca+Mg)	2,033	0,086	39,3	0,223	97,6	0,317	27,7	0,373	2,533	0,503
rCl/rHCO₃	0,073	0,015	0,045	0,032	0,090	0,017	0,693	0,020	0,327	0,276
rSO₄/rCl	0,499	5,75	0,050	3,62	0,385	7,57	0,126	6,91	0,078	0,286

Índice rMg/rCa

A relação rMg/rCa permite inferir a influência do substrato geológico nas águas. Normalmente, os valores na água do mar é, em média, 5 e nas águas continentais varia entre 0,3 e 1,5 (Custodio e Llamas, 1983). Os valores próximos de 1 sugerem a influência de terrenos dolomíticos ou com serpentina, enquanto valores superiores a 1 indiciam a relação com terrenos ricos em silicatos magnesianos, como é o caso dos gabros e basaltos (Custodio e Llamas, 1983). Neste sentido, quando a razão rMg/rCa se aproxima de 1 é bastante provável que exista remoção do cálcio em solução (Hounslow, 1995).

Nesta relação, se a concentração de magnésio é maior do que a do cálcio, é possível uma de duas situações. Deste modo, pode ocorrer a dissolução de minerais ferromagnesianos das rochas máficas ou ultramáficas, em que o TSD é baixo (TSD=100-200 mg/L) ou pode existir intrusão salina e, portanto, o TSD é mais elevado, superior a 500 mg/L (Hounslow, 1995).

Em rochas sedimentares constata-se que, o valor mais elevado da razão rMg/rCa deverá ocorrer aquando da dissolução de dolomite, pelo que, conseqüentemente, a concentração de cálcio será aproximadamente igual à de magnésio (Meisler e Becher, 1967).

Salienta-se ainda que, em processos de troca iónica que produzem o abrandamento da água, o cálcio é mais facilmente fixado do que o magnésio, pelo que esta razão aumenta. No entanto, isto não pode ser considerado como uma regra geral, uma vez que, depende da concentração inicial desses iões (Custodio e Llamas, 1983).

Nas águas em estudo verifica-se que, apenas a água mineral de Alfaião apresenta valor superior a 1 e que as restantes águas em estudo, com exceção da água mineral de Castro de Avelãs, apresentam valores próximos de 1.

Índice rK/rNa

A razão rK/rNa , em água doces, apresenta valores que variam entre 0,001 e 1, contudo os valores mais frequentes variam entre 0,004 e 0,3 (Schoeller, 1956). Por outro lado, os valores desta relação na água do mar variam entre 0,02 e 0,025 (Custodio e Llamas, 1983).

Esta relação é menor na água do que nas rochas por onde circula devido à fixação preferencial de potássio no substrato geológico, apresentando valores mais inferiores quanto mais concentrada em sais está a água (Custodio e Llamas, 1983).

A meteorização de rochas ígneas deveria produzir as mesmas quantidades de potássio e sódio, no entanto a concentração de sódio é, normalmente superior à de potássio (Hounslow, 1995).

De um modo geral, verifica-se que as águas em estudo apresentam valores muito próximos, excetuando na água mineral de Castro de Avelãs e nas águas não minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira. Na água mineral de Castro de Avelãs, o índice rK/rNa tem valor relativamente inferior aos das restantes águas, enquanto as águas não minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira apresentam valores elevados, atingindo esta último um valor de 0,106.

Índice rNa/rCa e $rNa/r(Ca+Mg)$

Os índices hidrogeoquímicos rNa/rCa e $rNa/r(Ca+Mg)$ são bastante interessantes, uma vez que, as relações entre os iões de cálcio, sódio e magnésio permitem estudar os processos de troca iónica, assim como, comparar com os valores das rochas dos aquíferos (Custodio e Llamas, 1983).

Salienta-se ainda que, a relação rNa/rCa pode ser utilizada para distinguir a litologia sujeita a meteorização, mais concretamente para distinguir entre silicatos e carbonatos (Hounslow, 1995). Nas águas em que se verifica a meteorização de carbonatos, esta relação é, geralmente muito baixa. Tal sucede apenas quando se considera que não existem processos de troca iónica significativos (Hounslow, 1995).

Nas razões rNa/rCa e $rNa/r(Ca+Mg)$ constata-se que, os valores nas águas não minerais são muito baixos, enquanto nas águas minerais são substancialmente mais elevados.

Índice $rCl/rHCO_3$

A relação $rCl/rHCO_3$ é bastante interessante para o estudo hidrogeoquímico das águas. Assim, esta permite caracterizar a evolução da composição química durante a circulação das águas subterrâneas devido à concentração relativamente constante de hidrogenocarbonato (Custodio e Llamas, 1983). A existência de processos de redução de sulfatos ou de contribuições exteriores de dióxido de carbono nas águas podem aumentar a concentração de hidrogenocarbonato, pelo que nestes casos a utilização deste índice hidrogeoquímico deve ser cautelosa. A precipitação de calcite é outro processo que também pode influenciar esta razão. Acresce ainda que, permite caracterizar a intrusão marinha, visto que esta razão, na água do mar varia entre 20 e 50, enquanto nas águas continentais varia entre 0,1 e 5. Esta relação é muito menor quando o aumento de cloretos se deve à concentração de sais em zonas de irrigação do que quando esse aumento ocorre devido a intrusão marinha (Custodio e Llamas, 1983).

Os valores da relação $rCl/rHCO_3$ indicam que as águas em estudo são claramente águas continentais, variando estas entre 0,015 e 0,693. As águas não minerais de Alfaião, Santa Cruz, Castro de Avelãs e Angueira são as que apresentam valores mais baixos, contudo relembra-se que nestas a concentração de cloreto utilizada corresponde a metade do limite de deteção (0,039 meq/L).

Índice rSO_4/rCl

O índice hidrogeoquímico rSO_4/rCl também permite caracterizar a evolução da composição química durante a circulação das águas subterrâneas, uma vez que, a concentração de sulfato em águas relativamente salinas tende a manter-se constante. Contudo, tal como a razão $rCl/rHCO_3$, não é muito útil quando existe redução de sulfatos nas águas (Custodio e Llamas, 1983).

Em águas pouco ou moderadamente salinas, esta razão pode ser semelhante à das rochas do aquífero, pelo que o seu valor mantém-se aproximadamente constante à medida que a água se concentra (Custodio, 1974). Esta relação diminui de utilidade quando existe saturação de sulfato devido à elevada salinidade (Custodio e Llamas, 1983).

As águas minerais, assim como, a água não mineral de Angueira apresentam valores muito baixos. Por sua vez, nas águas não minerais com exceção da referida anteriormente, este índice hidrogeoquímico é mais elevado, atingindo 7,57 em Castro de Avelãs.

Análise temporal do quimismo das águas minerais

A análise temporal das águas naturais é bastante útil, visto que permite compreender a estabilidade química das águas, ao longo do tempo.

Neste trabalho apenas foi possível analisar temporalmente as águas minerais, uma vez que, apenas existem análises químicas destas. Deste modo, foram utilizados os dados deste trabalho, assim como, de 1969/1970 (D'Almeida e Almeida, 1970) e 2012 (Lima *et al.*, 2013).

Parâmetros globais

Como se referiu anteriormente, um estudo dos parâmetros globais permite conhecer, de um modo geral, a química das águas. Os parâmetros globais incluem uma grande variedade de parâmetros. No entanto, na análise temporal apenas alguns destes se destacaram, como sejam a temperatura da água, a condutividade elétrica calculada a 25°C, o pH, a sílica, o enxofre total e o resíduo seco a 180°C.

Os valores de temperatura das águas apenas foram determinados em 2012 e 2013, como se pode observar na Figura IV.51. Assim, na água mineral de Terronha verifica-se que, existe uma certa semelhança dos valores neste parâmetro. Por outro lado, nas águas de Alfaião e Santa Cruz, a diferença entre os anos 2012 e 2013 é mais acentuada, aproximadamente 6°C. Estas diferenças podem ser explicadas devido à estação do ano em que as águas foram recolhidas, uma vez que, as análises químicas de 2012 foram no Inverno (Dezembro), enquanto as de 2013 foram no Verão (Julho).

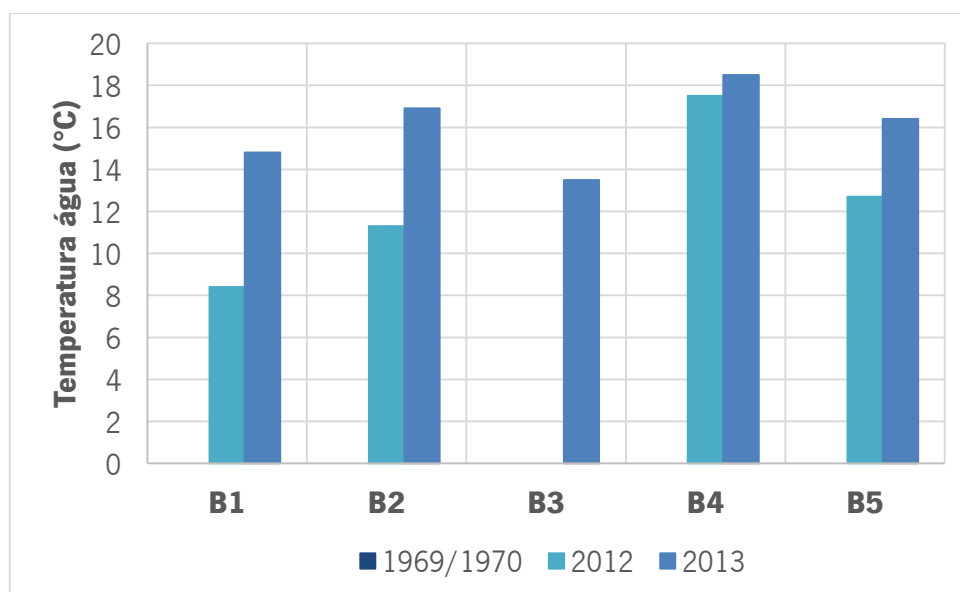


Figura IV.51. Distribuição dos valores de temperatura da água ao longo do tempo.

A variação dos valores de condutividade elétrica das águas minerais em estudo pode ser observada na Figura IV.52. Deste modo, verifica-se que nas águas minerais de Alfaião e Santa Cruz existe uma diferença assinalável entre as amostras de águas mais recentes (2012 e 2013) com a amostra de água de 1969. Tal poderia ser explicado pela imprecisão dos métodos analíticos e pela evolução do conhecimento a esse nível. Contudo para tal ser plausível não se poderia verificar a semelhança de valores deste parâmetro, como se observa nas águas minerais de Castro de Avelãs, Terronha e Angueira. Assim, pode-se inferir que nas águas minerais de Alfaião e Santa Cruz tenha existido algum fenómeno modificador e/ou evolução da composição química destas águas.

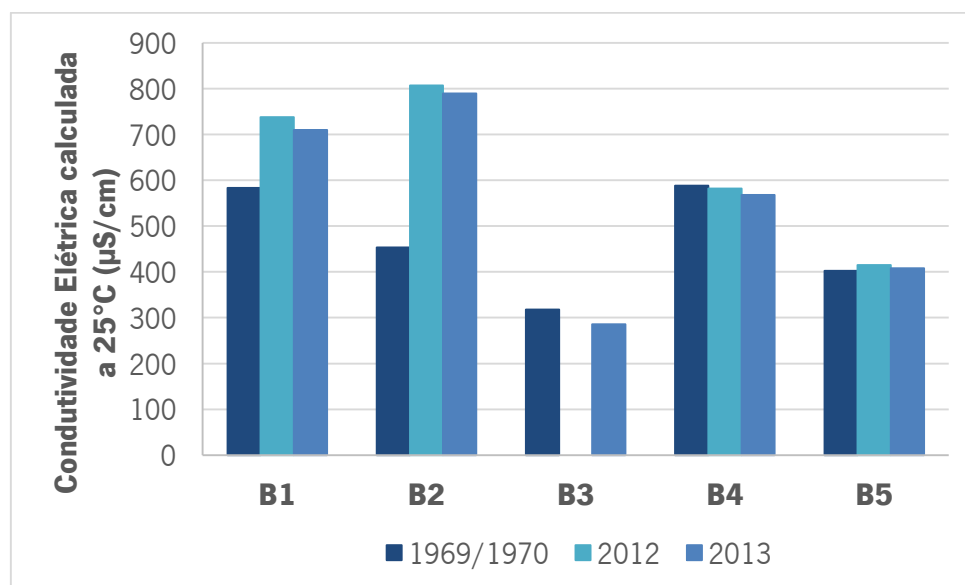


Figura IV.52. Distribuição dos valores de condutividade elétrica calculada nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Em relação ao pH, verifica-se que foi determinado em todos os anos (1979, 2012 e 2013). Contudo, é importante relembrar que, no caso das análises químicas de 2013, este parâmetro foi determinado em laboratório a diferentes temperaturas. Os valores de pH das águas minerais em estudo podem ser observados na Figura IV.53, constatando-se uma similitude destes valores ao longo do tempo. Assim, a análise temporal permite verificar uma concordância dos valores de pH na água de Alfaião e Castro de Avelãs. Nas restantes águas minerais também se observa esta semelhança. No entanto, nas águas de Santa Cruz, Terronha e Angueira existem algumas diferenças ao longo do tempo, sendo mais acentuadas na água mineral de Santa Cruz. Acresce ainda, que de um modo geral, as águas mais recentes (2012 e 2013) são mais semelhantes entre si nas diferentes águas minerais.

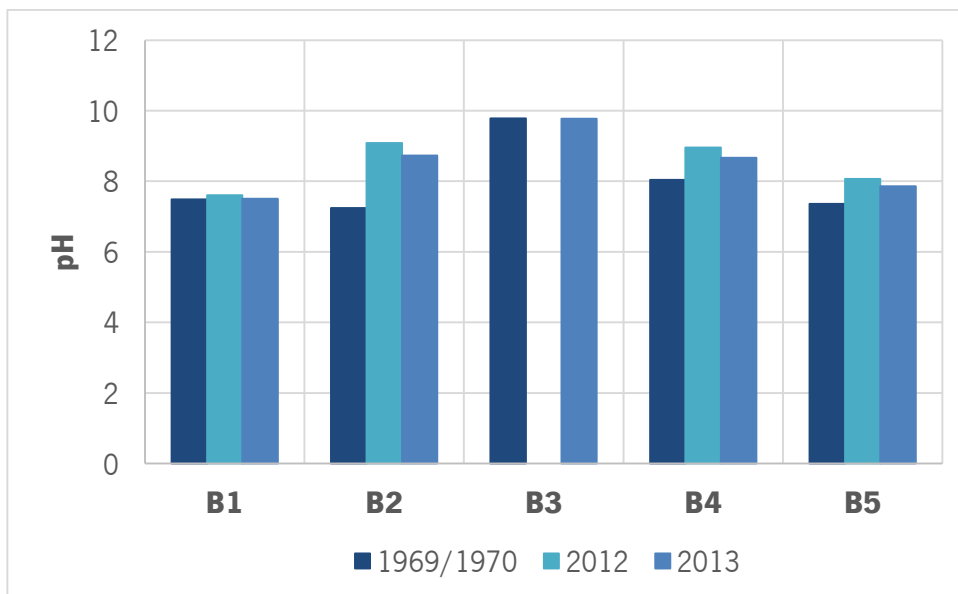


Figura IV.53. Distribuição dos valores de pH nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

A sílica é um parâmetro global de grande importância, uma vez que, o silício é um dos principais mineralizadores das águas subterrâneas. A distribuição temporal dos valores de sílica nas águas minerais em estudo pode ser observada na Figura IV.54. Assim, verifica-se que, à exceção da água mineral de Santa Cruz, os valores deste parâmetro ilustram uma diferença assinalável entre as águas mais recentes (2012 e 2013) e as amostras de águas de 1969. Nas águas minerais de Alfaião, Terronha e Angueira, os valores do ano de 1969 são inferiores aos das águas mais recentes. Salienta-se ainda que, esta diferença na água mineral de Alfaião não é muito significativa. Por outro lado, na água mineral de Castro de Avelãs observa-se que, a concentração de sílica, no ano de 1969 é mais elevada do que a do ano de 2013. Estas diferenças podem ser explicadas pela alteração da temperatura da água e/ou das condições de pH que, conseqüentemente, aumenta ou diminui a solubilidade das espécies de silício. Contudo, como se pode observar nas Figura IV.53 não existem diferenças assinaláveis neste parâmetro. Deste modo, estas diferenças podem-se explicar devido a uma maior intensidade, no ano de 1969, das interações água-rocha. Acresce ainda que, a sílica ocorre nas águas naturais, com concentrações muito variadas, pelo que normalmente os valores mais elevados dizem respeito a níveis saturados em relação à sílica amorfa, enquanto os valores baixos dizem respeito a níveis saturados em quartzo (Hinman, 1999). Assim, também se podem explicar as diferenças de concentração de sílica por estes motivos.

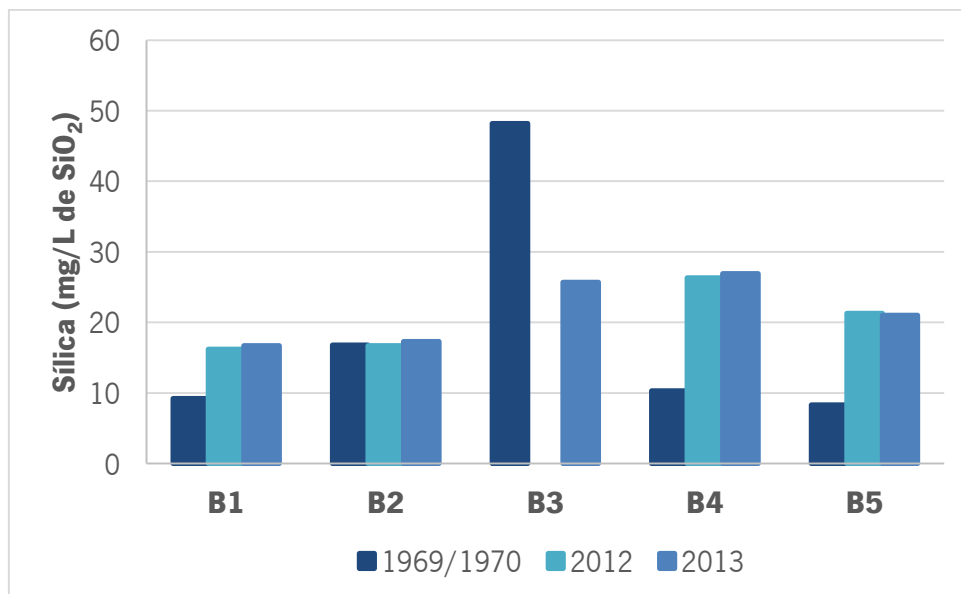


Figura IV.54. Distribuição dos valores de sílica nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Na Figura IV.55 pode-se observar a variação temporal dos valores calculados de enxofre total. Deste modo, constata-se que nas águas minerais de Alfaião, Castro de Avelãs e Angueira existe uma certa coerência dos dados ao longo do tempo. As restantes águas minerais apresentam uma diferença abrupta nos valores deste parâmetro, principalmente na água mineral de Santa Cruz. Tal pode explicar-se por alteração das condições de pH e Eh nestas águas e/ou por contaminação pelas atividades domésticas, assim como, agrícolas.

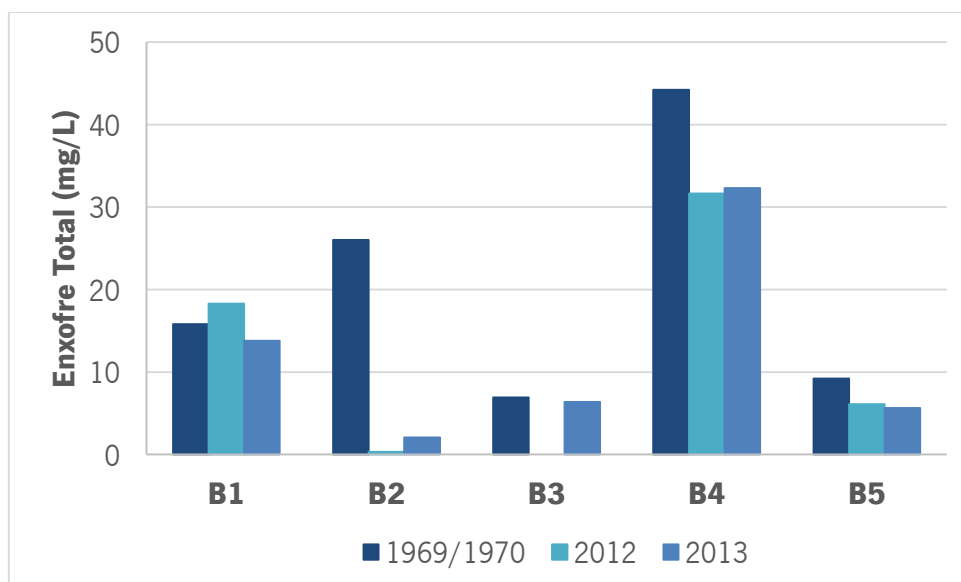


Figura IV.55. Distribuição dos valores de enxofre total nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Em relação ao resíduo seco a 180°C constata-se a semelhança ao longo do tempo nas águas minerais de Castro de Avelãs, Terronha e Angueira (Figura IV.56). Por outro lado, nas águas de Alfaião e Santa Cruz observa-se que os valores das amostras do ano de 1969 são substancialmente inferiores aos valores das amostras de água mais recentes (2012 e 2013). Esta diferença dos valores de resíduo seco podem ser explicados devido a alterações da composição química das águas e/ou algum erro na determinação deste parâmetro no ano de 1969.

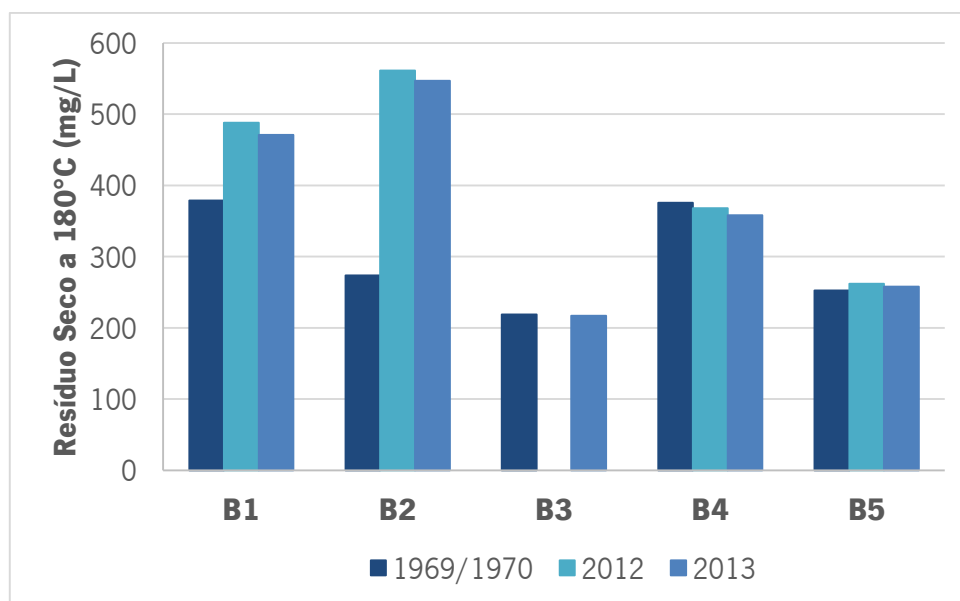


Figura IV.56. Distribuição dos valores de resíduo seco nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Em suma constata-se que, no período de 2012 a 2013, não existem diferenças consideráveis ao nível dos parâmetros globais. No entanto, quando se aumenta o período de estudo, de 1969 a 2013, surgem algumas diferenças. Algumas destas diferenças são bastante abruptas sugerindo intensas alterações da composição química destas águas minerais.

Componente Maioritária

Na análise temporal da componente maioritária, os iões mais relevantes são o fluoreto, cloreto, bicarbonato, sulfato, sódio, magnésio e cálcio.

A distribuição dos valores de fluoreto das águas minerais em estudo estão ilustrados na Figura IV.57. Na análise temporal dos teores de fluoreto das águas minerais em estudo constata-se que os valores são, de um modo geral, semelhantes. As águas minerais de Santa Cruz e Terronha ilustram uma ligeira diferença nos teores deste anião entre o ano de 1969 e as águas mais recentes. Contudo, esta diferença não é significativa. Assim, em relação à concentração fluoreto, as águas minerais demonstram-se coerentes ao longo do tempo.

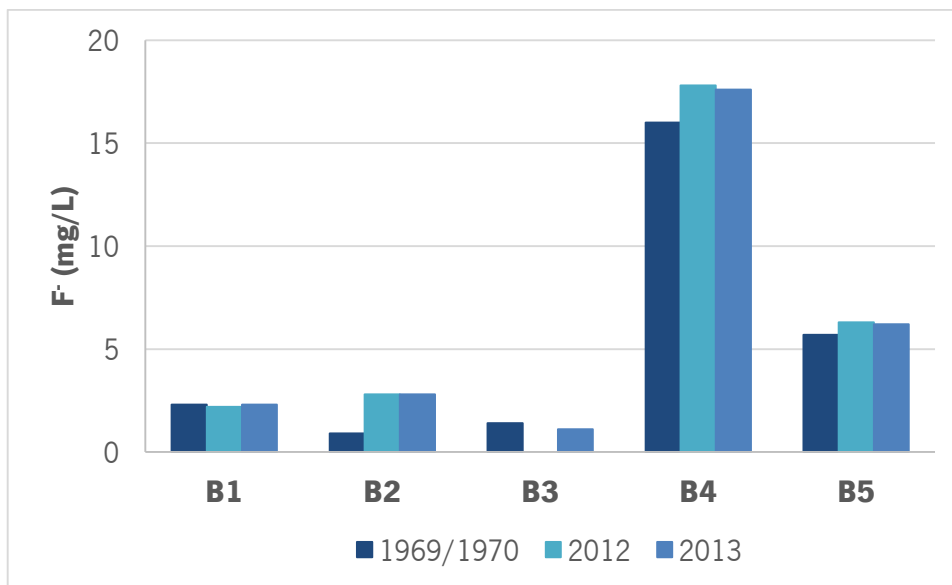


Figura IV.57. Distribuição dos teores de fluoreto nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

O cloreto, tal como o fluoreto, apresenta uma grande estabilidade ao longo do período estudado (Figura IV.58). Na água mineral de Santa Cruz, a concentração de cloreto no ano de 1969 é ligeiramente diferente dos anos 2012 e 2013, no entanto não é uma diferença significativa.

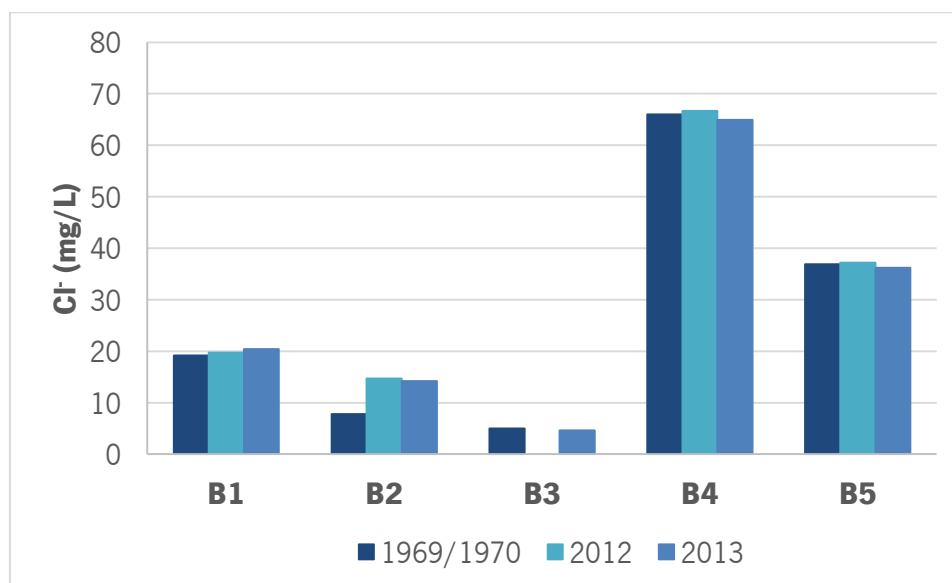


Figura IV.58. Distribuição dos teores de cloreto nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

O bicarbonato é o anião dominante das águas minerais em estudo, pelo que a análise temporal deste é fundamental (Figura IV.59). As águas minerais de Castro de Avelãs, Terronha e Angueira mostram-se bastante semelhantes ao longo do tempo. Tal não sucede nas águas de Alfaião e Santa Cruz, verificando-se que a concentração deste anião na amostra do ano de 1969

é bastante inferior à das amostras de águas mais recentes (2012 e 2013). Esta diferença assinalável pode ser explicada por alterações da temperatura da água e/ou das condições de pH destas águas. Para além disto, pode ainda ser explicado devido à variação da concentração de dióxido de carbono independentemente da sua origem (atmosfera terrestre, entre outras). A variação da concentração de dióxido de carbono pode explicar estas diferenças, uma vez que, a dissolução de CO_2 nas águas e, conseqüente, dissociação de H_2CO_3 contribui para a concentração de bicarbonato.

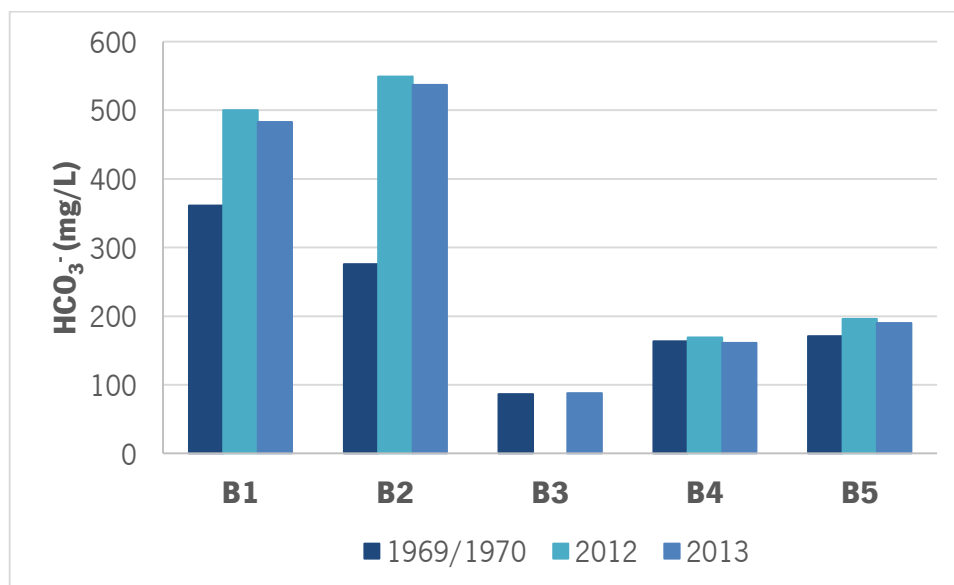


Figura IV.59. Distribuição dos teores de hidrogenocarbonato nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Em relação aos teores de sulfato nas águas minerais em estudo constata-se que, à exceção das águas de Santa Cruz e Terronha, existe coerência nas restantes águas ao longo do período estudado (Figura IV.60). Como referido, nas águas minerais de Santa Cruz e Terronha verifica-se uma diferença abrupta da concentração de sulfato entre o ano de 1969 e as amostras de água mais recentes. Tal pode ser explicado devido a alterações das condições de Eh e pH destas águas, uma vez que, os equilíbrios ácido-base e redox definem a estabilidade e dominância das espécies de enxofre.

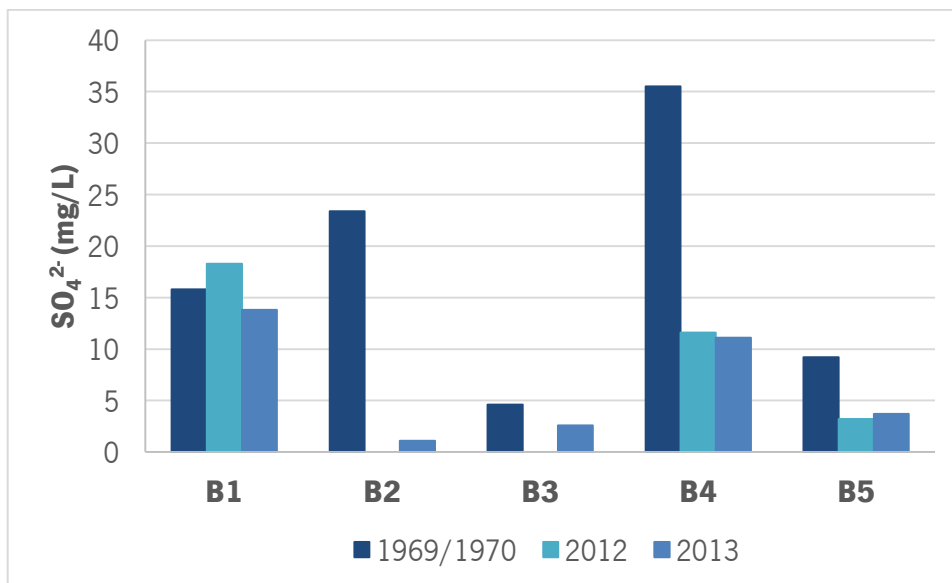


Figura IV.60. Distribuição dos teores de sulfato nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Na Figura IV.61 ilustra-se a variação temporal da concentração de sódio, catião dominante nas águas minerais em estudo. As águas minerais de Alfaião e Santa Cruz apresentam uma diferença significativa nos teores de sódio ao longo do tempo. Nas restantes águas, apesar da ligeira diferença em Castro de Avelãs, existe coerência na concentração deste catião. A diferença acentuada nas águas minerais de Alfaião e Santa Cruz pode ser explicada por processos de interação água-rocha e/ou troca catiónica.

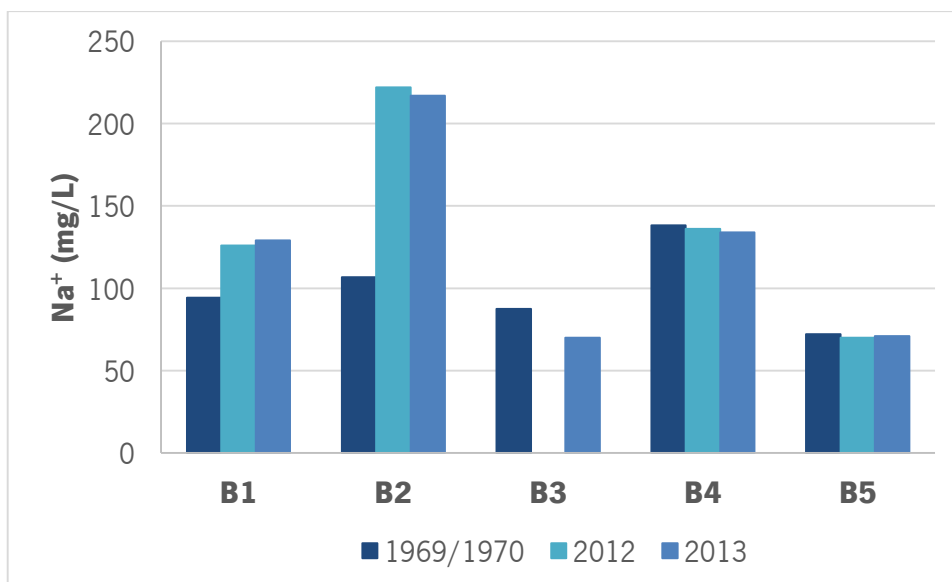


Figura IV.61. Distribuição dos teores de sódio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

A variação temporal da concentração de magnésio das águas minerais em estudo pode ser observada na Figura IV.62. Ao longo do tempo constata-se que existe semelhança composicional ao nível do magnésio, apesar de se observarem ligeiras diferenças nas águas minerais de Alfaião e Santa Cruz.

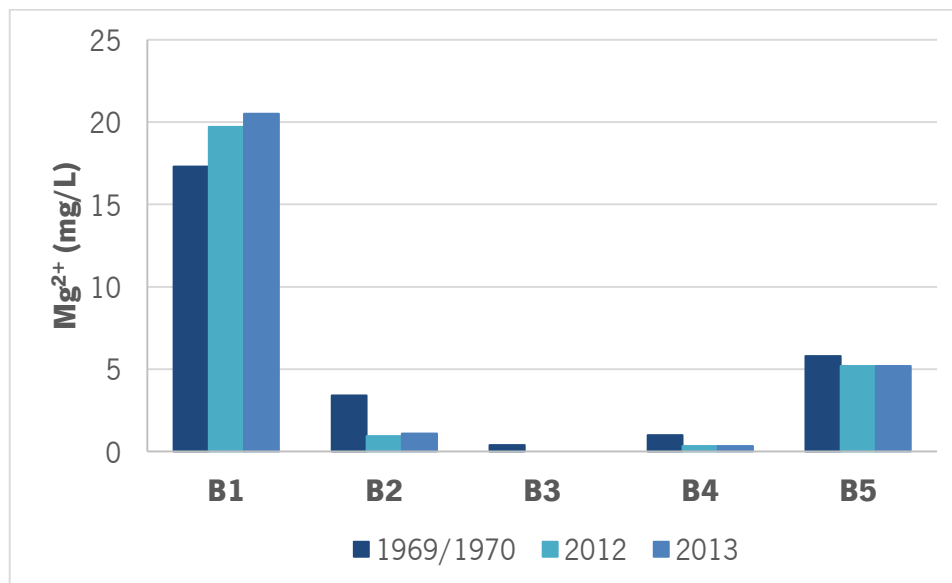


Figura IV.62. Distribuição dos teores de magnésio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

O cálcio, tal como o magnésio, apresenta ligeiras diferenças nas águas minerais de Alfaião e Santa Cruz (Figura IV.63). Estas diferenças pouco acentuadas podem ser explicadas pelos fatores que afetam a solubilidade dos minerais de solubilidade retrógrada. Não obstante constata-se que existe coerência nos teores de cálcio das águas minerais em estudo. Salienta-se ainda que, a água mineral de Alfaião é a única dos iões da componente maioritária estudada em que não se verifica coerência entre as águas mais recentes (2012 e 2013).

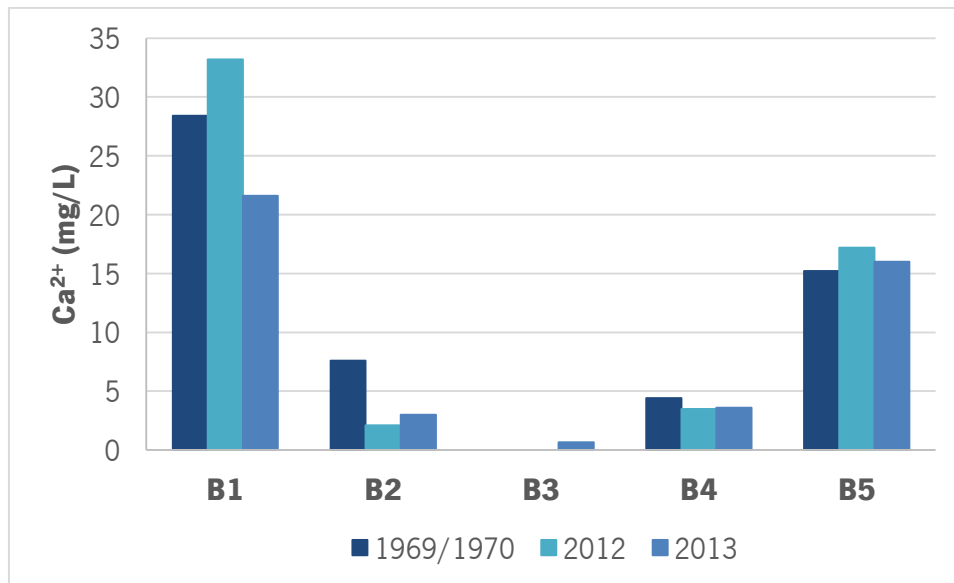


Figura IV.63. Distribuição dos teores de cálcio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Assim, conclui-se que existe estabilidade composicional nas águas minerais ao nível do fluoreto, cloreto, magnésio e cálcio. Nos restantes iões verificou-se que, as variações nas concentrações de dióxido de carbono, na temperatura da água e nas condições de pH e Eh, assim como, os processos de troca iónica ou ainda, de interação água-rocha podem ter influenciado as águas minerais em estudo. A análise temporal da componente maioritária permitiu ainda perceber que estes aspetos verificam-se num longo período de tempo, isto é, não se observam diferenças acentuadas nas águas mais recentes (2012 e 2013).

Componente Vestigiária

Na análise temporal da componente vestigiária das águas minerais em estudo apenas existem dados referentes aos anos mais recentes, 2012 e 2013. O Quadro IV.26 ilustra os valores dos elementos desta componente para as águas minerais em estudo.

Quadro IV.26. Valores das análises químicas dos elementos da componente vestigiária nos anos 2012 e 2013, expressos em ppb. As linhas sombreadas indicam que os elementos apresentam, para as águas minerais em estudo, valores inferiores ao limite de deteção, em ambos os anos ou apenas num dos anos. A sigla n.d. significa que determinado elemento não foi determinado.

Elemento	2012					2013				
	B1	B2	B3	B4	B5	B1	B2	B3	B4	B5
Li	Na Componente Maioritária	Na Componente Maioritária	n.d.	Na Componente Maioritária	Na Componente Maioritária	Na Componente Maioritária	Na Componente Maioritária	36,7	Na Componente Maioritária	Na Componente Maioritária
Be	<0,043	<0,043	n.d.	0,130	<0,043	0,027	0,011	<0,011	0,195	0,043
B	397,4	240,6	n.d.	931,6	398,3	424,4	232,5	100,9	935,9	365,8
Al	2,668	6,447	n.d.	1,149	1,482	3,483	8,226	2,186	1,149	2,557
V	0,070	0,053	n.d.	0,153	0,038	<0,165	<0,165	<0,165	<0,165	<0,165
Cr	0,210	0,252	n.d.	<0,115	<0,115	<0,062	<0,062	0,073	<0,062	<0,062
Fe	37,1	<6,693	n.d.	<6,693	<6,693	Na Componente Maioritária	6,871	3,937	3,353	4,140
Mn	24,1	4,126	n.d.	0,148	9,005	Na Componente Maioritária	4,167	0,055	0,161	7,796
Co	<0,015	<0,015	n.d.	<0,015	<0,015	0,012	0,002	0,001	<0,001	0,001
Ni	<0,798	<0,798	n.d.	<0,798	<0,798	<0,135	<0,135	<0,135	<0,135	<0,135
Cu	0,041	0,212	n.d.	0,039	0,020	0,033	2,065	<0,011	<0,011	<0,011
Zn	0,897	0,252	n.d.	0,081	0,048	0,855	0,687	<0,154	0,757	<0,154
As	<0,096	<0,096	n.d.	0,278	<0,096	<0,165	<0,165	<0,165	0,296	<0,165
Se	<0,376	<0,376	n.d.	<0,376	<0,376	<0,157	<0,157	<0,157	0,313	0,163
Rb	4,569	4,112	n.d.	22,2	7,376	4,373	3,003	1,240	19,5	5,614
Sr	90,5	67,4	n.d.	42,0	60,2	Na Componente Maioritária	56,1	1,212	42,4	58,7
Y	0,007	0,092	n.d.	<0,007	<0,007	0,009	0,105	<0,005	<0,005	0,004
Zr	<0,055	<0,055	n.d.	<0,055	<0,055	0,038	0,038	0,037	0,043	0,038
Nb	<0,004	<0,004	n.d.	<0,004	0,005	<0,004	<0,004	<0,004	0,004	<0,004
Mo	<0,034	0,059	n.d.	<0,034	<0,034	<0,049	0,059	0,137	<0,049	<0,049
Ag	<0,017	<0,017	n.d.	<0,017	<0,017	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cd	<0,012	<0,012	n.d.	<0,012	<0,012	<0,014	<0,014	0,520	<0,014	0,058
Sn	<0,017	<0,017	n.d.	0,044	<0,017	<0,063	<0,063	<0,063	<0,063	<0,063
Sb	<0,012	<0,012	n.d.	<0,012	<0,012	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033
Te	<0,016	<0,016	n.d.	<0,016	<0,016	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008
Cs	1,922	2,776	n.d.	121,7	26,2	<1,709	2,189	<1,709	116,9	25,5
Ba	37,8	8,066	n.d.	0,177	0,884	41,2	6,657	0,088	0,152	0,939
Ta	<0,0018	<0,0018	n.d.	<0,0018	<0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0024	0,0018
W	<0,295	<0,295	n.d.	15,8	4,927	<0,187	0,197	<0,187	13,8	4,269
Hg	<0,013	<0,013	n.d.	<0,013	<0,013	<0,011	<0,011	<0,011	0,042	0,026
Tl	<0,003	<0,003	n.d.	<0,003	<0,003	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008
Pb	0,004	0,005	n.d.	<0,0009	0,0009	<0,013	0,047	<0,013	<0,013	<0,013
Bi	<0,018	<0,018	n.d.	<0,018	<0,018	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
U	0,004	0,003	n.d.	0,004	0,006	0,002	0,001	<0,0005	0,002	0,004

Pela observação do quadro anterior destaca-se que, durante o período em estudo (2012 e 2013), alguns elementos se mantêm inferiores aos limites de deteção. No entanto, estes limites variam ao longo do tempo, verificando-se que no caso do níquel, prata, telúrio e bismuto este diminui, enquanto para o antimónio e tálio os limites de deteção aumentam.

Assim, os elementos mais relevantes da componente vestigiária nestes dois anos são o boro, o alumínio, o manganês, o rubídio, o estrôncio, o céσιο, o bário, o tungsténio e o urânio.

Nas águas minerais em estudo, a distribuição dos teores de boro demonstra-se bastante estável entre 2012 e 2013, não apresentando diferenças muito acentuadas (Figura IV.64). Acresce ainda referir que, as águas minerais de Alfaião e Angueira, apresentam concentrações de boro quase iguais em 2012 (aproximadamente 400 ppb).

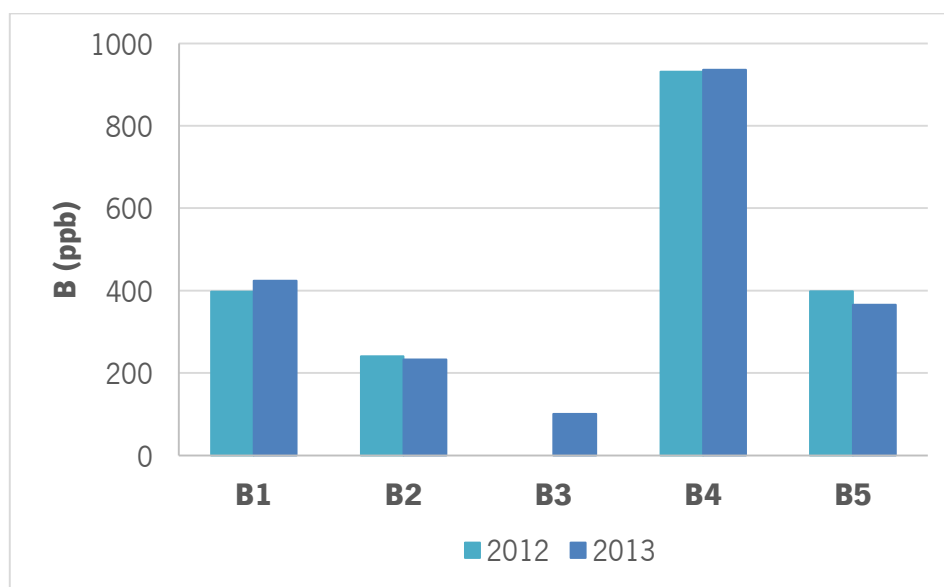


Figura IV.64. Distribuição dos teores de boro nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

A distribuição dos teores de alumínio pode ser observada na Figura IV.65. De um modo geral, verifica-se que nas águas minerais em estudo existem diferenças acentuadas ao longo do tempo, à exceção da água mineral de Terronha. Assim, nas águas minerais de Alfaião, Santa Cruz e Angueira, os teores de boro são superiores nas amostras de águas de 2013. Tal sucede devido às diferenças verificadas nos valores de pH e/ou alcalinidade.

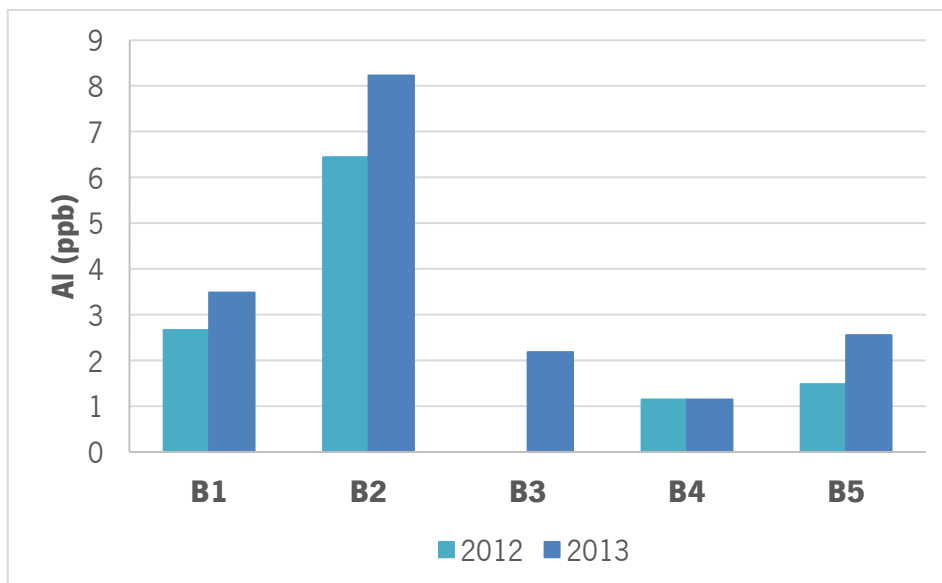


Figura IV.65. Distribuição dos teores de alumínio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

A análise temporal das concentrações de manganês permitiu verificar que nas águas minerais de Santa Cruz e Terronha existe uma semelhança dos valores (Figura IV.66). Por outro lado, na água mineral de Angueira observa-se uma diminuição dos teores de manganês ao longo do tempo. Tal pode ser explicado por fenómenos de troca iónica e/ou de precipitação.

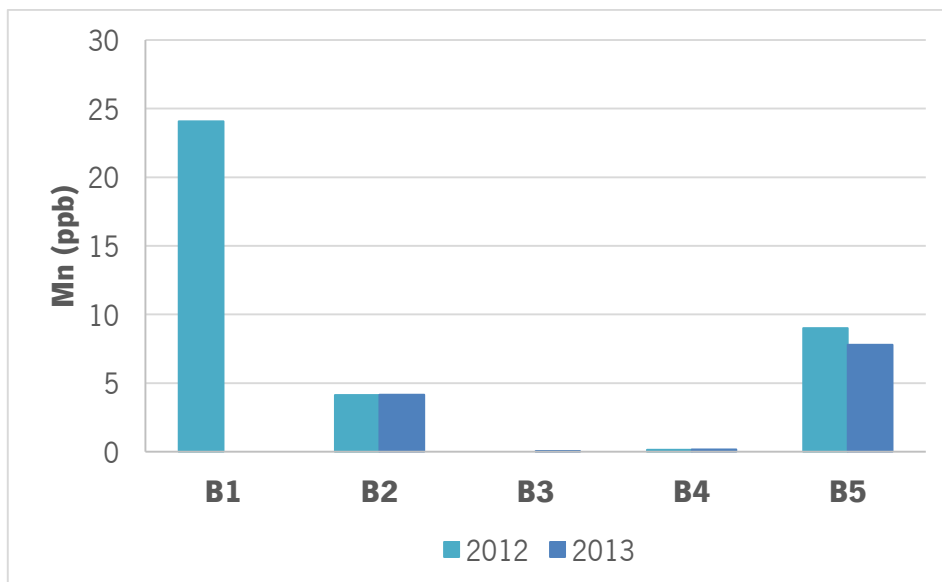


Figura IV.66. Distribuição dos teores de manganês nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Nas águas minerais em estudo, a concentração do rubídio demonstra algumas variações ao longo do tempo, tal como se pode observar na Figura IV.67. Assim, à exceção da água mineral de Alfaião, constata-se que existem diferenças entre os anos de 2012 e 2013. Deste modo,

observa-se uma diminuição dos teores de rubídio nas águas minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira. Como se referiu oportunamente, o rubídio é facilmente incorporado em minerais secundários resultando na diminuição deste elemento nas águas naturais. Neste sentido, as diferenças observadas no período em estudo (2012 e 2013) podem ser explicadas pelo aumento destes fenómenos. Estas diferenças da concentração de rubídio também se verificam na água mineral de Alfaião. Contudo, nesta água mineral, as diferenças não mostram expressão visual no gráfico da Figura IV.67, considerando-se assim que estas são insignificativas.

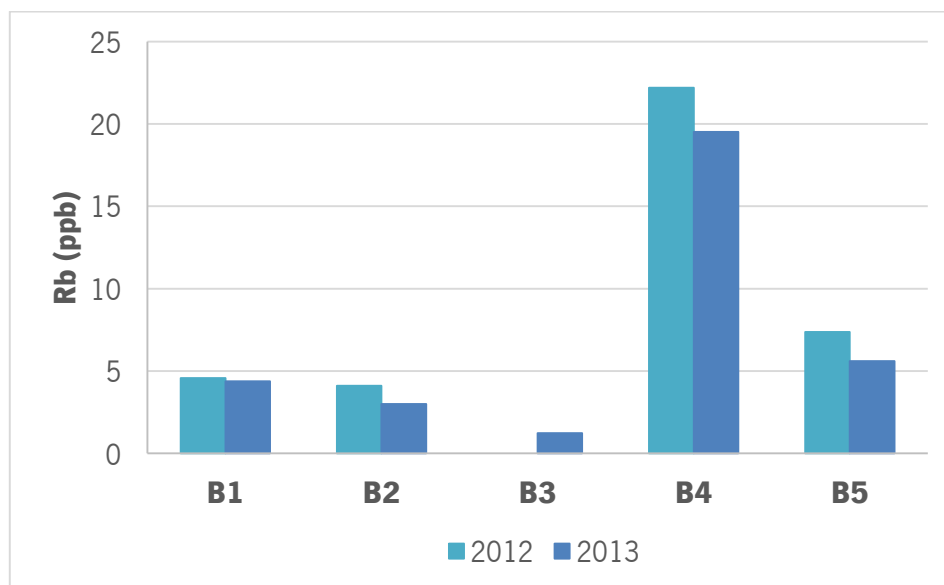


Figura IV.67. Distribuição dos teores de rubídio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Ao longo do tempo, os teores de estrôncio variam ligeiramente em algumas águas minerais (Figura IV.68). Deste modo, nas águas minerais de Santa Cruz e Angueira, observa-se uma diminuição da concentração deste elemento de 2012 para 2013. Tal pode ser explicado por fenómenos de troca iónica e/ou fenómenos de absorção/adsorção. Acresce ainda referir que, na água mineral de Terronha, observa-se o oposto às restantes águas, isto é, existe um aumento da concentração de estrôncio ao longo do tempo. No entanto, é uma diferença muito insignificante.

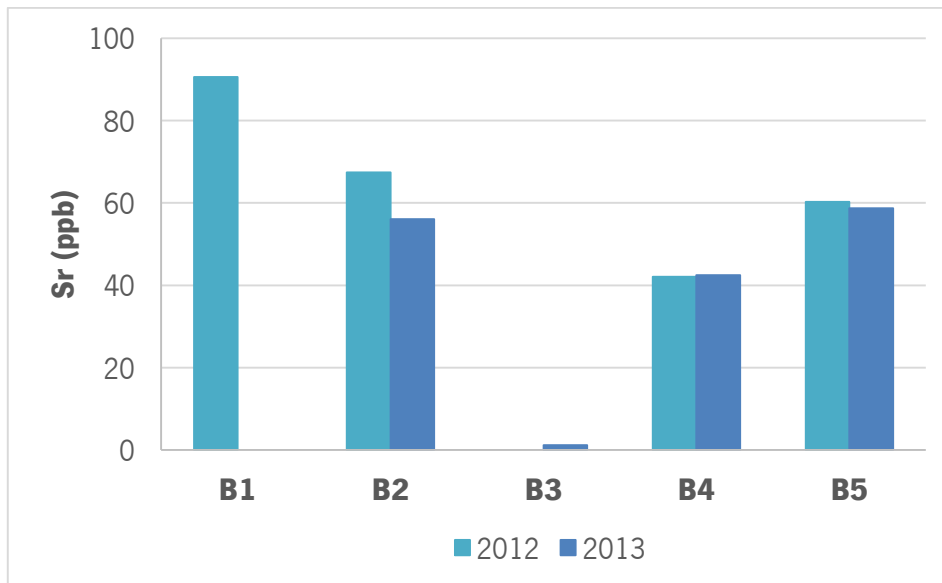


Figura IV.68. Distribuição dos teores de estrôncio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

A distribuição dos teores de césio podem ser observados na Figura IV.69. Este elemento demonstra-se muito estável ao longo do tempo, observando-se diferenças muito ligeiras. Assim, nas águas minerais de Santa Cruz, Terronha e Angueira, constata-se uma diminuição da concentração deste elemento. Tal pode ser explicado devido à facilidade com que este elemento é incorporado nos minerais secundários.

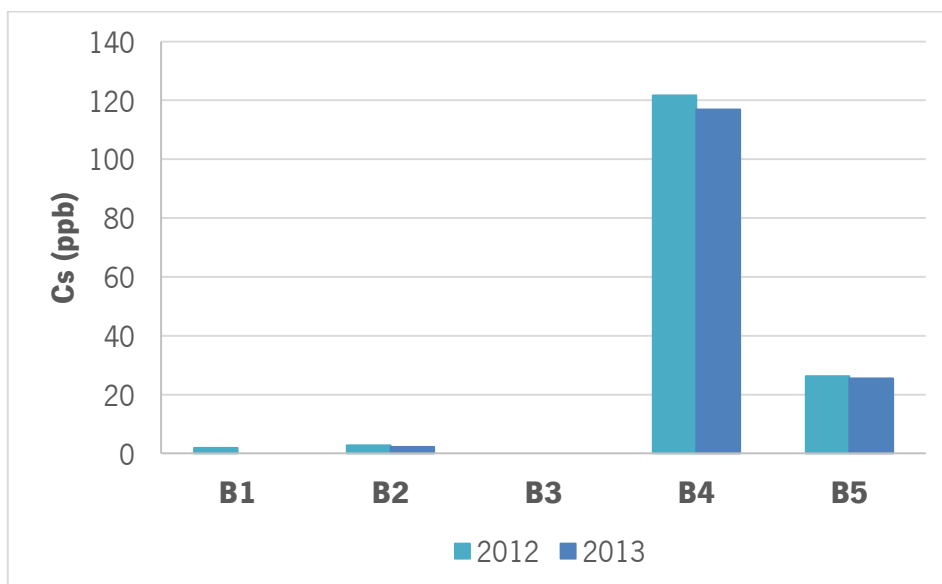


Figura IV.69. Distribuição dos teores de césio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Na análise temporal dos teores de bário nas águas minerais em estudo, verifica-se que existem algumas variações (Figura IV.70). Assim, as águas minerais de Alfaião e Angueira demonstram um aumento da concentração deste elemento ao longo do tempo. Tal pode ser explicado por aumento da intensidade de fenómenos de interação água-rocha. Por outro lado, nas águas minerais de Santa Cruz e Terronha, observa-se uma diminuição dos teores de bário entre 2012 e 2013. Contudo, estas diferenças são muito ligeiras, podendo ser explicadas por fenómenos de adsorção e/ou alteração das condições de Eh.

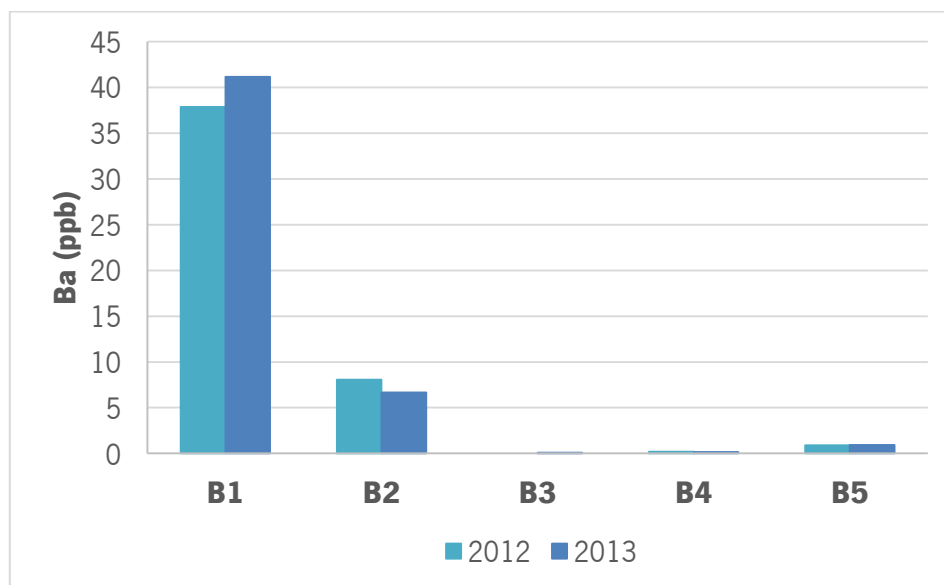


Figura IV.70. Distribuição dos teores de bário nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

A distribuição dos teores de tungsténio das águas minerais em estudo podem ser observadas na Figura IV.71. Assim, constata-se uma diminuição da concentração deste elemento nas águas minerais de Terronha e Angueira durante o período em estudo (2012 e 2013). Tal pode ser explicado por alteração das condições de pH, uma vez que, este parâmetro controla a adsorção de tungsténio (Seiler *et al.*, 2005).

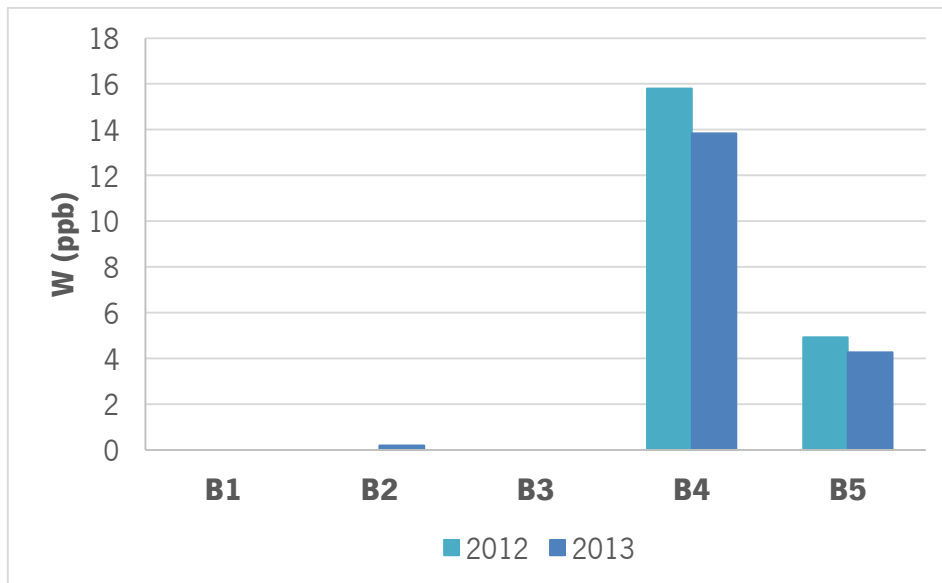


Figura IV.71. Distribuição dos teores de tungstênio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Nas águas minerais em estudo, constata-se que existe uma variação acentuada da concentração de urânio (Figura IV.72). Deste modo, observa-se uma diminuição acentuada dos teores deste elemento nas águas minerais. Tal pode ser explicado devido à alteração das condições de pH e/ou Eh. Neste sentido, as espécies reduzidas com estado de oxidação +4 são ligeiramente solúveis, enquanto as formas mais oxidadas, como UO_2^{2+} , ou as espécies aniônicas presentes a pH mais elevados são mais solúveis (Hem, 1985).



Figura IV.72. Distribuição dos teores de urânio nas águas minerais em estudo, ao longo do tempo.

Em suma constatou-se que, ao nível dos elementos analisados da componente vestigial, não existe estabilidade composicional nas águas minerais em estudo. Contudo, para alguns elementos pode-se observar semelhanças e até mesmo estabilidade em algumas das águas minerais. Os principais fenómenos resultantes da variação composicional entre 2012 e 2013 das águas minerais em estudo são a alteração das condições de pH e/ou Eh, a troca iónica, a precipitação, a fácil incorporação em minerais secundários, a absorção/adsorção, assim como, fenómenos de interação água-rocha.

V. ORIGEM DAS ÁGUAS

“A dúvida é o princípio da sabedoria”

Aristóteles

O estudo hidrogeológico permite idealizar o modelo conceptual da área em estudo através do conhecimento geológico e climatológico do local, assim como, da hidrogeoquímica das águas em estudo. Deste modo, a compreensão de todos estes parâmetros possibilita inferir a origem das águas em estudo. Atualmente, as técnicas isotópicas têm sido muito utilizadas na determinação da proveniência das moléculas de água. No entanto, os isótopos nas águas, solutos ou sólidos também fornecem informações sobre a qualidade da água subterrânea, a evolução geoquímica, os processos de recarga aquífera, a interação água-rocha, a origem da salinidade e os processos de contaminação (Clark e Fritz, 1997).

Os isótopos consistem em átomos do mesmo elemento que têm massa atómica diferente, isto é, têm o mesmo número atómico e diferente número de massa. Assim, o isótopo de um elemento tem o mesmo número de prótons e eletrões, diferenciando na quantidade de neutrões. Salienta-se ainda que, quanto maior o número atómico, maior é a diversidade de isótopos.

Em hidrogeologia, os isótopos estáveis principais são ^2H , ^3He , ^6Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{34}S , ^{37}Cl , ^{81}Br e ^{87}Sr , em que os mais utilizados são ^2H , ^{18}O e ^{13}C (Clark e Fritz, 1997). Como facilmente se compreende, os isótopos de hidrogénio e oxigénio são muito utilizados na hidrogeologia, uma vez que, são os elementos que constituem a molécula de água. Acresce ainda que, em hidrogeologia, utiliza-se quer os isótopos estáveis como os radioativos. Nos isótopos estáveis normalmente os isótopos de hidrogénio e oxigénio permitem perceber o fluido em si, enquanto os restantes isótopos permitem perceber a interação do fluido com a formação por onde ele circula. Tal sucede porque são isótopos de elementos que estão dissolvidos na água e, portanto, que são adquiridos ao longo do percurso desta e/ou do meio atmosférico. Assim, os isótopos estáveis de hidrogénio e oxigénio indicam a origem da água, enquanto os restantes fornecem informações sobre o percurso desta. Por outro lado, os isótopos radioativos permitem determinar a idade da água, uma vez que, a quantidade deste diminui ao longo do tempo, segundo uma taxa estatisticamente conhecida.

Os fluidos podem ser originados por diversas formas, pelo que os principais tipos são a água do mar, a água meteórica e a água juvenil (Hoefs, 1997). Estes três tipos de águas têm uma composição isotópica bem definida, como veremos posteriormente. No entanto, existem outros tipos de fluidos, como a água de formação, a água metamórfica e a água magmática. Estes fluidos, assim como, outros que possam existir podem ser considerados como derivados da reciclagem ou mistura, de um ou mais dos três tipos principais de fluidos (Hoefs, 1997). A composição isotópica de ^2H e ^{18}O nos diferentes tipos de águas pode ser observado na Figura V.1.

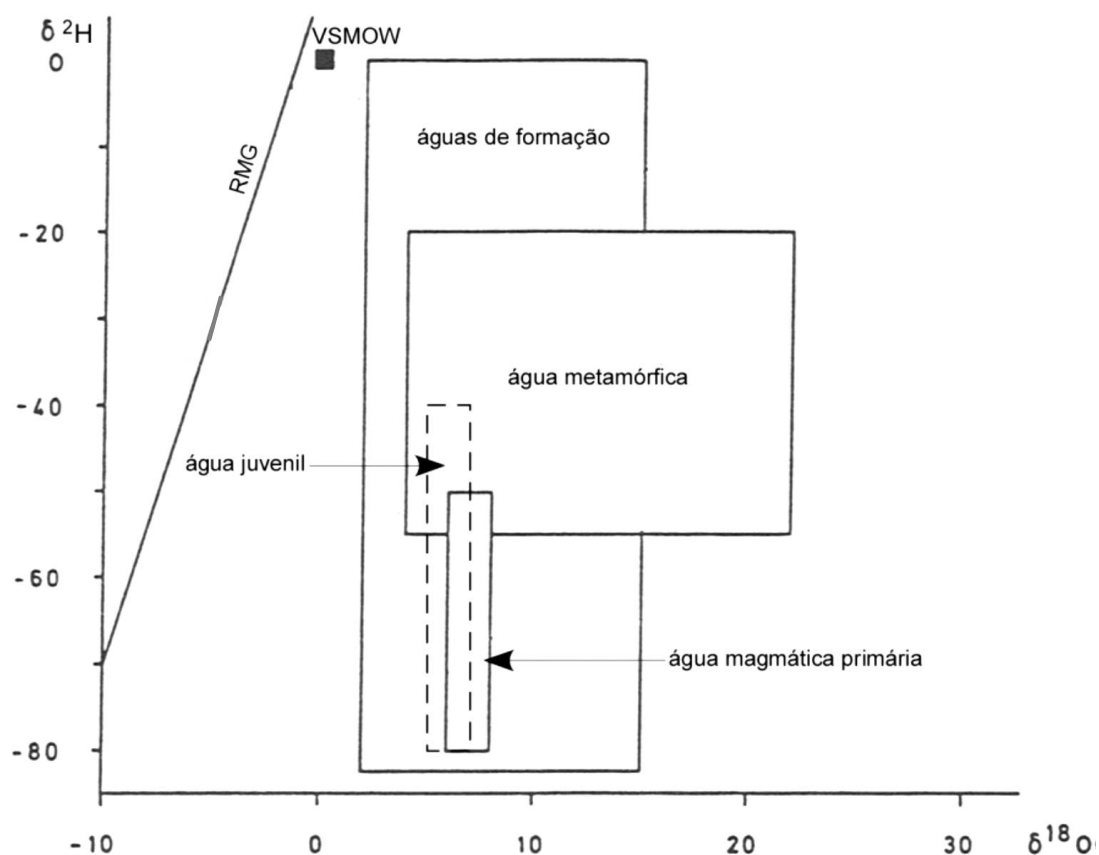


Figura V.1. Diagrama da composição isotópica de ^2H versus composição isotópica de ^{18}O nos diferentes tipos de águas. Adaptado de Hoefs (1997). A sigla RMG significa Reta Meteórica Global e a sigla VSMOW é o padrão (água do mar).

Na água do mar, a composição isotópica é mais ou menos constante nas águas atuais apresentando valores de aproximadamente 0‰ (Hoefs, 1997). Por outro lado, nas águas mais antigas (águas anciãs), a composição isotópica é menos restrita. Tal sucede porque, à medida que as partículas submergem na água do mar, as partículas maiores imergem mais rapidamente e são menos degradadas por processos químicos e biológicos do que as partículas mais pequenas. No entanto, a composição isotópica destas águas do mar também não se afasta muito do 0‰ (Hoefs, 1997).

As águas meteóricas, como facilmente se depreende, são as que derivam da precipitação e, portanto integram o ciclo hidrológico recente (Hoefs, 1997). Nestas águas, a composição isotópica de ^2H e ^{18}O , varia linearmente numa escala global e depende da localização geográfica. Assim, as razões $^2\text{H}/^1\text{H}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ diminuem com o aumento da distância entre as regiões equatoriais e regiões polares, com a distância entre as zonas costeiras e as regiões interiores e, ainda com a altitude (Hoefs, 1997).

Os termos “água juvenil” e “água magmática” têm sido normalmente utilizados como sinónimos (Hoefs, 1997). No entanto, a água juvenil resulta da desgaseificação do manto e a água magmática é aquela que está em equilíbrio com um magma. A composição isotópica da água juvenil é de $60 \pm 20\%$ para o ^2H e de $6 \pm 1\%$ para o ^{18}O (Ohmoto, 1986).

Nas águas magmáticas, a composição isotópica de deutério varia progressivamente durante a desgaseificação, resultando numa correlação positiva entre a composição isotópica de ^2H e a quantidade de água residual de um corpo ígneo (Hoefs, 1997). Assim, a composição isotópica nas águas magmáticas é de 6 a 10% para o ^{18}O e de -50 a 80% para o ^2H .

A água metamórfica é definida como a água associada a rochas metamórficas durante o metamorfismo (Hoefs, 1997). Contudo, trata-se de um termo descritivo, pelo que pode incluir águas de diferentes origens. Assim, em sentido restrito, a água metamórfica diz respeito aos fluidos provenientes da desidratação dos minerais durante o metamorfismo. A composição isotópica das águas metamórficas pode ser ligeiramente diferente consoante o tipo de rocha e a interação fluido/rocha. Deste modo, a composição isotópica de deutério varia entre -70 e 20%, enquanto a de ^{18}O varia entre 5 a 25% (Hoefs, 1997).

Por fim, a água de formação ou água intersticial resulta da entrada de água do mar e/ou de água meteórica nos poros das rochas. Assim, a água de formação corresponde à água que ocorre naturalmente nos poros das rochas e que pode não ser a água presente aquando da sua formação, tratando-se neste caso de água fóssil. A composição isotópica de ^{18}O e de ^2H na água de formação depende do tipo de fluido inicial (água do mar e/ou água meteórica), da temperatura e da litologia das rochas com que o fluido está ou esteve associado (Hoefs, 1997). As águas de formação com temperatura e salinidade mais baixa normalmente têm composição isotópica de deutério e ^{18}O mais baixa, aproximando-se das águas meteóricas (Hoefs, 1997).

Este capítulo divide-se em seis partes, a proveniência das moléculas de água, a área de recarga, a temperatura do reservatório, a profundidade dos fluidos hidrominerais, a origem da mineralização e, por fim, o modelo conceptual das águas em estudo. Nas duas primeiras partes utilizam-se dados isotópicos de ^{18}O e ^2H . No entanto, neste estudo hidrogeológico, não foi possível determinar estes dados, pelo que se utilizaram os valores determinados em 2012 por Lima *et al.* (2013). Esta metodologia poderá induzir alguns erros nas conclusões retiradas, uma vez que, existem diferenças significativas na temperatura das águas em 2012 e 2013. No entanto, como explicaremos posteriormente, a água mineral de Terronha é a única que será utilizada, pelo que nesta se verifica que as diferenças na temperatura da água são de apenas 1°C.

Proveniência das moléculas de água

Como referido anteriormente, os isótopos são utilizados para determinar a proveniência das moléculas de água. Deste modo, na composição das moléculas de água, podem-se incluir os isótopos de hidrogénio (^1H , ^2H e ^3H) e os isótopos de oxigénio (^{12}O , ^{13}O , ^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O , ^{20}O). Os isótopos estáveis de hidrogénio são o prótio (^1H) e o deutério (^2H), por sua vez, o trítio (^3H) é radioativo. Assim, o trítio liberta partículas β^- e, por conseguinte, converte-se no átomo estável ^3He . Segundo Lucas e Unterweger (2000), a taxa de decaimento do trítio tem um tempo de semivida de 4500 ± 8 dias, em que os oito dias representam a incerteza padrão. Portanto, o tempo de semivida do trítio é de aproximadamente 12,32 anos. Salienta-se ainda que, as fontes essenciais de trítio são a natural (trítio cosmogénico) e a antropogénica. A abundância relativa na água do mar de prótio é 99,984%, de deutério é 0,016% e de trítio é 5×10^{-6} % (Mazor, 1991). Por outro lado, dos nove isótopos de oxigénio, apenas três são estáveis (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O). Deste modo, os restantes isótopos de oxigénio são radioativos com tempos de semivida que variam entre 13,5 e 122 segundos. Na água do mar, as abundâncias relativas dos três isótopos estáveis são de 99,76% para o ^{16}O , de 0,04% para o ^{17}O e de 0,20% para o ^{18}O (Clark e Fritz, 1997).

Assim, facilmente se depreende que os isótopos mais abundantes na água são o ^1H e o ^{16}O . Os restantes isótopos, apesar das abundâncias relativas muito baixas, também participam na composição das moléculas de água. Assim, ao longo do ciclo hidrológico, ocorrem alterações da composição isotópica global das massas de água através do fenómeno denominado por fracionamento isotópico.

O fracionamento isotópico consiste na alteração das proporções relativas dos diferentes isótopos do mesmo elemento. Tal sucede porque os vários isótopos de um elemento têm ligeiras diferenças nas propriedades químicas e físicas devido às suas diferenças de massa (Clark, 1999). Assim, o resultado do fracionamento isotópico são fluidos ou solutos com uma composição isotópica única e que, portanto podem indicar a origem ou os processos que o formaram. Deste modo, o fracionamento isotópico provoca a variação espacial dos teores de isótopos estáveis na precipitação através da evaporação da água do mar ou de outros locais e da condensação durante a formação de nuvens.

Na evaporação dos oceanos, uma parte é conduzida para o continente, uma vez que, o vapor marinho é transportado para latitudes e altitudes mais elevadas, onde arrefece e, conseqüentemente condensa. Deste modo, a evaporação das massas de água do oceano provoca um fracionamento isotópico porque as moléculas mais “leves” são mais voláteis e, portanto o

vapor de água fica mais empobrecido em isótopos pesados. Por outro lado, durante a condensação do vapor de água, as moléculas mais “pesadas” (menos voláteis) condensam mais facilmente. Assim, as primeiras precipitações são mais “pesadas”, pelo que o vapor de água remanescente fica mais leve e, conseqüentemente, as precipitações posteriores são mais “leves” do que as que lhe antecederam. Em suma, a sucessão de ciclos condensação/precipitação torna as massas de ar progressivamente mais “leves”.

Como facilmente se compreende pelo que foi referido anteriormente, as águas da precipitação estão mais empobrecidas em isótopos pesados do que a água do mar. Tal sucede porque à medida que se caminha para o interior do continente a precipitação tende a ser progressivamente mais “leve”, isto é, mais empobrecida em isótopos pesados. O efeito de destilação de Rayleigh é o principal motivo que explica este empobrecimento, pelo que existem alguns fatores que contribuem ou diminuem este fracionamento. Deste modo, o grau de empobrecimento em isótopos pesados está condicionado por características geográficas, como a latitude, altitude, distância ao litoral, entre outros.

De acordo com o exposto anteriormente, no ciclo hidrológico, a composição isotópica da precipitação é distinta da composição isotópica da água do mar, na qual esta se evaporou (Figura V.2). Como facilmente se depreende, no caso de águas meteóricas, também as águas subterrâneas têm normalmente assinaturas isotópicas diferentes da precipitação e da água do mar.

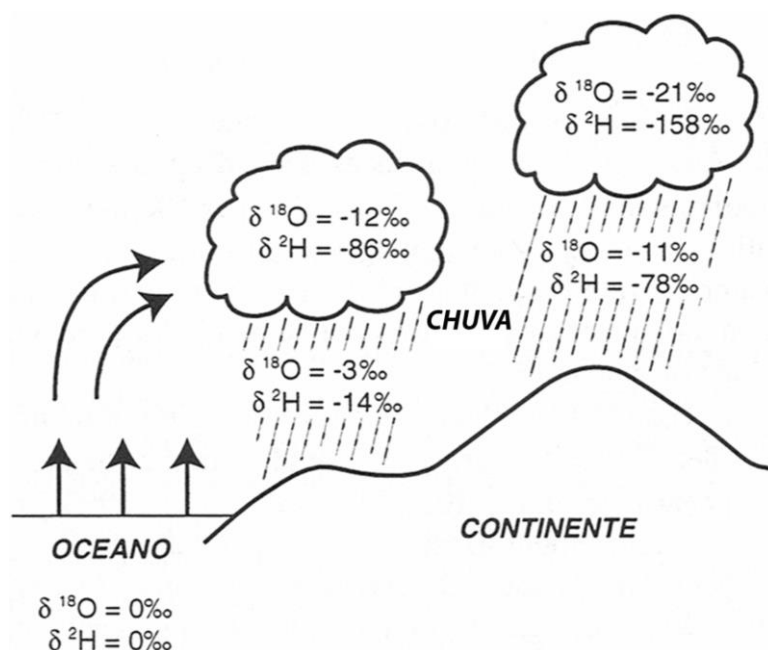


Figura V.2. Representação esquemática do fracionamento isotópico nas diversas etapas do ciclo hidrológico. Adaptado de Coplen *et al.* (2001).

Conceptualmente, a determinação da composição de isótopos estáveis de uma água é efetuada através da razão entre os dois isótopos mais abundantes de um determinado elemento (Clark e Fritz, 1997). Contudo, como facilmente se compreende, o fracionamento isotópico altera ligeiramente o valor desta razão. Assim, as razões isotópicas podem ser determinadas por medição absoluta ou medição relativa. A medição absoluta é um processo extremamente complexo e pouco preciso. Deste modo, é habitual proceder-se à medição relativa destas razões, obtendo-se valores mais precisos do que os da medição absoluta (Coplen *et al.*, 2001).

Assim, as concentrações isotópicas são determinadas através da diferença entre as razões medidas na amostra e na referência sobre a razão de referência (Clark e Fritz, 1997). Tal é enunciado utilizando a notação delta, pela expressão:

$$\delta_{amostra} = \frac{m(R)_{amostra} - m(R)_{padrão}}{m(R)_{padrão}}$$

em que,

R são as razões isotópicas na amostra $R_{amostra}$ e no padrão $R_{padrão}$;

m é o erro que, matematicamente é eliminado entre as razões aparentes e reais.

Como referido anteriormente, os processos de fracionamento não induzem grandes variações nas concentrações isotópicas. Deste modo, a composição isotópica de uma determinada amostra de água corresponde à razão isotópica relativa em comparação com um padrão internacional, exprimindo-se em permilagem de desvio (δ) em relação ao padrão. A expressão geral pode enunciar-se pela fórmula:

$$\delta_{amostra} = \delta_{amostra-padrão} = \left[\frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \right] \times 1000$$

Segundo esta expressão, um valor positivo, indica que a amostra está enriquecida relativamente ao padrão e, portanto, é considerada isotopicamente “pesada” em relação ao padrão. Por outro lado, quando o valor é negativo, a amostra está empobrecida em isótopo pesado relativamente ao padrão, pelo que é considerada isotopicamente “leve” em relação ao padrão. Atualmente o padrão utilizado para os valores isotópicos de oxigénio e hidrogénio é o VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*).

Nas águas, os isótopos estáveis ^{18}O e ^2H são afetados por processos meteorológicos que evidenciam características próprias da sua origem (Hoefs, 1997). As várias etapas do ciclo hidrológico, numa escala global, aproximam-se a um equilíbrio dinâmico (Clark e Fritz, 1997). Deste modo, apenas as alterações climáticas mais significativas poderão mudar seriamente o armazenamento de água doce nos reservatórios glaciares, de águas subterrâneas e de águas de superfície. No entanto, existe variabilidade significativa no ciclo atual e, uma vez que, aproximadamente 10% da água que evapora atinge a superfície terrestre é expectável uma variação considerável na parte terrestre do ciclo hidrológico. Como facilmente se compreende, as diferentes etapas do ciclo hidrológico variam consoante os diferentes regimes climáticos, pelo que em cada uma das etapas deste ciclo a composição isotópica de deutério e ^{18}O está compartimentada entre os diferentes reservatórios de água doce. Neste sentido, não era expectável que o comportamento da composição isotópica de ^2H e ^{18}O fosse previsível, devido à complexidade do ciclo hidrológico (Clark e Fritz, 1997). Contudo, à escala global, verifica-se que o isótopo de hidrogénio (deutério) é fracionado proporcionalmente ao isótopo de oxigénio (^{18}O). Deste modo, nas águas meteóricas, a distribuição destes isótopos é correlacionável (Hoefs, 1997).

A proporção mais ou menos constante dos principais isótopos de hidrogénio e oxigénio foi primeiramente definida por Craig (1961), através da equação:

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

Esta expressão é normalmente conhecida como “Reta Meteórica Global” e, portanto corresponde ao melhor ajuste linear dos pontos relativos à composição isotópica das amostras consideradas por Craig (1961). O valor da ordenada na origem é denominado de “excesso de deutério”, pelo que resulta fundamentalmente da difusividade diferencial das moléculas de águas (Hoefs, 1997). Tal sucede porque a maior difusividade da molécula $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ relativamente à molécula $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ conduz ao aumento do deutério em relação ao oxigénio “pesado”. Os principais fatores que controlam o excesso de deutério na precipitação são a humidade relativa e a velocidade do vento (Hoefs, 1997).

A revisão da equação proposta por Craig (1961) foi efetuada por Rozanski *et al.* (1993) através dos dados da rede global de isótopos na precipitação (Clark e Fritz, 1997). Assim, estes autores obtiveram a seguinte equação:

$$\delta^2H = 8,13 \delta^{18}O + 10,8\text{‰} \text{ VSMOW}$$

Estas equações, Craig (1961) e Rozanski *et al.* (1993), correspondem a médias de várias retas meteóricas locais ou regionais que diferem da reta meteórica global devido a variações climáticas e a parâmetros geográficos (Clark e Fritz, 1997). A temperatura e a gravidade são os parâmetros que permitem a circulação da água na natureza, pelo que estes são a razão pela qual uma reta meteórica local ou regional pode diferir da reta meteórica global.

Assim, a relação meteórica da composição isotópica de ^2H e ^{18}O na precipitação pode ser observada na Figura V.3.

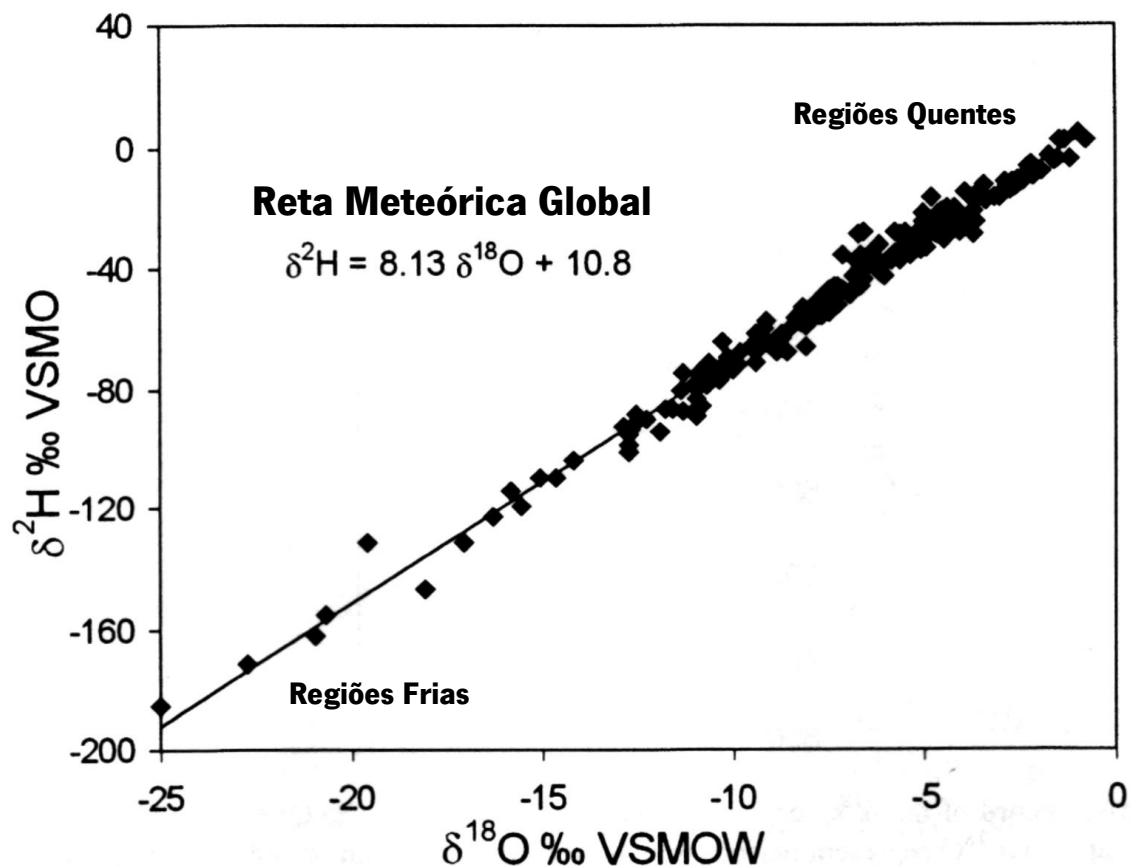


Figura V.3. Diagrama que ilustra a relação entre a composição isotópica de ^2H e de ^{18}O na precipitação, segundo Rozanski *et al.* (1993). Adaptado de Clark e Fritz (1997).

De acordo com o referido anteriormente, a composição isotópica de uma água puramente meteórica deverá obedecer à equação proposta por Rozanski *et al.* (1993) e, portanto projetar-se sobre ou nas imediações da reta meteórica global.

No entanto, neste estudo não foi possível determinar a composição isotópica de ^2H e ^{18}O , pelo que se utilizou os dados obtidos por Lima *et al.* (2013). Estes dados apenas consideram quatro das cinco ocorrências hidrominerais em estudo. Deste modo, o estudo da ocorrência de Castro de Avelãs apenas pode ser baseado nas características geológicas, climatológicas e

hidrogeoquímicas. Contudo, seria extremamente interessante avaliar a composição isotópica das águas em estudo, quer as minerais como as não minerais. Tal permitiria compreender melhor a proveniência das moléculas de águas, assim como, a origem das águas em estudo.

A composição isotópica das ocorrências em estudo pode ser observado no Quadro V.1.

Quadro V.1. Composição isotópica de deutério e ^{18}O nas ocorrências hidrominerais em estudo. Dados retirados de Lima *et al.* (2013).

	Alfaião	Santa Cruz	Terronha	Angueira
$\delta^2\text{H}$ (‰ VSMOW)	-52	-53	-57	-52
$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW)	-7,9	-8,5	-8,3	-8,1

De acordo com o quadro anterior constata-se que, a composição isotópica não varia significativamente nas diferentes águas em estudo. Contudo, nos isótopos estáveis de ^2H e ^{18}O , as águas minerais de Alfaião e Angueira demonstram um ligeiro enriquecimento em isótopos pesados. Este enriquecimento não parece resultar do fracionamento isotópico associado à componente atmosférica do ciclo hidrológico, principalmente o decorrente de fatores geográficos como a altitude e distância ao litoral. Como se demonstrará posteriormente, a altitude média da área de recarga destas águas ronda os 1000 m. Para além disto, como se referiu oportunamente aquando da geomorfologia da área em estudo, as águas em questão situam-se no extenso planalto transmontano, a cotas relativamente próximas (entre 500 e 800 m). Em relação à distância ao litoral verifica-se que, o afastamento destas águas é relativamente semelhante, variando entre 160 e 200 Km (respetivamente, em Santa Cruz e Angueira). Acresce ainda que, a água mineral de Santa Cruz, é a que se encontra mais próxima do litoral e, ao mesmo tempo, a que está mais empobrecida em isótopo de deutério. Deste modo, o empobrecimento maior de isótopo pesado, contraria a tendência natural da evolução isotópica, em que quanto menor a distância ao litoral menor o empobrecimento em isótopos pesados. Assim, estas ligeiras diferenças poderão estar relacionadas com fenómenos de mistura dos fluidos profundos com águas superficiais ou subterrâneas de circulação local. A tipologia das captações das águas em estudo é diferente, pelo que em Alfaião e Angueira são nascentes e em Santa Cruz e Terronha são furos. Deste modo, a tipologia das captações pode ser determinante nos fenómenos de mistura, uma vez que, os teores isotópicos mais pesados estão associados às águas de nascente e os mais leves às águas captadas por furos. Neste sentido, os fenómenos de mistura são favorecidos nas nascentes naturais, pelo

que para preservar a genuinidade dos fluidos profundos terão de se construir captações profundas e dotadas de meios de isolamento adequados.

Num estudo sobre a composição isotópica da precipitação no Noroeste da Península Ibérica, Oliveira e Lima (2007) obtiveram uma reta meteórica regional muito semelhante à reta meteórica global (GMWL), como se pode observar na Figura V.4.

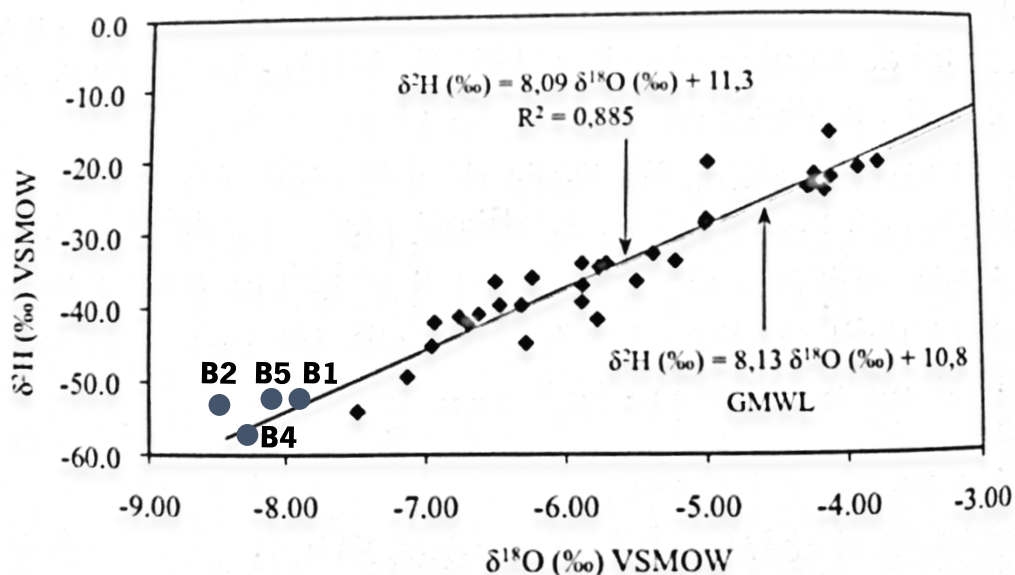


Figura V.4. Composição isotópica na precipitação do sector Noroeste de Península Ibérica, com a projeção das águas em estudo. Retirado de Oliveira e Lima (2007).

Pela observação da figura anterior verifica-se que as ocorrências em estudo se projetam muito próximas da reta meteórica regional definida por Oliveira e Lima (2007). Deste modo, as ocorrências hidrominerais de Alfaião, Santa Cruz, Terronha e Angueira constituem águas de origem meteórica. No entanto, verifica-se que estas águas estão empobrecidas em isótopos pesados relativamente à precipitação. Tal sugere que a recarga não ocorre nem nos pontos de emergência nem na proximidade destes.

Como se referiu anteriormente, a variabilidade isotópica das águas em estudo deve estar dependente do grau de mistura dos fluidos profundos com águas superficiais ou de circulação pouco profunda. Assim, quando se relaciona os teores isotópicos de ^{18}O com o pH constata-se que estas variáveis apresentam uma correlação negativa e que as águas mais enriquecidas em isótopos pesados (Alfaião e Angueira) possuem os valores de pH mais baixos, como se pode observar pela Figura V.5.

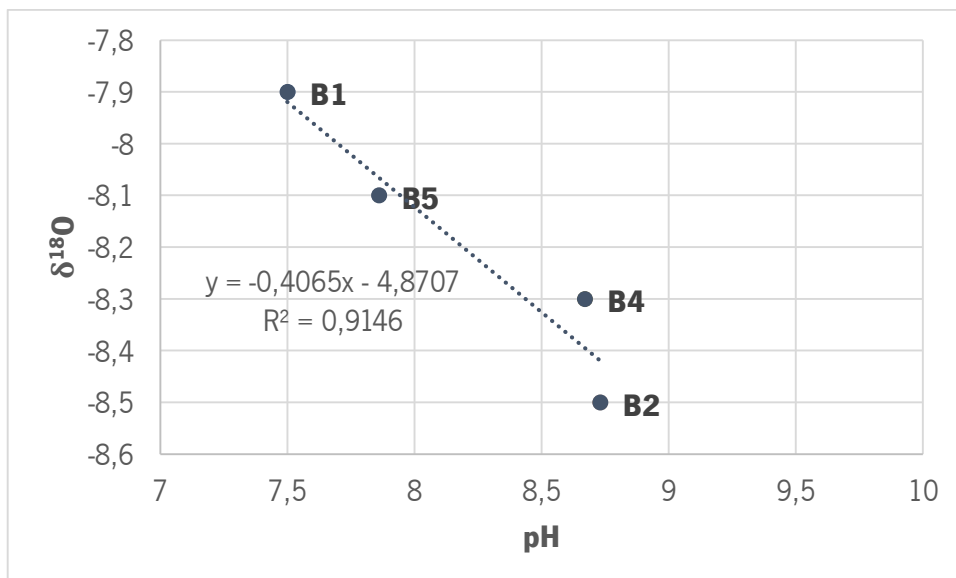


Figura V.5. Diagramas de dispersão dos teores de ¹⁸O em função do pH.

Do mesmo modo, também com os teores do isótopo de ²H se verifica uma correlação negativa entre estes parâmetros e que as águas mais enriquecidas em isótopos pesados possuem os valores de pH inferiores (Figura V.6).

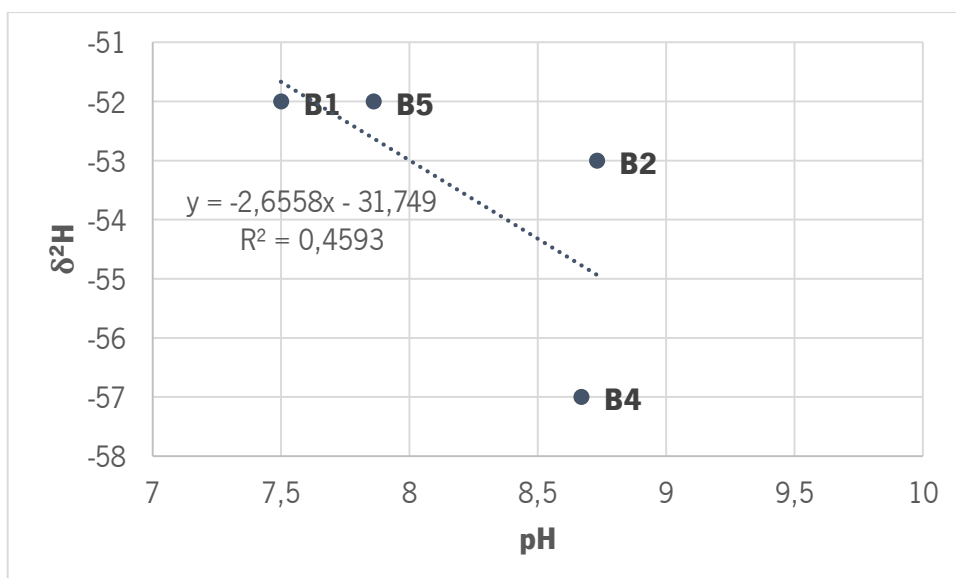


Figura V.6. Diagrama de dispersão dos teores de ²H em função do pH.

A comparação dos gráficos de dispersão exibidos anteriormente permite verificar que, em termos de proporção, as águas de Santa Cruz e Terronha diferem consoante o isótopo estável. Assim, para o isótopo de ¹⁸O, Santa Cruz apresenta um teor mais negativo que Terronha, verificando-se o oposto nos teores de isótopo ²H.

Um outro aspeto que também apoia a hipótese de mistura de águas é a correlação entre a condutividade elétrica e o teor de isótopo de ^{18}O , como se pode observar pela Figura V.7.

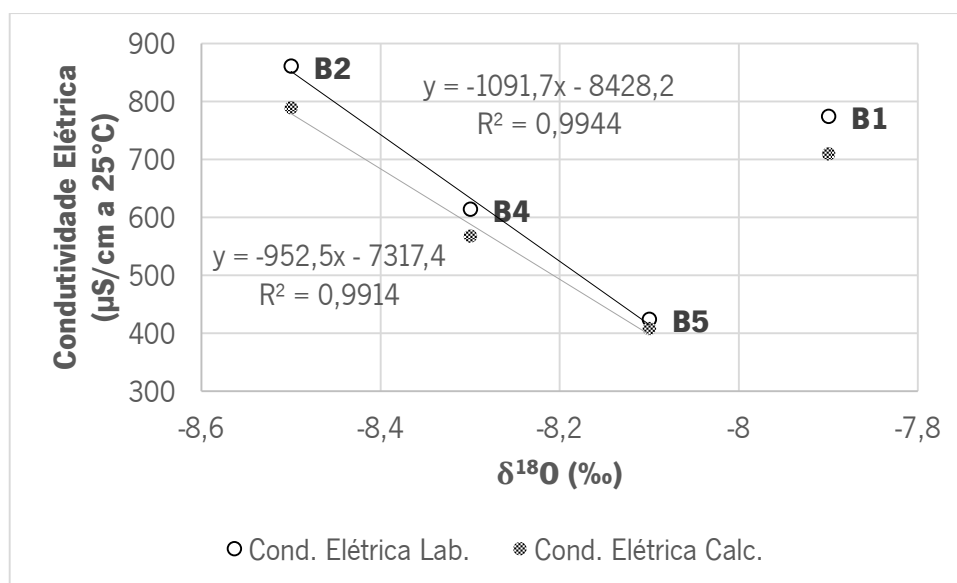


Figura V.7. Diagrama de dispersão da condutividade elétrica em função dos teores de $\delta^{18}\text{O}$. As linhas de tendência apresentadas excluem a água mineral de Alfaião (B1).

Pela observação do gráfico anterior constata-se que, à medida que o teor de $\delta^{18}\text{O}$ fica mais pesado (menos negativo), a condutividade elétrica diminui. Deste modo, sugere a existência de mistura de fluidos profundos (“mais leves”) com águas superficiais de circulação local (“mais pesadas”). Estas águas superficiais infiltraram-se a menores altitudes, pelo que são menos mineralizadas e, portanto, a condutividade elétrica diminui. Para além disto, como se pode observar pelo gráfico anterior, a água de Alfaião afasta-se muito da tendência das restantes águas. No entanto, verifica-se que também se estabelece a mesma relação entre condutividade elétrica e teor de $\delta^{18}\text{O}$. Assim, poderá inferir-se que em Alfaião os fenómenos de mistura são mais intensos, isto é, o grau de mistura com águas de circulação epidérmica é maior.

Acresce ainda que, os teores de $\delta^2\text{H}$ são compatíveis com águas de origem metamórfica. Contudo, como foi referido anteriormente, os teores de $\delta^{18}\text{O}$ são invariavelmente positivos nos diferentes tipos de águas subterrâneas, o que contrapõe os teores negativos que as águas em estudo apresentam. Deste modo, os teores negativos de $\delta^{18}\text{O}$ afastam a hipótese das águas em estudo constituírem águas de origem metamórfica.

A composição isotópica de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nas ocorrências hidrominerais em estudo afasta-se do padrão VSMOW, como podemos ver pela Figura V.1. Deste modo, pode deduzir-se que estas águas não têm afinidade direta com a água do mar, uma vez que, os teores isotópicos indicam

um empobrecimento em isótopos pesados. Tal é compatível com fenômenos de fracionamento isotópico associados à origem e progressão de massas húmidas sobre o continente. Como demonstraremos posteriormente, o fracionamento isotópico devido ao efeito da altitude provoca uma depleção em isótopos pesados com o aumento da altitude. Deste modo, as águas da área de recarga dos sistemas hidrominerais são mais “leves” do que as águas superficiais ou subterrâneas pouco profundas das zonas de emergência. O enriquecimento em isótopos pesados e a diminuição dos valores de pH e condutividade elétrica, como se observou anteriormente, poderá traduzir uma mistura de fluidos profundos com águas de circulação epidérmica. Assim, considerando o que foi referido anteriormente verifica-se que, Santa Cruz possui o fluido profundo mais genuíno e as restantes águas, por ordem decrescente do grau de mistura com águas de circulação epidérmica, são Alfaião, Angueira e, por fim Terronha.

Área de recarga

Nas águas subterrâneas é necessário considerar o percurso desta, que pode ser mais ou menos longo, no meio subterrâneo após a infiltração das águas meteóricas que provêm da precipitação atmosférica. Os locais, no ciclo hidrológico, em que a água abandona o meio aéreo e se infiltra no meio subterrâneo, atingindo os reservatórios de água subterrânea denominam-se de aquíferos. Assim, os aquíferos constituem a área de recarga de determinadas ocorrências.

Como se referiu anteriormente são várias as aplicações em hidrogeologia da composição isotópica, principalmente dos isótopos estáveis que constituem a molécula de água. Deste modo, uma das principais aplicações destes é no estudo das áreas de recarga, especialmente na estimativa das respetivas altitudes médias. Esta metodologia baseia-se no fracionamento isotópico, principalmente no efeito da altitude. O efeito de altitude pode ser descrito como um processo contínuo de destilação de Rayleigh resultante do arrefecimento decorrente da expansão adiabática das massas de ar, à medida que estas progridem em altitude devido à diminuição de pressão, durante o esvaziamento do reservatório de vapor atmosférico (Clark e Fritz, 1997). Deste modo, durante este processo, quer a água condensada, que posteriormente dará origem à precipitação, como o vapor remanescente ficam progressivamente empobrecidos em isótopos pesados. Assim, à medida que as massas de ar húmidas ascendem na atmosfera, a quantidade de vapor de água destas diminui que, posteriormente em processos de condensação dará origem a precipitações gradualmente mais “leves”.

A distribuição de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação depende da topografia do terreno. Deste modo, em regiões montanhosas, a diminuição da temperatura com a altitude promove a condensação do vapor de água, conduzindo à depleção de isótopos pesados na precipitação. Este efeito de altitude é, como se referiu, bastante útil em estudos hidrogeológicos, uma vez que, permite distinguir a recarga de águas subterrâneas a elevadas altitudes da que ocorre a altitudes mais baixas (Clark e Fitz, 1997). Segundo Clark e Fitz (1997), por cada 100 m de aumento em altitude, a depleção varia entre -0,15 e -0,50‰ para o $\delta^{18}\text{O}$, enquanto para o isótopo de deutério varia entre -1 e -4‰.

Segundo Oliveira e Lima (2007), a variação isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação do Noroeste da Península Ibérica em função da altitude pode ser observada na Figura V.8.

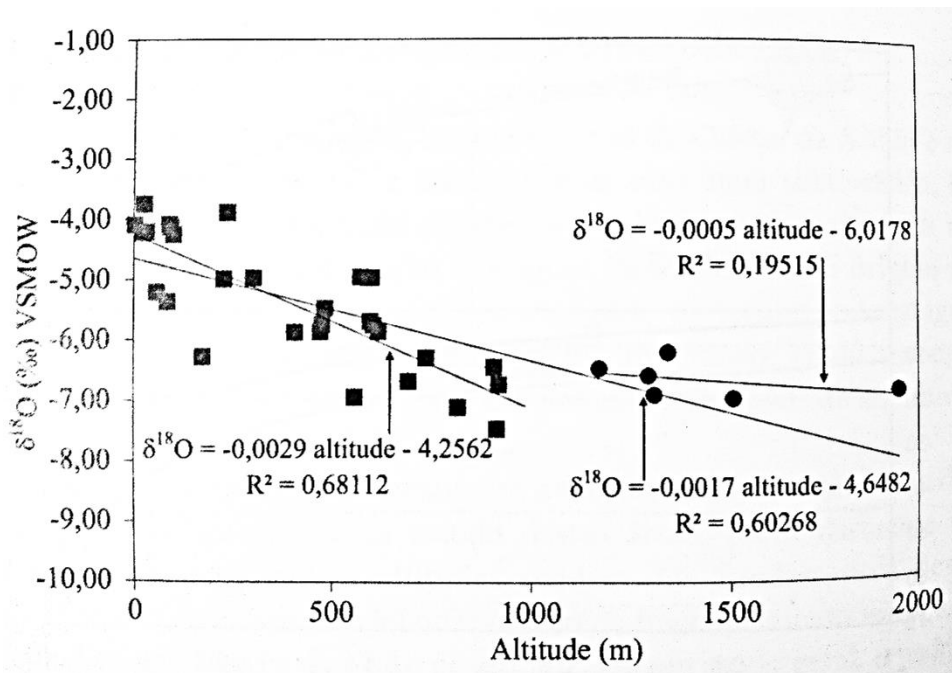


Figura V.8. Variação da composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação do Noroeste da Península Ibérica. Retirado de Oliveira e Lima (2007).

As cotas a que se encontram as ocorrências em estudo podem ser consultadas no Quadro V.2.

Quadro V.2. Altitudes a que se encontram as ocorrências hidrominerais em estudo.

	Alfaião	Santa Cruz	Castro de Avelãs	Terronha	Angueira
Altitude (m)	552	659	740	580	676

De acordo com o quadro anterior verifica-se que as ocorrências se encontram a cotas inferiores a 1000 m, pelo que se utiliza o gradiente altimétrico (Figura V.8):

$$\delta^{18}\text{O} = -0,0029\text{altitude} - 4,2562$$

Assim, considerando os teores de $\delta^{18}\text{O}$ das águas em estudo, obteve-se as altitudes médias da área de recarga (Quadro V.3).

Quadro V.3. Altitudes médias da área de recarga das ocorrências hidrominerais em estudo.

	Alfaião	Santa Cruz	Terronha	Angueira
Altitude média da área de recarga (m)	1256,5	1463,4	1394,4	1325,4

Como facilmente se compreende, altitudes desta ordem de grandeza sugerem que a área de recarga destes sistemas hidrominerais ocorre em terrenos relativamente afastados dos pontos de emergência. Deste modo, quando se analisa as altitudes na envoltória das águas em estudo com as estimadas para a área de recarga verificam-se alguns factos interessantes. Assim, observou-se que na envoltória de Alfaião apenas se atinge uma altitude próxima da estimada a cerca de 14 Km desta. Do mesmo modo, em Santa Cruz tal verifica-se a 6 Km (Serra da Coroa), para Terronha apenas a 36 Km e, por fim, em Angueira a 39 Km. No entanto o interessante é que, no caso das águas de Alfaião, Terronha e Angueira, a altitude próxima da estimada para a área de recarga para cada uma, situa-se no mesmo local geográfico (Serra da Nogueira). Tal poderá sugerir que estas águas têm o mesmo reservatório. Um estudo mais pormenorizado e a determinação de mais alguns parâmetros poderá esclarecer melhor esta questão.

Temperatura do Reservatório

Como se referiu anteriormente, quando se abordou o parâmetro global temperatura, as temperaturas das águas em estudo são superiores à temperatura média anual do ar, como se pode observar no Quadro V.4.

Quadro V.4. Temperatura das águas em estudo e temperatura média anual do ar na região em estudo. Dados do período de 1981 a 2010 retirado de IPMA (2014) e do ano hidrológico 2012/2013 de WU (2014).

		Temperatura média anual do ar	
	Temperatura da água	Bragança (no período de 1981 a 2010)	Bragança (ano hidrológico 2012/2013)
B1	14,8	12,6	12,4
B1.1	13,4		
B2	16,9		
B2.1	17,9		
B3	13,5		
B3.1	18,7		
B4	18,5		
B4.1	25,3		
B5	16,4		
B5.1	18,5		

As temperaturas das águas em estudo medidas dizem respeito à temperatura de emergência destas, o que em muitos casos não corresponde à temperatura da água em profundidade, isto é, à temperatura do reservatório. Tal sucede porque existem perdas de calor durante a ascensão das águas e/ou devido à mistura com águas de diferentes temperaturas.

Assim, a aplicação de geotermómetros possibilitou a estimativa da temperatura de reservatório e, a eventual avaliação da profundidade máxima dos circuitos subterrâneos. Os geotermómetros baseiam-se nos equilíbrios entre fluidos e minerais dependentes da temperatura (Nicholson, 1993).

Na aplicação dos geotermômetros é necessário considerar os seguintes pressupostos (Ellis, 1979; Fournier, 1977; Fournier *et al.*, 1974; Truesdell, 1976; White, 1970):

- > A concentração dos elementos ou espécies utilizadas nos geotermômetros são controladas pelas reações água/rocha, dependendo este processo apenas da temperatura;
- > A abundância de minerais e/ou espécies dissolvidas no sistema rocha/fluido é suficiente para que as reações ocorram rapidamente;
- > O equilíbrio químico das reações é atingido no reservatório;
- > A ascensão do fluido é rápida, pelo que não existe a possibilidade de re-equilíbrio após o fluido abandonar o reservatório, isto é, não há reações em ambiente superficial;
- > Não existe mistura nem diluição do fluido profundo com fluidos mais superficiais.

Como facilmente se compreende, estes pressupostos são muito difíceis de satisfazer, pelo que, em alguns casos, pode inviabilizar a aplicação dos geotermômetros químicos.

O diagrama proposto por Nicholson (1993) permite identificar os diferentes tipos hidroquímicos, fornece informações sobre o caráter genético e, ainda permite identificar as águas mais adequadas para a aplicação de geotermômetros (Figura V.9). Assim, as águas projetadas na proximidade do polo cloretado são as mais adequadas às aplicações geotermométricas, uma vez que, constituem a tipologia típica dos fluidos geotérmicos profundos encontrados em sistemas de elevadas temperaturas.

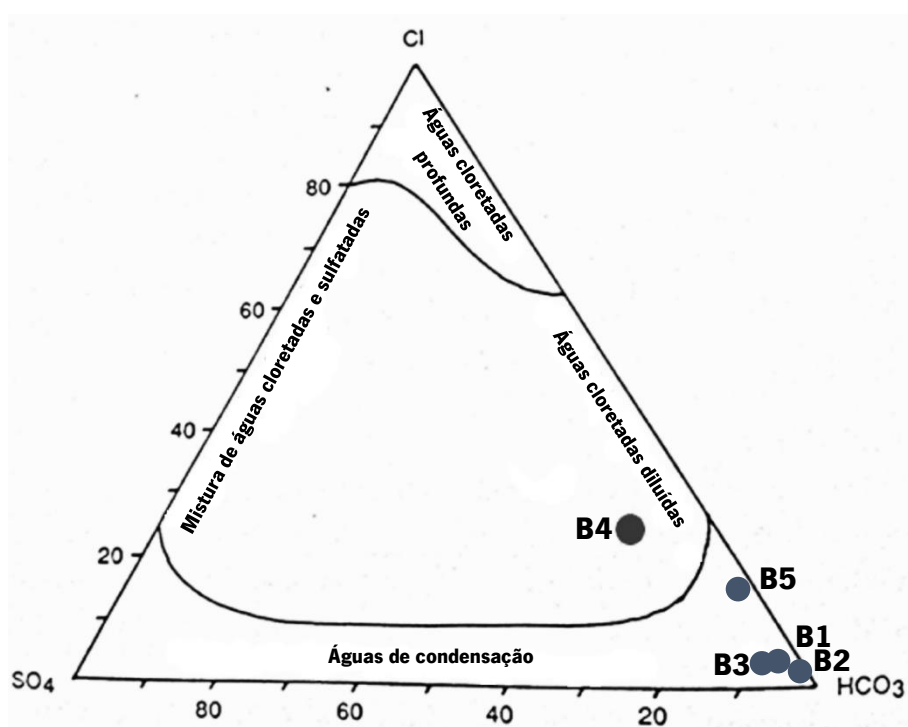


Figura V.9. Diagrama adaptado de Nicholson (1993) com a projeção das águas minerais em estudo.

De acordo com a figura anterior verifica-se que, à exceção da água mineral de Terronha, as águas em estudo projetam-se no domínio das águas de condensação. Estas águas resultam da condensação de vapor e gás de águas subterrâneas num ambiente de subsuperfície pobremente oxigenado (Nicholson, 1993). Assim, podem ocorrer em zonas de condensação que se sobrepõe, cobrindo o sistema geotermal. Nas águas de condensação, apesar de poderem ascender de sistemas de aquíferos de altas temperaturas, superficiais ou profundos em equilíbrio, não existe qualquer dúvida de que não podem ser aplicadas na geotermometria. Segundo Nicholson (1993), as equações dos geotermómetros que posteriormente serão enunciados foram derivadas de dados de equilíbrio em fluidos cloretados (águas cloretadas), pelo que a aplicação a um tipo hidroquímico diferente é questionável. Para além disto, é provável que nos locais em que estas águas se formam não exista correlação entre a química destas águas e o equilíbrio no reservatório profundo do fluido demonstrando mais, uma vez que, é inapropriado a utilização de geotermómetros químicos neste tipo hidroquímico (Nicholson, 1993). Como se referiu, a água mineral Terronha não se insere no domínio das águas de condensação, mas sim no das águas cloretadas diluídas. As águas cloretadas diluídas resultam, como facilmente se compreende, da diluição de fluidos cloretados profundos por águas subterrâneas e/ou por águas bicarbonatadas durante o fluxo lateral. De acordo com Nicholson (1993), se as águas cloretadas apenas forem diluídas por águas subterrâneas, então pode-se aplicar a geotermometria. Contudo, nestes casos, é preciso alguma cautela nas aplicações geotermométricas, uma vez que, a diluição afeta o geotermómetro de sílica (Nicholson, 1993). Acresce ainda que, durante o fluxo lateral, é possível a adição de magnésio e a perda de lítio por adsorção, o que põe em causa a aplicação dos geotermómetros baseados nestes elementos (Nicholson, 1993).

No caso das águas de condensação não se vai efetuar a aplicação de geotermómetros químicos pelos motivos anteriormente enunciados. No entanto, na água de mineral de Terronha (água cloretada diluída), estes vão ser aplicados de modo a obter uma estimativa pouco realista, mas que permite conhecer a ordem de grandeza da temperatura do reservatório.

Assim, os geotermómetros clássicos que podem ser aplicados para estimar a temperatura do reservatório podem ser consultados no Quadro V.5.

Quadro V.5. Equações dos geotermômetros clássicos e respectivas estimativas das temperaturas do reservatório da água mineral de Terronha. Quadro elaborado com base em Nicholson (1993). 1- Truesdell (1976); 2- Fournier (1977); 3- Fournier e Truesdell (1974); 4- Giggenbach *et al.* (1983); 5- Tonani (1980); 6- Arnorsson (1983); 7- Fournier (1979); 8- Nieva e Nieva (1987); 9- Giggenbach (1988); 10- Fournier e Truesdell (1973); 11- Fouillac e Michard (1981); 12- Kharaka e Mariner (1989).

Geotermómetro	Equação	Autor	T (°C)
Quartzo-1	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1309}{5,19 - \log SiO_2} \right] - 273$	1	78
Quartzo-2	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1522}{5,75 - \log SiO_2} \right] - 273$	2	82
Calcedónia	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1032}{4,69 - \log SiO_2} \right] - 273$	3	47
Sílica gel	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1000}{4,55 - \log SiO_2} \right] - 273$	4	51
Na/K	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{856}{0,857 + \log (Na/K)} \right] - 273$	1	53
Na/K	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{883}{0,780 + \log (Na/K)} \right] - 273$	5	74
Na/K	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{933}{0,993 + \log (Na/K)} \right] - 273$	6	65
Na/K	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1217}{1,483 + \log (Na/K)} \right] - 273$	7	101
Na/K	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1178}{1,470 + \log (Na/K)} \right] - 273$	8	91
Na/K	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1390}{1,750 + \log (Na/K)} \right] - 273$	9	122
Na-K-Ca	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1647}{2,47 + \log (Na/K) + 1/3 \log (Ca^{1/2}/Na) + 2,06} \right] - 273$	10	110
K/Mg	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{4410}{14,0 - \log (K^2/Mg)} \right] - 273$	9	71
Na/Li	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{1000}{0,389 - \log (Na/Li)} \right] - 273$	11	83
Li/Mg	$T(^{\circ}C) = \left[\frac{2200}{5,470 - \log (Li/Mg^{1/2})} \right] - 273$	12	138

Como facilmente se compreende, os geotermômetros de sílica baseiam-se em resultados experimentais relativos à solubilidade dos vários polimorfos de sílica, como o quartzo, a calcedónia e a sílica amorfa (sílica gel) em função da temperatura (Nicholson, 1993). Os geotermômetros de sílica (quartzo, calcedónia e sílica gel) têm uma temperatura limite de 250°C, uma vez que, a sílica em temperaturas superiores dissolve-se e precipita muito rapidamente. Este processo é tão rápido que a concentração de sílica permanece constante à medida que os fluidos ascendem para a superfície (Nicholson, 1993). Na água mineral de Terronha, estes geotermômetros apresentam temperaturas que variam entre 47 e 82°C, respetivamente calcedónia e quartzo-2. O quartzo é a espécie mais estável e a que apresenta menor solubilidade, enquanto a sílica amorfa é a menos estável e, portanto a mais solúvel. Deste modo, em sistemas hidrotermais, o quartzo e a sílica amorfa representam os dois extremos do equilíbrio de dissolução-precipitação de sílica (Verma,

2000). Assim, a concentração de sílica é determinada pela solubilidade do quartzo em reservatórios com temperaturas superiores a 180°C ou até mesmo acima de 90°C. Por outro lado, em temperaturas de reservatórios inferiores a 140°C, a calcedónia parece controlar a concentração de sílica. No entanto, a deposição de sílica amorfa à superfície implica a sobressaturação relativamente ao quartzo (Nicholson, 1993). A variação nos valores de temperaturas estimadas pode ser atribuída a diversos fatores como o ganho ou perda de vapor no reservatório, a mistura de diferentes fluidos, o reequilíbrio durante a ascensão, entre outros (Fournier e Truesdell, 1974). De acordo com o enunciado anteriormente, as estimativas de temperaturas através dos geotermómetros de sílica tendem a ser inferiores às temperaturas reais do reservatório (Calado, 2001).

Nos geotermómetros de Na/K, as temperaturas estimadas variam entre 53 e 122°C, em função da equação utilizada. Como se referiu oportunamente, aquando das concentrações de sódio e potássio, a utilização deste geotermómetro faz-se porque as concentrações destes elementos dependem da temperatura. Deste modo, quanto mais baixa for a razão Na/K, mais elevada será a temperatura. Assim, valores baixos desta razão (aproximadamente igual ou inferiores a 15) tendem a ocorrer em águas que atingem rapidamente a superfície e, portanto estão associadas a estruturas ou zonas mais permeáveis, enquanto valores mais elevados indicam fluxo lateral, reações subsuperficiais e arrefecimento condutivo (Nicholson, 1993). Nas águas em estudo, apenas a água não mineral de Terronha, apresenta a razão Na/K inferior a 15. A relação Na/K depende da temperatura devido aos fenómenos de troca catiónica que se estabelecem com os feldspatos alcalinos a altas temperaturas. Deste modo, em sistemas de elevada entalpia, a razão Na/K fornece bons resultados. Por outro lado, nos reservatórios em que a temperatura é inferior a 120°C os resultados não são tão fiáveis, porque as concentrações de sódio e potássio são também influenciadas por outros minerais, como as argilas (Nicholson, 1993).

O diagrama de Giggenbach (1988) ilustra graficamente a estimativa baseada nos geotermómetros Na/K e K/Mg propostos por este autor (Figura V.10).

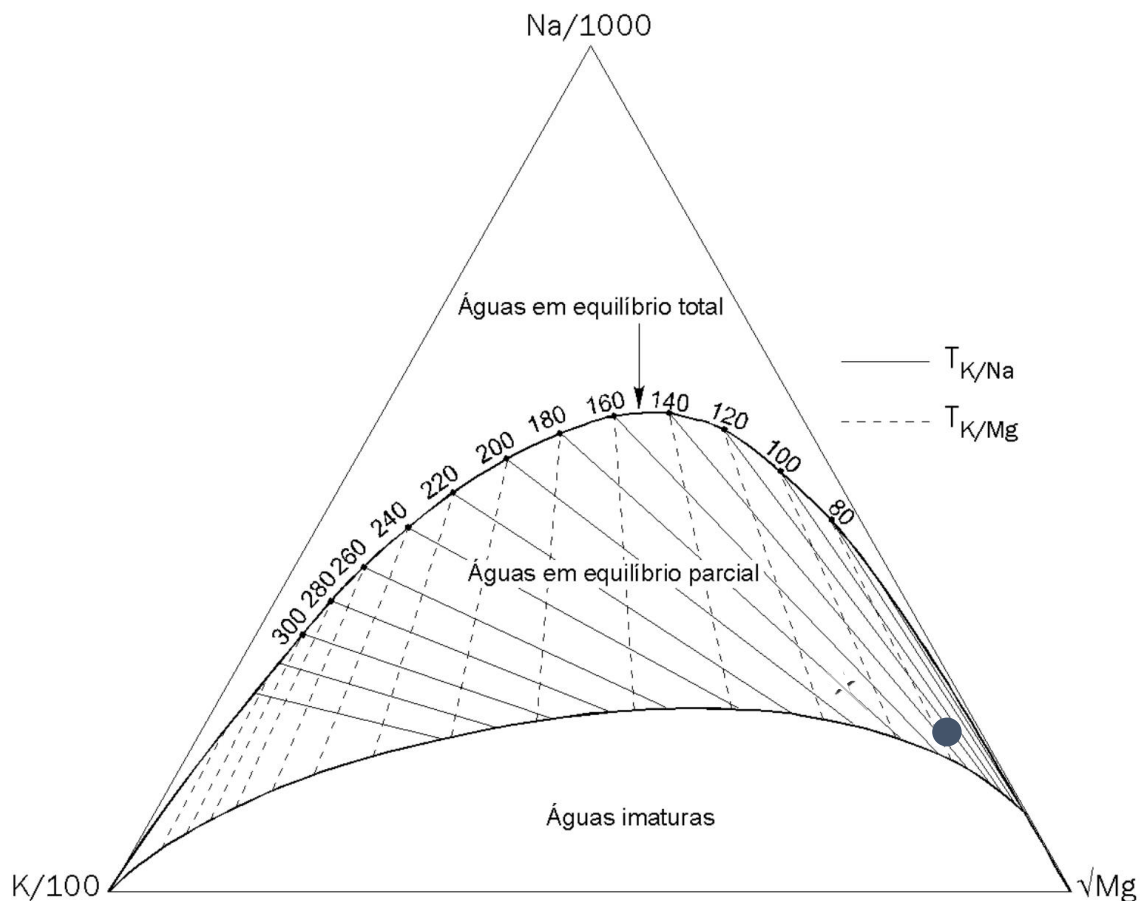


Figura V.10. Diagrama de Giggenschbach (1988) com a projeção da água mineral de Terronha.

Pela observação deste diagrama percebe-se que este não permite apenas estimar a temperatura em profundidade, mas também verificar o estado de equilíbrio água-rocha. Assim, constata-se que, a água mineral de Terronha insere-se no domínio das águas em equilíbrio parcial, estando muito afastada do equilíbrio total. Deste modo, facilmente se compreende que, a temperatura estimada por estes dois geotermómetros não é a mesma. No geotermómetro Na/K, a temperatura estimada é de 122°C, enquanto para o geotermómetro K/Mg é de 71°C. O geotermómetro baseado nas concentrações de K e Mg, normalmente tende a produzir estimativas demasiado baixas (Pirlo, 2004).

A aplicação do geotermómetro Na-K-Ca produz bons resultados em reservatórios de alta temperatura (aproximadamente igual ou superior a 180°C), pelo que não é tão rigoroso para reservatórios de baixas temperaturas. Assim, o geotermómetro K/Mg fornece resultados mais viáveis em reservatórios com temperaturas mais baixas (Nicholson, 1993).

O geotermómetro Na/Li é baseado numa fórmula empírica, contudo ainda não foi estabelecida a base teórica deste (Nicholson, 1993). Os minerais de lítio são relativamente raros,

pelo que é pouco provável que o lítio em solução esteja em equilíbrio com minerais deste elemento. No entanto, este geotermómetro mostra-se bastante eficiente em sistemas de baixa e elevada temperatura. Em relação à razão Na/Li dos fluidos profundos, presume-se que esta seja preservada na ascensão à superfície. Contudo, se o fluxo lateral for significativo, esta pode-se alterar por absorção de lítio nos minerais argilosos (Nicholson, 1993).

No geotermómetro Li/Mg obteve-se uma estimativa da temperatura do reservatório de 138°C, sendo este válido numa ampla gama de temperaturas, dos 50 aos 300°C. Para além disto, este geotermómetro é especialmente utilizado em sistemas onde o equilíbrio entre o fluido e a rocha ainda não foi atingido (Nicholson, 1993)

Os geotermómetros Na/Li e Li/Mg não são muito precisos, visto que não foram adequadamente calibrados para ambientes de baixa entalpia e salinidade com concentrações inferiores a 1 ppm (D'Amore *et al.*, 1987).

Como se demonstrou anteriormente pela Figura V.10, a água mineral de Terronha está em equilíbrio parcial com as rochas do reservatório, pelo que a estimativa da temperatura da mistura é possível através dos diagramas de mistura entalpia versus sílica (Nicholson, 1993). Estes diagramas constituem uma técnica muito simples, baseando-se no balanço entre a concentração de sílica e a temperatura. A aplicação deste método depende dos seguintes pressupostos (Fournier e Truesdell, 1974; Truesdell e Fournier, 1977):

- > Não existem perdas de calor após a mistura;
- > A solubilidade do quartzo controla a concentração de sílica do fluido do reservatório (fluido original);
- > Não existe deposição nem dissolução de sílica durante a ascensão do fluido, isto é, antes e depois da mistura.

O segundo pressuposto é invariavelmente válido, uma vez que, os fluidos geotermais são saturados em relação ao quartzo (Nicholson, 1993). Assim, os problemas surgem em sistemas de muito elevada entalpia, aproximadamente iguais ou superiores a 275°C. Tal sucede porque o quartzo precipita rapidamente destes fluidos e, portanto quebra o terceiro pressuposto, criando erros na estimativa da temperatura. Acresce ainda que, este método pode ser aplicado a dois modelos de mistura. Num modelo não existe perda de vapor ou calor antes da mistura e no outro existe perda por arrefecimento adiabático antes da mistura (Nicholson, 1993).

Como facilmente se compreende, este método apenas vai ser aplicado à água mineral de Terronha. Deste modo, o modelo que melhor se adequa é o modelo em que existem perdas de vapor antes da mistura, pelos motivos anteriormente enunciados.

Na aplicação deste modelo é necessário conhecer a concentração de sílica e a temperatura da água em estudo e de uma água subterrânea da região. Assim, utilizou-se os dados da água mineral de Terronha e a média dos valores de temperatura da água e concentração de sílica da água obtida por Fernandes (2001).

Deste modo, o primeiro passo é converter a concentração de sílica em mg/L para mg/Kg e a temperatura de água em °C para entalpia em KJ/Kg, projetando os dois pontos na Figura V.11. De seguida, traça-se uma linha que une estes dois pontos e se estende até ao ponto B. Este ponto B diz respeito à entalpia da temperatura a que se assume em que existe perda de vapor após a mistura, pelo que este modelo assume que a separação de vapor ocorre para uma temperatura de 100°C e pressão de 1 atmosfera. Assim, como facilmente se compreende, o modelo não é válido se estas condições não se verificarem. Por fim, traça-se uma linha paralela ao eixo da abcissa até interseccionar a curva de solubilidade de quartzo em que as perdas de vapor são máximas (ponto P_T) e outra ortogonal até interseccionar a curva de solubilidade de quartzo na ausência de perdas de calor (P_S). O ponto P_T representa a entalpia da componente de calor na água parental antes da ebulição e mistura, por outro lado, o ponto P_S diz respeito à concentração original de sílica neste fluido. Como se referiu anteriormente, a Figura V.11 ilustra o modelo em que existe perda de vapor e calor antes da mistura para a água mineral de Terronha.

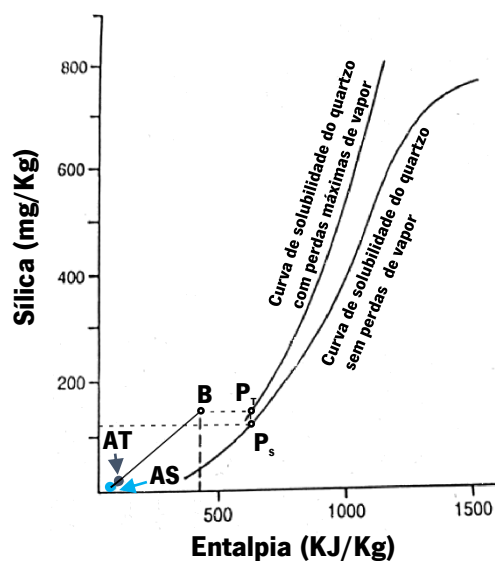


Figura V.11. Modelo de mistura entalpia versus sílica. AT – Água mineral de Terronha; AS – Água subterrânea regional; B – Ponto que intersecta a temperatura que modelo assume a que ocorre a separação do vapor; P_T – Ponto da temperatura do fluido parental; P_S – Ponto da concentração de sílica do fluido parental. Adaptado de Nicholson (1993).

Pela observação da figura anterior verifica-se que, o fluido profundo antes da evaporação apresenta uma temperatura de cerca de 148°C (625 KJ/Kg) e uma concentração de sílica de aproximadamente 121 mg/Kg. Para além disto, a fração de fluido original perdido como vapor antes da mistura é de 0,19.

Assim, considerando tudo o que foi referido sobre as aplicações geotermométricas, a temperatura de reservatório da água mineral de Terronha deverá rondar os 100°C. Acresce ainda que, admitindo que a água mineral de Terronha resulta da diluição de um fluido profundo com águas subterrâneas mais superficiais, a temperatura em profundidade poderá ascender os 148°C. Contudo, a estimativa calculada por este método deve ser encarada com prudência, uma vez que, o ponto representativo da composição e temperatura da água subterrânea regional (ponto AS) é determinante neste método. Tal sucede porque ligeiras alterações na posição deste ponto implicam mudanças significativas nas estimativas, quer da temperatura do fluido profundo como do teor inicial de sílica. Neste sentido, a utilização de valores médios da região de Bragança implica que as estimativas apresentadas não sejam muito rigorosas.

Em suma, considerando o que foi referido anteriormente aquando da altitude das áreas de recarga, poderá inferir-se que as águas minerais de Alfaião, Terronha e Angueira partilham o mesmo reservatório, sendo a sua temperatura de aproximadamente 100°C.

Profundidade dos fluidos hidrominerais

Na Terra, a temperatura do subsolo aumenta com a profundidade, pelo que este aumento é diferente consoante o local. O valor médio do gradiente geotérmico em ambientes continentais é de 30°/Km (Hall, 1996). No gradiente geotérmico, valores mais baixos são encontrados sob áreas de escudo antigas e valores mais elevados em cinturões recentes e em regiões vulcânicas. Segundo Hall (1996), a maioria dos gradientes geotérmicos observados têm valores entre 10° e 50°/Km.

A variação do gradiente geotérmico não corresponde exatamente à variação do fluxo de calor em direção à superfície (Hall, 1996). Tal sucede porque o gradiente geotérmico na superfície está condicionado pelas condutividades térmicas das rochas imediatamente abaixo desta. Para além disto, as águas subterrâneas ou o magma em regiões vulcânicas contribuem para o aumento do gradiente geotérmico local (Hall, 1996). Acresce ainda que, o aumento da temperatura com a profundidade observada à superfície não se verifica uniformemente com a profundidade, uma vez que, a condutividade térmica das rochas diminui com o aumento da temperatura e à medida que a água é expelida dos poros destas. Como facilmente se compreende, um outro aspecto que também demonstra o descrito anteriormente, é o facto das rochas presentes na crosta inferior não serem as mesmas do que da crosta superior e ainda, a concentração de elementos radioativos que produzem calor, como o K, U e Th, é mais baixa na crosta inferior do que na crosta superior (Hall, 1996).

A área em estudo encontra-se num ambiente continental, pelo que pode-se considerar um gradiente geotérmico de 30°/Km. Contudo, Calado (2001) propõe um modelo para a origem invulgar das mineralizações nas águas sulfúreas baseado no facto de que a concentração e presença de alguns elementos não pode ser explicada num quadro geoquímico pouco profundo. Assim, este autor sugere a existência de uma pluma mantélica sob a Zona Galiza-Trás-os-Montes. Deste modo, apesar de esta pluma ter abortado antes de se manifestar à superfície, estaria num processo de degaseificação que seria suficiente para produzir CO₂ e, eventualmente flúor. Esta pluma mantélica induziria a fusão parcial de níveis crustais, gerando H₂S, assim como, outros voláteis que proporcionariam as mineralizações incomuns das águas sulfúreas. Em suma, considerando o modelo proposto por Calado (2001), o gradiente geotérmico deverá ser superior.

Assim, admitindo que não existem perdas de calor nem mistura durante a ascensão dos fluidos obtêm-se as profundidades observadas no Quadro V.6, para os valores de temperatura na emergência das águas em estudo com base no gradiente geotérmico de 30°/Km. Em relação à

temperatura das águas relembra-se que esta deverá estar condicionada pela temperatura média anual do ar, pelo que as ocorrências deverão apresentar uma temperatura na emergência mais baixa. Deste modo, as profundidades estimadas deverão ser inferiores.

Quadro V.6. Profundidades estimadas para as ocorrências hidrominerais em estudo, com base no gradiente geotérmico de 30°/Km.

	Alfaião	Santa Cruz	Castro de Avelãs	Terronha	Angueira
Profundidade (m)	493,3	563,3	450	616,7	546,7

Como se referiu oportunamente, as temperaturas do reservatório são, normalmente superiores às temperaturas das águas na emergência, uma vez que, estas implicam uma maior profundidade de circulação dos fluidos hidrominerais. Deste modo, procedeu-se à determinação da profundidade para a água mineral de Terronha com base nos geotermómetros que estimaram as temperaturas de reservatório mais baixas e mais altas, respetivamente geotermómetros de calcedónia e Li/Mg. Assim, obteve-se uma profundidade do fluido de aproximadamente 1566,7 m para o geotermómetro de calcedónia e de 4600 m para o Li/Mg. Estes valores demonstram uma diferença acentuada nas profundidades estimadas, quer se compare as profundidades obtidas com a temperatura de emergência e os geotermómetros como entre estes. Tal sucede devido à disparidade de valores estimados da temperatura de reservatório. Neste sentido, uma avaliação mais rigorosa da temperatura da água e uma análise dos isótopos estáveis de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas águas em estudo (minerais e não minerais) permitirá uma conclusão mais fiável em relação às estimativas da temperatura de reservatório e da profundidade dos fluidos.

Origens da mineralização

As águas da chuva, quando estão em contacto com a atmosfera, incorporam alguns gases, como o O_2 , o CO_2 , o N_2 e o SO_2 , pelo que o oxigénio é o principal responsável pelo poder oxidante das águas (Freeze e Cherry, 1979). Deste modo, estas águas podem causar alterações químicas nos solos ou nas rochas por onde se infiltram. As águas da chuva, quando atingem a superfície terrestre podem seguir uma de três vias:

- > Escorrer à superfície percorrendo um trajeto que pode ser mais ou menos longo;
- > Infiltrar e, portanto constituir as águas subterrâneas;
- > Regressar à atmosfera sob a forma de vapor.

Como facilmente se compreende, a água da chuva não é pura até porque na natureza não existem águas puras. Deste modo, as águas da chuva não são águas puras, uma vez que, contêm sais dissolvidos em concentrações que variam com a distância ao mar, as características topográficas, a densidade populacional e industrial, entre outros aspetos.

Assim, os locais por onde as águas naturais circulam, isto é, o seu percurso permite que adquiram maior ou menor mineralização. A composição das águas naturais resulta de diferentes fontes de soluto, como os gases atmosféricos, as reações de solução ou hidrólise entre as águas e o meio que estas atravessam, as reações metabólicas resultantes da atividade de microrganismos e ainda, os produtos resultantes da intervenção antrópica. Deste modo, os principais processos que afetam a mineralização das águas naturais estão ilustrados na Figura V.12.

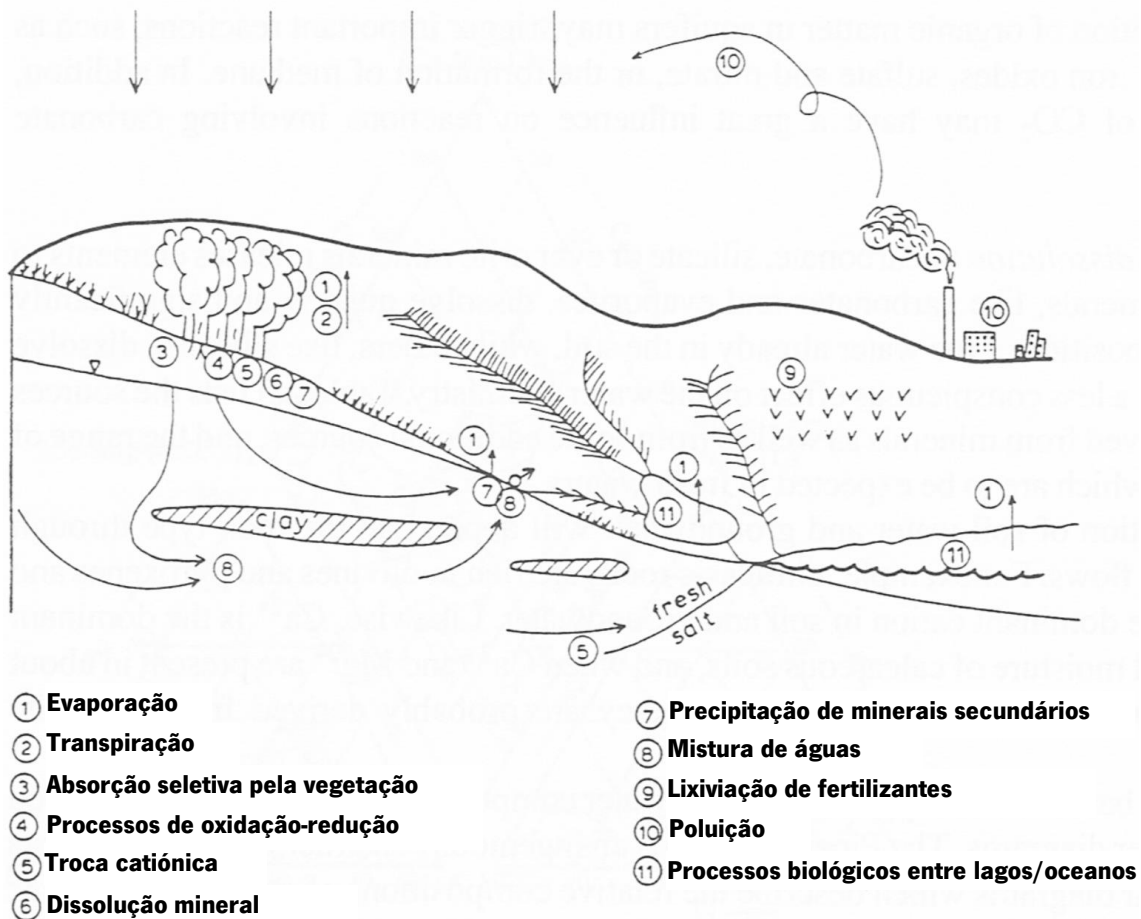


Figura V.12. Representação esquemática dos processos que afetam a mineralização das águas naturais. Adaptado de Appelo e Postma (2010).

Nas águas em estudo, as potenciais origens de mineralização são os aerossóis da precipitação, o CO_2 da atmosfera e do solo, a interação água-rocha e a mistura entre fluidos profundos e águas superficiais ou subterrâneas de circulação local.

Como se referiu anteriormente, as águas em estudo têm uma origem meteórica. No entanto, em relação à influência dos aerossóis da precipitação verifica-se que, não deve ser muito significativa na mineralização das águas em estudo, uma vez que, existe baixa concentração de sais. Assim, os fenômenos de interação água-rocha são, nas águas em estudo, o processo essencial na mineralização das águas.

Acresce ainda que, o quimismo da água está condicionado pelas variações climáticas sazonais nomeadamente a temperatura, a precipitação, a evaporação e a infiltração, ou seja, fatores que modificam a dinâmica e geoquímica da alteração, assim como, a diluição das soluções.

Como facilmente se compreende, o quimismo da água pode refletir a litologia regional já cartografada ou, em determinadas situações, indicar unidades litológicas que não se conhecem e que existem em profundidade.

O processo interação água-rocha engloba um vasto número de fenómenos, como a troca catiónica, a dissolução mineral, entre outros. No processo de interação água-rocha, a alteração química dos minerais consiste numa dissolução destes, pelo que esta pode ser congruente ou incongruente. Na dissolução congruente existe uma dissolução total das espécies minerais, enquanto na dissolução incongruente formam-se espécies secundárias (espécies de neoformação). A dissolução incongruente, em sentido estrito, significa que o rácio de elementos que estão em solução difere da proporção proveniente da dissolução mineral. Contudo, em estudos de dissolução de silicatos, este termo abrange também o efeito de precipitados secundários (Appelo e Postma, 2010).

A alteração dos minerais constituintes das rochas por ação da água é, como se referiu, um dos processos envolvido na mineralização das águas em estudo. Os principais minerais constituintes das rochas da crosta terrestre são os silicatos, pelo que as águas subterrâneas circulam por estas rochas. Assim, a principal reação química envolvida nos processos de interação água-rocha é a hidrólise dos minerais silicatados.

Os silicatos constituem a classe mineral mais importante, visto que cerca de 25% dos minerais conhecidos se inserem nesta classe. Estes minerais quando entram em contacto com a água e se as condições de pH e temperatura forem favoráveis, são lixiviados devido às reações que proporcionam um enriquecimento em catiões, sílica e hidrogenocarbonato nas águas.

A dissolução de aluminossilicatos conduz a um incremento do pH das águas devido ao consumo de CO₂ e, conseqüente produção de espécies de carbono combinado.

A origem do carbono inorgânico total (CIT), nas águas em estudo, ainda não está totalmente esclarecida. Tal sucede porque, à exceção da água mineral de Castro de Avelãs, nas águas em estudo a concentração de carbono inorgânico total é significativamente superior às respetivas águas não minerais. Deste modo, o CIT não pode ser apenas originado pelo CO₂ da atmosfera e do solo. Segundo Calado (2001), nas águas sulfúreas, o carbono inorgânico total deve resultar da mistura de CO₂ de origem endógena (magmática) e de origem exógena (atmosférica e biogénica). As técnicas isotópicas, particularmente do isótopo ¹³C, constituem uma ferramenta fundamental para identificar a origem do CIT nas águas devido ao contraste composicional entre

os vários reservatórios de carbono (Clark e Fritz, 1997). Assim, sugere-se uma avaliação da composição isotópica de ^{13}C nas águas em estudo.

Nas águas em estudo, o íon Na^+ surge em concentrações extremamente mais elevadas nas águas minerais do que nas respectivas águas não minerais. Segundo Calado (2001), estas concentrações elevadas não podem ser apenas explicadas pelo processo interação água-rocha, podendo estar relacionadas com soluções hidrotermais.

Os fenómenos de troca catiónica podem explicar os teores reduzidos de magnésio e cálcio, assim como, os teores elevados de sódio nas águas em estudo.

O cloro, tal como o sódio, surge nas águas minerais em concentrações muito mais elevadas do que nas águas não minerais. As concentrações elevadas de cloro nas águas em estudo podem ser explicadas por dois motivos, evaporação da água da precipitação, uma vez que, estas têm uma origem meteórica ou, mais provavelmente, por processos de interação água-rocha. A relação cloreto/brometo é, nos estudos hidrogeoquímicos, utilizada como indicador das fontes de mineralização. Assim, quando os processos de interação água-rocha não desempenham um papel pronunciado na mineralização das águas, a proporção entre estes íões deve preservar-se igual à das águas do mar. Por outro lado, nas rochas graníticas, esta relação está compreendida entre 80 e 100. Deste modo, se o valor da razão Cl/Br for inferior ao valor nas rochas graníticas, então poderemos induzir a importância dos processos de interação água-rocha nas águas. De acordo com o descrito, sugere-se uma nova análise química das águas em que se inclua o íon brometo ou uma análise isotópica do ^{37}Cl . Tal permitiria compreender a origem do cloro e, portanto a influência dos fenómenos de interação água-rocha na mineralização destas águas.

Nas águas em estudo, à exceção das águas minerais de Terronha e Angueira, o flúor ocorre em concentrações muito reduzidas. Os teores de fluoreto são normalmente controlados pela dissolução de fluorite nas águas subterrâneas. Assim, o estado de saturação das águas em estudo à temperatura de emergência está de acordo com a dissolução de fluorite. Neste sentido, as águas que apresentam concentrações reduzidas de fluoreto encontram-se subsaturadas em relação à fluorite, enquanto as águas minerais de Terronha e Angueira estão sobressaturadas (Quadro IV.23). Segundo Calado (2001), nas águas naturais, a origem de fluoreto deve estar relacionada com o processo de interação água-rocha, particularmente a dissolução de fluorite, apatite e micas. Este autor sugere que tal suceda através de vapores que se libertam de um magma profundo, contudo esta hipótese ainda necessita de maior suporte teórico. De acordo com a hipótese sugerida por este autor, o fornecimento contínuo de flúor a partir de uma fonte profunda

explicaria os teores elevados deste elemento, assim como, as baixas concentrações de cálcio que poderiam ser explicadas devido à precipitação de fluorite desencadeada pelo excesso de flúor. Nas águas em estudo, a água mineral de Terronha, poderá inserir-se neste cenário, visto que apresenta concentrações de 17,6 mg/L e 3,6 mg/L, respetivamente para o fluoreto e o ião Ca^{2+} .

A presença de formas reduzidas de enxofre e a sua origem é um dos temas mais estudado e controverso no domínio das águas sulfúreas. Nas águas em estudo, o enxofre ocorre essencialmente sob duas espécies químicas diferentes e em estados de oxidação diferentes, o hidrogenossulfureto (S^2) e o sulfato (S^{6+}). O hidrogenossulfureto apenas surge nas águas minerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Terronha e Angueira. De acordo com Calado (2001), a origem do enxofre reduzido nas águas sulfúreas pode dever-se à redução de sulfatos, à dissolução de sulfuretos, à fusão de pirite em profundidade ou à ascensão de gás sulfídrico a partir do manto. Neste sentido, as duas primeiras hipóteses estão relacionadas com os processos de interação água-rocha e as restantes apelam à fusão de rocha, ou seja, à presença de magma.

A redução de sulfatos, quer ocorra por oxidação da matéria orgânica ou mediação microbiana, não parece explicar a presença de enxofre reduzido nas águas em estudo. Esta hipótese não é muito plausível porque a inexistência de matéria orgânica em profundidade inviabilizaria este processo, assim como, não parecem estar reunidas as condições de temperatura e pressão para o desenvolvimento dos microrganismos capazes de reduzir o enxofre. Como se mostrou anteriormente para a ocorrência de Terronha, a estimativa de temperatura varia entre aproximadamente 100 e 150°C.

Por outro lado, segundo Calado (2001), a hipótese de dissolução de pirite é pouco provável. Tal sucede porque algumas águas sulfúreas têm teores de hidrogenossulfureto que apenas poderiam ser explicados por quantidades de pirite extremamente elevadas e que não são compatíveis com a sua abundância nas rochas graníticas.

Assim, este autor considera que as hipóteses de origem profunda, quer através da fusão de pirite como pela ascensão de gás sulfídrico proveniente do manto, são mais viáveis. As técnicas isotópicas parecem, mais uma vez, constituir uma ferramenta que pode esclarecer a questão da origem do enxofre reduzido. Deste modo, sugere-se o estudo isotópico de ^{34}S nas águas em estudo para esclarecer esta questão.

Em suma, os processos de interação água-rocha explicam em grande parte a origem da mineralização das águas em estudo. Deste modo, as diferentes litologias parecem influenciar a mineralização destas águas. No entanto, estes processos ainda deixam algumas questões por

explicar que poderão ser esclarecidas quando existirem dados disponíveis suficientes para dar preferência a uma das múltiplas hipóteses sobre a origem da mineralização. Neste sentido, os dados disponíveis não permitiram compreender todas as características físico-químicas das águas em estudo. Acresce ainda que, as técnicas isotópicas poderão constituir uma ferramenta muito útil para esta questão.

Modelo Conceptual

Os modelos conceituais, em hidrogeologia, permitem descrever o funcionamento dos sistemas hidrogeológicos, principalmente o percurso das águas subterrâneas e a sua interação com o meio envolvente. Assim, estes modelos baseiam-se nas características geomorfológicas, estruturais, geológicas, hidrogeológicas, hidrogeoquímicas e geotermométricas.

De acordo com o descrito ao longo deste capítulo, sugere-se que as águas em estudo têm, fundamentalmente uma origem meteórica, independentemente da profundidade e do grau de mistura com águas superficiais ou subterrâneas de circulação local. Neste sentido, o percurso hidrogeológico destas águas inicia-se com a infiltração da precipitação, ocorrendo esta nas áreas de recarga. As áreas de recarga no caso das ocorrências hidrominerais de Alfaião, Terronha e Angueira são as mesmas, aproximadamente a 1300 m de altitude (Serra da Nogueira), podendo estas tratar-se do mesmo sistema hidromineral. No caso de Santa Cruz, a precipitação infiltra-se na área de recarga, em que a altitude média é de 1400 m (Serra da Coroa).

A circulação subterrânea das águas em estudo influencia, em grande parte, a mineralização das águas através do processo de interação água-rocha que, conseqüentemente depende da tipologia das formações geológicas envolventes. Deste modo, considerando que as águas de Alfaião, Terronha e Angueira partilham o mesmo reservatório, poderá inferir-se que a circulação subterrânea das águas de Terronha e Angueira é mais extensa e, portanto os processos de interação água-rocha são mais intensos. Acresce ainda que, a circulação em profundidade, poderá estar condicionada pelas principais famílias de diáclases observadas em campo.

Como facilmente se compreende, durante a percolação em profundidade, as águas em estudo vão aquecendo e adquirindo mineralização. Deste modo, no caso de Terronha, pode atingir temperaturas de aproximadamente 100°C e, portanto também as águas de Alfaião e Angueira poderão alcançar temperaturas inferiores ou iguais a esta. Por sua vez, quando comparadas com a ocorrência de Terronha, pode inferir-se que a água de Santa Cruz poderá atingir temperaturas ligeiramente mais elevadas, enquanto em Castro de Avelãs esta deverá ser ligeiramente inferior.

No entanto, atendendo às características físico-químicas das águas em estudo e ao substrato geológico em que estas se inserem pode-se sugerir um modelo conceptual distinto, como podemos observar na Figura IV.13.

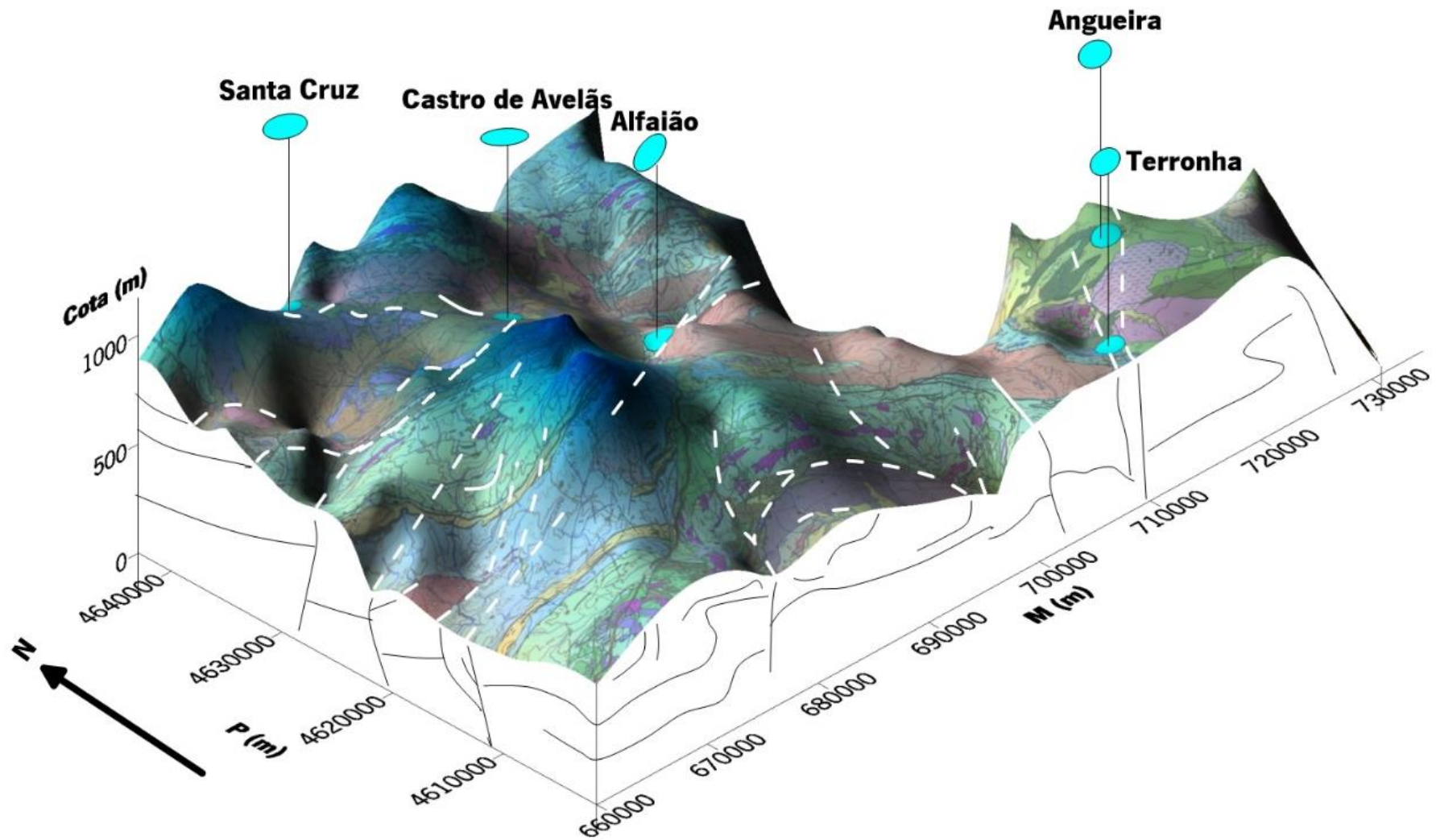


Figura V.13. Modelo conceptual proposto para as ocorrências hidrominerais de Santa Cruz, Castro de Avelãs, Alfaião, Terronha e Angueira.

Assim, este modelo também assume uma origem fundamentalmente meteórica para as águas em estudo, diferindo apenas ao nível dos sistemas hidrominerais sulfúreos existentes e da percolação destas águas em profundidade. O modelo conceptual proposto sugere um sistema hidromineral constituído pelas águas de Alfaião, Santa Cruz e Castro de Avelãs, enquanto as ocorrências de Terronha e Angueira dizem respeito a outro sistema hidromineral sulfúreo.

As ocorrências hidrominerais de Alfaião, Santa Cruz e Castro de Avelãs consistem em águas mais superficiais e mais influenciadas por estruturas profundas. Deste modo, estas águas são mais influenciadas pelos cavalgamentos característicos desta região e as estruturas são Variscas precoces (D2 reativadas), com orientações N75°W. Por outro lado, as águas de Angueira e Terronha são afetadas por acidentes tectónicos tardios (D3 a D4 Varisco), com orientações N7°E, N10°E, N34°E e N75°. Assim, estas águas são mais fortemente influenciadas pelo gradiente geotérmico, existindo algum condicionamento pelos plutonitos pós-tectónicos.

De acordo com o modelo proposto, uma possível explicação para a percolação das águas em estudo pode ser observada na Figura V.14.

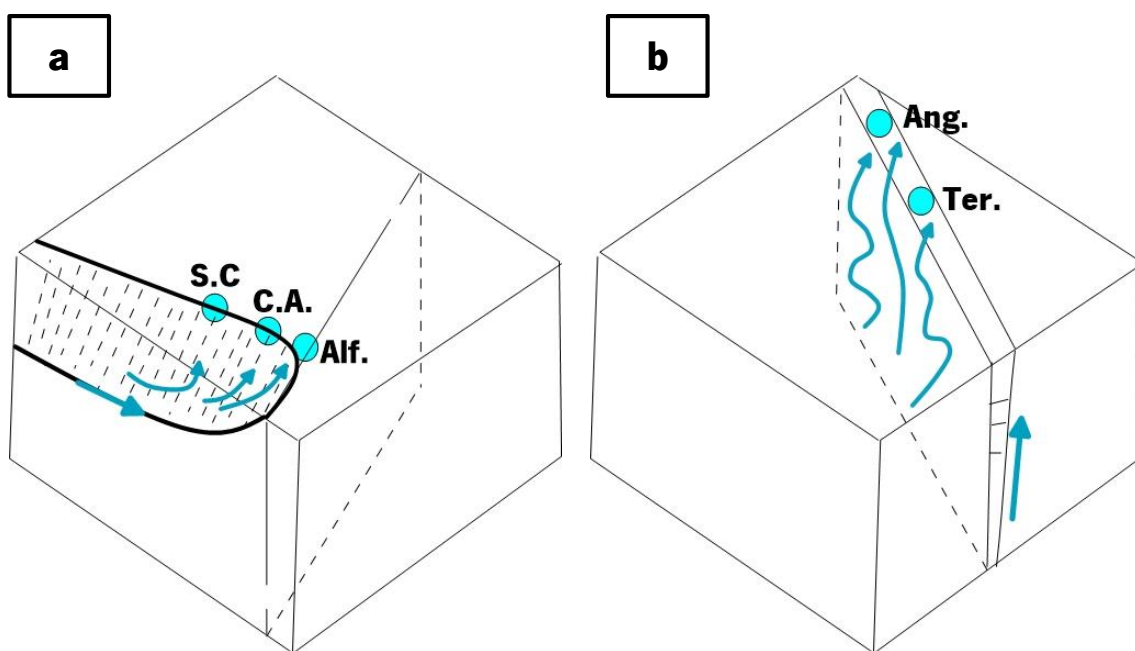


Figura V.14. Blocos diagrama que explicam a circulação das águas de Alfaião, Santa Cruz e Castro de Avelãs (a) e das águas de Terronha e Angueira (b).

A circulação das águas de Santa Cruz, Castro de Avelãs e Alfaião (Figura V.14a) deverá estar associada a uma percolação menos profunda, essencialmente controlada por estruturas pouco inclinadas. Por outro lado, a percolação das ocorrências de Angueira e Terronha (Figura V.14.b) deverá ser mais profunda e associada a estruturas mais inclinadas.

Em suma, as águas em estudo, apesar de composicionalmente distintas, apresentam algumas semelhanças hidrogeoquímicas, podendo em alguns casos observar-se uma evolução hidrogeoquímica relacionada com diferentes graus de mistura entre os fluidos profundos e as águas superficiais ou subterrâneas de circulação local.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrade, M., (2002) – *A geoquímica isotópica e as águas termominerais. Contribuição dos isótopos do Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e do Cl ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) na elaboração de modelos de circulação. O caso de algumas águas do N de Portugal*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 104 pp.
- Anthonioz, P., (1972) – *Les complexes polymétamorphiques précambriens de Morais et Bragança (NE du Portugal): étude pétrographique et structurale*. Mem. Serv. Geol. Port., Nova Série, n.º 20, Lisboa, 192 pp.
- Appelo, C., Postma, D., (2010) – *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2.^a ed, CRC Press, Amesterdão, 649 pp.
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environmental Federation), (1998) – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20^a ed, A.P.H.A, Washington, 1162pp.
- Arenas, R., Catalán, J., Garcia, F., Coordenadores (2004) – Zona de Galicia-Trás-os-Montes. In: *Geología de España*, Ed. J.A. Vera, SGE-IGME, Madrid, 133-165 pp.
- Arnorsson, S., (1983) – *Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems. Implications for chemical geothermometry investigations*. Geothermics, 12, 119 – 128 pp.
- Arthaud, F., Matte, P., (1975) – *Les décrochements tardi-hercyniens du sud-ouest de l'Europe. Geometrie et essai de reconstitution des conditions de la deformation*, Tectonophysics, nrº. 25, 139-171 pp.
- Atkins, P., (2001) – *Physical Chemistry*, 6.^a ed, Ed. Oxford University Press, Oxford, 997 pp.
- Bailey, R., Clark, H., Ferris, J., Krause, S., Strong, R., (2002) – *Chemistry of the Environment*, 2.^a ed, Ed. Academic Press, 835 pp.
- Bassett, R., Melchior, D., (1990) – *Chemical Modeling of aqueous systems II*, Americal Chemical Society, Washington, 556 pp.
- Berner, E., Berner, R., (1987) – *The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment*, Ed. Prentice Hall, 397 pp.
- Biro, P., (1901) – *Portugal*, Coleção Horizonte, n.º 31, Lisboa, 229 pp.
- Bogomolov, G., (1966) – *Hydrogeologie et notions de géologie d'ingénieur*, Editions des la Paix, Moscú, Cap. IV, 67-86 pp.

- Cabral, J., (1993) – *Neotectónica de Portugal Continental.*, Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 418 pp.
- Calado, C., (1995) – *Carta de Nascentes Minerais: Notícia Explicativa*, Atlas do Ambiente, Direção-Geral do Ambiente, 37 pp.
- Calado, C., (2001) – *A Ocorrência de Água Sulfúrea Alcalina no Maciço Hespérico: Quadro Hidrogeológico e Quimiogénese.*, Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 462 pp.
- Chambel, A., (1989) – *Prospecção e exploração de águas subterrâneas em rochas fissuradas*, Dissertação apresentada no âmbito das provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, do E.C.D.U., Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências, Lisboa
- Clark, I., (1999) – Isotope Fractionation, In: *Encyclopedia of Geochemistry* (C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, Eds.), Ed. Kluwer Academic Publishers, 354-357 pp.
- Clark, I., Fritz, P., (1997) – *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York, 328 pp.
- Coke, C., (2000) – *Evolução Geodinâmica do Ramo Sul da Serra do Marão – Um caso de Deformação Progressiva em Orógenos Transpressivos*, Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia da Universidade Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 329 pp.
- Coplen, T., 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 e A. L. Herczeg, Eds.), Ed. Kluwer Academic Publishers, Boston, 79-110 pp.
- Craig, H., (1961) – *Isotopic variations in meteoric waters*. Science, 133, 1702-1703 pp.
- Custodio, E., (1974) – *Contribuciones al conocimiento geohidroquímico de la Isla de Lanzarote (Islas Canarias, España).*, Simposio Internacional sobre Hidrologia de Terrenos Volcánicos, Gobierno Español - UNESCO-PNUD, Arrecife de Lanzarote.
- Custodio, E., Llamas, M. (1983) – *Hidrología Subterránea*, Vol. 1, Edições Omega, Barcelona, 1157 pp.
- D' Almeida, A., Almeida, J., (1970) – *Inventário Hidrológico de Portugal. Trás-os-Montes e Alto Douro*, 2.º Vol., Lisboa, 639 pp.

- D'Amore, F., Fancelli, R., Saracco, L., Truesdell, A., (1987) – *Gas geothermometry based on CO Content* - Applications in Italian geothermal fields. Proc. 12th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, USA, 247-252 pp.
- Davie, R., Coleman, I., Karim, A., (1988) – Rubidium. In: *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds* (H. G. Seiler, H. Sigel and A. Siegel, Eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 567-570 pp.
- Davis, S., DeWiest, R., (1971) – *Hidrogeologia*. Ed. Ariel, Barcelona, 563 pp.
- De Zuane, J., (1997) – *Drinking Water Quality*, 2.^a ed., Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 575 pp.
- Dean, J., (1985) – *Lange's Handbook of Chemistry*. 13.^a ed., Ed. McGraw-Hill Book Co., New York.
- Dias, R., Ribeiro, A., (2013) – O Varisco do sector norte de Portugal. In: *Geologia de Portugal* (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. Eds.), Lisboa, 59-71 pp.
- Drever, J., (1988) – *The Geochemistry of Natural Waters*, Ed. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 437 pp.
- Durfor, C., Becker, E., (1962) – *Public Water Supplies of the 100 Largest Cities in the United States*, U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 1812, 364 pp.
- Ehrlich, H., (1995) – *Geomicrobiology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 719 pp.
- Ellis, A., (1979) – *Chemical geothermometry in geothermal systems*. *Geotectonics*, 25, 219-226 pp.
- Ewers, U., Manojlovic, N., Hadnagy, W., Grover, Y., (1988) – Chlorine. In: *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds* (H. G. Seiler, H. Sigel and A. Siegel, Eds.) Marcel Dekker, Inc., New York, 223-237 pp.
- Farias, P., Gallastegui, G., Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín-Parra, L., Catalán, J., Maciá, J., Rodríguez-Fernández, L., (1987) – *Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central*, Mem. Museo e Lab. Miner. Geol., Fac. Ciências, Univ. Porto, 1: 411-431 pp.
- Fernandes, L., (2001) – *Recursos hídricos e impactos antrópicos na bacia do rio Fervença (Bragança)*, Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 445 pp.
- Ferreira, A., (1978) – *Planaltos e Montanhas do Norte da Beira. Estudo de Geomorfologia*. Memórias, n.º. 4, Centro de Estudos Geográficos, Lisboa, 374 pp.

- Ferreira, A., (1991) – *Neotectonics in Northern Portugal. A geomorphological approach*. Zeitschrift für Geomorphologie N. F., Suppl. Bd 82: 73-85 pp.
- Ferreira, A., (1996) – Geomorphology of Portugal: Long-term evolution and tectonique setting. In: *Fifth European Intensive Course on Applied Geomorphology – Mediterranean and Urban Areas* (Ferreira, B., Vieira, G.T. Eds.), 15-25 pp.
- Ferreira, A., (2001) – Teorias sobre a génese e a evolução das superfícies de aplanamento. Aplicação ao caso de Portugal. In: *Homenagem (in honorium) Professor Doutor Gaspar Soares de Carvalho* (Moreira, M., Moura, A., Granja, H., Noronha, F. Eds.), Braga, 81-102 pp.
- Ferreira, A., (2004) – O Noroeste (Minho e Trás-os-Montes Ocidental). In: *O relevo de Portugal. Grandes Unidades Regionais* (Feio, M., Daveau, S. Eds.), Coimbra, 111-125 pp.
- Ferreira, A., (2005) – O Ambiente Físico. In: *Geografia de Portugal*, Vol. 1 (Medeiro, C. - Edt.), Lisboa, Círculo de Leitores, 495 pp.
- Ferreira, D., Ferreira, B. (2004) – Aspectos gerais. In: *O relevo de Portugal. Grandes Unidades Regionais* (Feio, M., Daveau, S. – Eds.), Coimbra, 9-20.
- Fetter, C. (1994) – *Applied Hydrogeology*, 3.^a ed., Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 691pp.
- Fouillac, C., Michard, G., (1981) – *Sodium/Lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs*. Geothermics, 10, 55-70 pp.
- Fournier, R., (1977) – *Chemical Geothermometers and mixing models for geothermal systems*. Geothermics, 5, 41-50 pp.
- Fournier, R., (1979) – *Geochemical and hydrological considerations and the use of enthalpy-chloride diagrams in the prediction of underground conditions in hot-spring systems*. J. Volcanol. Geothermics. Res., 5, 1-16 pp.
- Fournier, R., Truesdell, A., (1973) – *An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1255-1275 pp.
- Fournier, R., Truesdell, A., (1974) – *Geochemical indicators of subsurface temperature - Part 2, estimation of temperature and fraction of hot water mixed with cold water*. J. Res. U.S. Geol. Survey, 2, 263-270 pp.
- Fournier, R., White, D., Truesdell, A., (1974) – *Geochemical indicators of subsurface temperature - Part 1, basic assumptions*. J. Res. U.S. Geol. Survey, 2, 259-261 pp.

- Freeze, R., Cherry, J. (1979) – *Groundwater*, Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 604 pp.
- Giggenbach, W., (1988) – *Geothermal solute equilibria*. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2749-2765 pp.
- Giggenbach, W., Gonfiantini, R., Jangi, B., Truesdell, A., (1983) – *Isotopic and chemical composition of Parbati Valley geothermal discharges, northwest Himalaya, India*. *Geothermics*, 12, 199-222 pp.
- Gonçalves, D., (1985) – *Contribuição para o estudo do clima da bacia superior do rio Sabor (influência da circulação geral e regional na estrutura da baixa atmosfera)*, Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 510 pp.
- Gonçalves, D., (1990) – *O uso do solo e a construção das paisagens rurais. O caso do interior de Trás-os-Montes*, 1ª Jornada sobre o Mundo Rural, Instituto Politécnico, Bragança.
- Hall, A., (1996) – *Igneous Petrology*- 2nd ed., Longman Group Limited, 551 pp.
- Hem, J., (1985) – *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, 3.^a ed., U.S. Geological Survey Water-Supply, Paper 2254, 263 pp.
- Heras, R., (1976) – *Hidrología y Recursos Hidraulicos*. Direccion General de Obras Hidraulicas, n.º 120, Vol. 1, 839 pp.
- Hinman, N., (1999) – Silicon, Silica In: *Encyclopedia of Geochemistry* (C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, Eds.), Kluwer Academic Publishers, 572-575 pp.
- Hoefs, J., (1997) – *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 201 pp.
- Hounslow, A., (1995) – *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*, Lewis Publishers, New York, 397 pp.
- IPMA, (2014) – Instituto Português do Mar e da Atmosfera, Documentos disponíveis em <http://www.ipma.pt> (Retirado a 19/05/2014 pelas 14:15).
- Julivert, M., Fonteboté, J., Ribeiro, A., Conde, L., (1972) – Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1:1 000 000. Instituto Geológico y Minero de España, 113 pp.
- Keen, C., Leach, R., (1988) – Manganese. In: *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds* (H. G. Seiler, H. Sigel and A. Siegel, Eds.) Ed. Marcel Dekker, Inc., NewYork, 405-415 pp.
- Kharaka, Y., Mariner, R., (1989) – Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: *Thermal history of sedimentary basins: Methods and*

- case histories.* (Naeser, N.D. and McCulloch, T.H., Eds), Ed. Springer-Verlag, New York, 99-117 pp.
- Konhauser, K., (2007) – *Introduction to Geomicrobiology*, Blackwell Publishing, 425 pp.
- Krauskopf, K., Bird, D., (1995) – *Introduction to Geochemistry*, 3rd ed., Mc Graw-Hill, Inc., New York, 647 pp.
- Langmuir, D., (1997) – *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 600 pp.
- Lencastre, A., Franco, F., (1992) – *Lições de Hidrologia*, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte da Caparica, 453 pp.
- Lepierre, (1930-31) – Chimie et Physico-Chimie des Eaux. In: *Le Portugal Hydrologique et Climatique*, Ed. Indústrias Gráficas, Lisboa, 75-106 pp.
- Lerner, D., Issar, A., Simmers, I., (1990) – *Groundwater Recharge - A guide to understanding and estimating natural recharge*, Vol. 8, Edições Verlag Heinz Heise, Hannover, 345 pp.
- Lima, A., (2001) – *Hidrogeologia de Terrenos Graníticos (Minho - Noroeste de Portugal)*. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 451 pp.
- Lima, A., (2010) – *Composição e Origem das Águas Minerais Naturais - Exemplo de Caldas da Saúde*, Ed. Almedina, 246 pp.
- Lima, A., Fernandes, L., Santos, R., (2013) – *Ocorrências Hidrominerais do Nordeste Transmontano: origens das mineralizações e modelos de circulação*. 11^o SILUSBA, 18 pp.
- Lindh, U., (2005) – Biological Functions of the Elements. In: *Essentials of Medical Geology: Impacts of the natural Environment on Public Health* (O. Selinus, B. Alloway, J. A. Centeno, R.B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh, P. Smedly, Eds.), Elsevier Academic Press, 115-160 pp.
- Lopes, A., (1892) – *Águas Minero-Medicinaes de Portugal*. M. Gomes, Livreiro-Editor, Lisboa 476 pp.
- Lotze, F., (1945) – *Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta*. *Geotektonische Forschungen*, 6, 78-92 (tradução espanhola de José Maria Rios em 1950; edição do Consejo Superior de Investigaciones Científicas).
- Lucas, L., Unterweger, M., (2000) – *Comprehensive Review and Critical of the Half-Life of Tritium*. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105(4): 541549.

- Macedo, L., Lima, A., (2007) – *Hydrogeological Behavior of Fractured Shallow Aquifers: a Case Study in the Vieira do Minho Granite Area (NW Portugal)*, Atas de “2007 U.S EPA/NGWA Fractured Rock Conference”, Portland, Maine, USA; 24 a 26 de Setembro de 2007, 15 pp.
- Marques, J., (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*, Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 276 pp.
- Mazor, E., (1991) – *Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology.*, Halsted Press, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 274 pp.
- Meireles, C., (2000) – *Notícia Explicativa da folha 3-D (Espinhosela) da Carta Geológica de Portugal à Escala de 1/50 000*. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 64 pp.
- Meireles, C. (2011) – As grandes unidades geológicas do Maciço Ibérico. In: *Litoestratigrafia do Paleozóico do Sector a Nordeste de Bragança (Trás-os-Montes)*, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, 26-32.
- Meireles, C., Ribeiro, M.L., (1990) – *Enquadramento geológico das Unidades alóctones inferiores do Maciço de Bragança*. VII Semana de Geoquímica, Lisboa. Resumos das Comunicações.
- Meisler, H., Becher, A., (1967) – Hydrogeologic significance of calcium magnesium ratios in ground water from carbonate rocks in the Lancaster quadrangle, southeastern Pennsylvania, In: *Geological Survey research*. Chap C: U.S. Geological Survey Professional Paper 575-C 232-235 pp.
- Mendes, B., Oliveira, J., (2004) – *Qualidade da água para consumo humano*. Edições Lidel, 626 pp.
- Merkel, B., Planer-Friedrich, B., (2008) – *Ground Water Chemistry - A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*, 2ndEd., U.S. Geological Survey, Boulder, USA, 230 pp
- Miranda, P., (2001) – *Meteorologia e Ambiente*. Fundamentos de Meteorologia, Clima e Ambiente Atmosférico. Universidade Aberta, Lisboa, 187 pp.
- Mittlefehldt, D., (1999) – Cesium In: *Encyclopedia of Geochemistry* (C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, Eds.), Kluwer Academic Publishers, 76-77 pp.
- Nicholson, K., (1993) – *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*, Springer-Verlag, Berlin, 263 pp.

- Nieva, D., Nieva, R., (1987) – *Developments in Geothermal Energy in Mexico*, Part 12 – A Cationic composition Geothermometer for Prospection of Geothermal Resources. Heat recovery systems and CHP, 7, 243-258 pp.
- Ohmoto, H., (1986) – *Stable Isotope Geochemistry of Ore Deposits*. Reviews on Mineralogy, 16:491-559 pp.
- Oliveira, A., Lima, A., (2007) – *Mineral waters of Northwester of the Iberian Peninsula: estimation of the mean altitude of the recharge areas based on isotopic data*. Actas do “ XXXV IAH Congress: Groundwater and Ecosystems”, Lisboa 17-21 de Setembro de 2007, 8 pp.
- Oppenheimer, J., Eaton, A., (1986) – Quality control and mineral analysis. In: *Proc. Water Quality Technology Conference* (Houston, Texas, December 8-11, 1985). American Water Works Assoc., Denver, Colo.
- Parkhurst, D., (1995) – User’s guide to PHREEQC – *A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations*. U.S Geological Survey Water Resource Investigations, 95-4227, 143 pp.
- Parkhurst, D., Thorenston, D., Plummer, N., (1980) – PHREEQE – *A computer program for geochemical calculations*. U.S Geological Survey Water Resource Investigations, 80-96, 210 pp.
- Peixoto, J., (1977) – *O ciclo da água em escala global.*, Secretaria de Estado do Ambiente, Lisboa, 75 pp.
- Peixoto, J., (1987) – *O Homem, o Clima e o Ambiente*. I - O sistema climático e as bases físicas do clima., Gabinete de Estudos e Planeamento da Administração do Território, Lisboa, 187 pp.
- Pereira, E., (1989) – *Notícia Explicativa da folha 10-A (Celorico de Basto) da Carta Geológica de Portugal à Escala de 1/50 000*. Serv. Geológico Portugal, Lisboa, 53 pp.
- Pereira, E., (2006) – Unidades Metassedimentares - Introdução. In: *Notícia Explicativa da folha 2 da Carta Geológica de Portugal à Escala de 1/200 000*. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Lisboa, 15-32 pp.
- Pereira, M., (1999) – *Hidrogeologia das Rochas Fracturadas da Terra Quente Transmontana*, Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 300 pp.

- Pereira, E., Ribeiro, A., (2006) – Unidades Alóctones. In: *Notícia Explicativa da folha 2 da Carta Geológica de Portugal à Escala de 1/200 000*. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Lisboa, 33-42 pp.
- Pérez-Estaún, A., Bea, F., Bastida, F., Marcos, A., Catalán, J., Poyatos, D., Arenas, R., García, F., Azor, A., Simarcas, J.F., Lodeiro, F., (2004) – La Cordillera Varisca Europea: El Macizo Ibérico. In: *Geología de España*, Ed. J.A. Vera, SGE-IGME, Madrid, 21-25 pp.
- Pimenta, M., Santos, M., Álvares, M., Rodrigues, R., Lacerda, M., (1998) – *Reestruturação as redes de monitorização*. II - Redes Meteorológica, Hidrométrica e Sedimentológica a Sul do Rio Tejo, 4.º Congresso da Água, 12 pp.
- Pinheiro, A., (2011) – *Ocorrências hidrominerais associadas ao acidente Gerês-Lobios: conceptualização do funcionamento hidrogeológico do sistema hidrotermal*, Tese de Mestrado, Departamento das Ciências da Terra da Universidade do Minho, Braga, 120 pp.
- Piper, A., (1944) – *A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analyses*. Transactions of the American Geophysical Union, 25: 914-923.
- Pirlo, M., (2004) – *Hydrogeochemistry and Geothermometry of Thermal Groundwaters from the Birdsville Track Ridge, Great Artesian Basin*, South Australia Geothermics, 33: 743-774 pp.
- PORDATA, (2014) – Base de Dados Portugal Contemporâneo, Documento disponível em <http://www.pordata.pt/> (Retirado a 21/05/2014 pelas 10:00).
- Prichard, H., Bridges, J., Neary, C., Ribeiro, A., Marques, F., Barriga, F., Munhá, J., Pereira, E., Meireles, C., Ribeiro, L., (1991) – “Platinum-group element mineralisation in two basic – ultrabasic complexes in Northern Portugal: a) the platinum-group elements: mineralogy and analysis; b) structural and lithological controls on mineralization”. Relatório Final. E.C. (MAIM-0075-C), 122 pp.
- Rebelo, J., (1983) – *Contribuição para o conhecimento da base do Ordovícico em Portugal, região Moncorvo*. Bol. Soc. Geol. Portugal, Lisboa, 24, 263-267 pp.
- Reimann, C., Caritat, P., (1998) – *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 398 pp.
- Ribeiro, A., (1974) – *Contribution à l'étude Tectonique de Trás-os-Montes Oriental*. Mem. Serv. Geol. Port., Nova Série, n.º 24, Lisboa.

- Ribeiro, A., (1979) – Cadre Structural et Géotectonique. In: *Introduction à la géologie générale du Portugal* (Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, F., Carvalho, D., Monteiro, J.H. - Editores), Lisboa, 8-31 pp.
- Ribeiro, A., (2004) – O Nordeste (Trás-os-Montes Oriental). In: *O relevo de Portugal. Grandes Unidades Regionais* (Feio, M., Daveau, S. - Editores), Coimbra, 127-131.
- Ribeiro, A., (2013a) – Evolução geodinâmica de Portugal; uma introdução. In: *Geologia de Portugal* (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. - Editores), Lisboa, 11-14.
- Ribeiro, A., (2013b) – Evolução geodinâmica de Portugal; os ciclos ante-mesozóicos. In: *Geologia de Portugal* (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. - Editores), Lisboa, 15-57.
- Ribeiro, A., Mateus, A., Moreira, M., Coutinho, M., (1991) – The fractal geometry of an active fault (Vilarica strike-slip fault, NE Portugal) and its implications on earthquake generation. In: *Fractal in the Fundamental and Applied Sciences* (Peitgen, H., Henriques, J.M., Penedo, L.F. – Editores), Elsevier Science Publishers *B.V.*, North-Holland, 367-377 pp.
- Ribeiro, A., Pereira, E., Ribeiro, M., Castro, P., (2013) – Unidades Alóctones da região de Morais (Trás-os-Montes oriental). In: *Geologia de Portugal* (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. - Editores), Lisboa, 333-376 pp.
- Ribeiro, A., Possolo, A., Brandão, J., Kullberg, M.C., Cabral, J., Dias, R., (1983-85) – *Modelos tectónicos: Ensaio de aplicação a Portugal*. Bol. Soc. Geol. de Portugal, v. XXIV, 145-151 pp.
- Ribeiro, O., Daveau, S., Lautensach, H., (1987) – *Geografia de Portugal*. I - A posição geográfica e o território. Edições João Sá da Costa, Lisboa, 334 pp.
- Ribeiro, O., Daveau, S., Lautensach, H., (1988) – *Geografia de Portugal*. II - O Ritmo Climático e a Paisagem. Edições João Sá da Costa, Lisboa, 335 – 623 pp.
- Ribeiro, O., Lautensach H., (1988) – *Geografia de Portugal*, Vol. II, Edições João Sá Costa, Lisboa.
- Ries, A., Shackleton, R., (1971) – *Catazonal complexes of North-West Spain and North Portugal, remnants of a Hercynian thrust plate*. Nature Physical Sciences, 234: 65-68 pp.
- Rodrigues, J., (2006) – Unidades metassedimentares: Unidades metassedimentares parautoctones, In: *Notícia Explicativa da folha 2 da Carta Geológica de Portugal à Escala de 1/200 000*. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Lisboa, 15-32 pp.

- Rodrigues, J., Pereira, E., Ribeiro, A., (2013) – Complexo de Mantos Parautóctones do NE de Portugal: estrutura interna e tectonoestratigrafia. In: *Geologia de Portugal* (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. - Editores), Lisboa, 275-331 pp.
- Rossum, J., (1975) – *Checking the Accuracy of Water Analyses Through the Use of Conductivity*, Journal AWWA, 67: 204-205 pp.
- Rozanski, K., Araguás- Araguás, L., Gonfiantini, R., (1993) – Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. In: *Climate Change in Continental Isotopic Records* (P.K. Swart, K. C. Lohman, J. Mckenzie e S. Savin Eds.) American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 78: 1-36 pp.
- Schoeller, H., (1956) – *Géochimie des eaux souterraines*. Applications aux eaux des gisements de pétrole. Editions Technic, Paris, 213 pp.
- Schoeller, H., (1962) – *Les Eaux Souterraines*. Edições Masson, Paris, 642 pp.
- Schoeller, H., (1982) – Sur le eaux thermominérales et leur origine. In: *Actas das III Semana de Hidrogeologia* (Lisboa 10-14 de Maio 1982) XXXVII-XLIII, (Carlos Romariz Edt.) Depart. Geol. Fac. Ciências da Universidade de Lisboa.
- Seiler, R., Stollenwerk, K., Garbarino, J., (2005) – *Factors controlling tungsten concentrations in ground water*, Carsno Desert, Nevada. Applied Geochemistry, 20: 423-441 pp.
- Silva, M., (1984) – *Hidrogeologia do Algarve Oriental.*, Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 260 pp.
- Simmons, E., (1999a) – Rubidium: Element and Geochemistry. In: *Encyclopedia of Geochemistry* (C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, Eds.), Kluwer Academic Publishers, 555-556 pp.
- Simmons, E., (1999b) – Strontium: Element and Geochemistry. In: *Encyclopedia of Geochemistry* (C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, Eds.), Kluwer Academic Publishers, 598-599 pp.
- Smith, 1999 – Barium. In: *Encyclopedia of Geochemistry* (C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, Eds.), Kluwer Academic Publishers, 28-29 pp.
- SNIRH, (2014) – Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos, Documento disponível em <http://snirh.pt> (Retirado a 15/05/2014 pelas 10:45).
- Sousa, A., (2001) – Hidrogeologia dos sistemas gasocarbónicos da Província Hidromineral Transmontana: Ribeirinha (Mirandela), Sandim (Vinhais), Segirei e Salgadela (Chaves), Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 442 pp.

- Sørensen, S., (1909) – *The measurement of the hydrogen ion concentration and its importance for enzymatic process*. Biochemische Zeitschrift, 21: 131-304.
- Strahler, A. N., Strahler, A. H., (1989) – *Geografia Fisica*, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, 550 pp.
- Thornthwaite, C., (1944) – Report of the Committee on Transpiration and Evaporation, 1943-1944. *Transactions of the American Geophysical Union*, 25: 683-693 pp.
- Thornthwaite, C., (1948) – *An Approach toward a Rational Classification of Climate*, Geographical Review, Vol. 38, N°. 1, 55-94 pp.
- Thornthwaite, C., Mather, J., (1955) – *The Water Balance*, Publications in Climatology VIII (1):1-104, Laboratory of Climatology, Centerton NJ.
- Tonani F., (1980) – Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration. In: *Proc. Adv. Eur. Geoth. Re.*, Second symposium, Strasbourg 428-443 pp.
- Truesdell, A., (1976) – *Summary of Section III. Geochemical techniques on exploration*. Proceedings 2nd UN Symposium on the development and use of geothermal resources, San Francisco, 1975, 1, liii-lxxix.
- Truesdell, A., Fournier, R., (1977) – *Procedure for estimating the temperature of hot-water component in a mixed water by using a plot of silica verses enthalpy*. Jour. Research U.S. Geol. Survey, 5, 49-52 pp.
- Verma, M., (2000) – *Chemical Thermodynamics of Silica: A critique on its Geothermometer*. Geothermics, 29: 323-346 pp.
- Wanielista, M., (1990) – *Hydrology and water quantity control*, Ed. John Wiley & Sons, EUA, 565 pp.
- Wenning, R., Kirsch, N., (1988) – Strontium. In: *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds* (H. G. Seiler, H. Sigel and A. Siegel, Eds.) Marcel Dekker, Inc., New York, 631-638 pp.
- White, D., (1970) – *Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploitation of geothermal energy resources*. Geothermics, Special Issue 2, 1, 58-80 pp.
- WU, (2014) – Weather Underground, Documento disponível em <http://www.wunderground.com/>, (Retirado a 21/05/2014 pelas 10:00).
- Zorn, H., Diller, W., Eisenmann, R., Freundt, K., Friedberg, D., Mengel, K., Schiele, R., Triebig, G., (1988) – Carbon, In: : *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds* (H. G. Seiler, H. Sigel and A. Siegel, Eds.) Marcel Dekker, Inc., New York, 183-214 pp.