



## Assinaturas isotópicas de Sr em águas minerais de Portugal e suas relações com o ambiente geológico

### *Sr isotopic signatures in mineral waters from Portugal and their relationships with the geological setting*

S. Ribeiro<sup>1,2</sup>, M. R. Azevedo<sup>1,2</sup>, J. F. Santos<sup>1,2</sup>, J. Medina<sup>1,2</sup>, A. Costa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

<sup>2</sup> Unidade de Investigação GeoBioTec

<sup>3</sup> Unidade de Águas Subterrâneas do Laboratório Nacional de Energia e Geologia - LNEG

#### Resumo

Neste trabalho, apresentam-se e discutem-se as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtidas em 9 amostras de águas engarrafadas provenientes de vários pontos do território continental português. A variabilidade isotópica encontrada nas águas analisadas parece ter sido essencialmente controlada por processos de interacção com as rochas com as quais contactam em profundidade e permite agrupá-las em três grandes grupos: (1) águas associadas a ocorrências magmáticas alcalinas do Cretácico superior, como é o caso de *Monchique*, mostrando razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,70447; (2) águas captadas em formações carbonatadas e evaporíticas do Mesozóico (*Vimeiro*) ou em sedimentos clásticos do Cenozóico (*São Silvestre*) exibindo composições isotópicas de Sr de 0,70808 e 0,71078, respectivamente e (3) águas percolando em rochas metamórficas e/ou graníticas do soco varisco - *Vitalis*, *Luso*, *Carvalhos*, *Fastio* e *Serra da Estrela* - com assinaturas isotópicas consideravelmente mais radiogénicas ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,7136$ ). Os resultados obtidos confirmam a importância dos isótopos de Sr como traçadores geoquímicos em hidrogeologia e mostram a sua potencial relevância para a certificação de proveniência de águas minerais.

**Palavras chave:** razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , águas minerais naturais, processos de interacção água-rocha

#### Abstract

This work presents and discusses the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of nine samples of bottled natural mineral waters from several points of continental Portugal. The isotopic variability displayed by the analysed waters appears to have been strongly controlled by water-rock interaction processes, at depth, and allowed their subdivision into three main groups: (1) natural mineral waters related to Late Cretaceous alkaline magmatic rocks, such as the Monchique intrusion, showing  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of 0,70447, (2) waters collected in Mesozoic carbonate and evaporite formations (*Vimeiro*) or Cenozoic clastic sediments (*São Silvestre*) exhibiting Sr isotopic compositions of 0,70808 and 0,71078, respectively (3) waters percolating in areas dominated by metamorphic and/or granitic rocks from the Variscan basement - *Vitalis*, *Luso*, *Carvalhos*, *Fastio* and *Serra da Estrela* - with significantly more radiogenic signatures ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,7136$ ). The results obtained confirm the importance of the Sr isotopes as geochemical tracers in hydrogeology and show their potential relevance for mineral water authentication.

**Keywords:**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratios, natural mineral waters, water-rock interaction processes

#### 1. Introdução

O estudo realizado teve como principal objectivo determinar as composições isotópicas de Sr em 9 amostras de águas engarrafadas provenientes de contextos geológicos distintos. Oito das águas analisadas são classificadas como "Águas Naturais Minerais" e uma como "Água de Nascente" (*Serra da Estrela*). Sintetizam-se na Tabela 1, os dados identificativos das diferentes amostras, incluindo os seus nomes comerciais, localização das captações, principais características químicas e pH, tal como consta dos rótulos das respectivas garrafas, e ainda a data da sua aquisição. Para cada tipo de água foram feitas duas a três análises isotópicas usando tomas de garrafas com números de série distintos e captadas em diferentes alturas. De referir que a água da marca *Vitalis* é extraída em duas regiões: na Serra de Águas Quentes (Ladeira de Envendos, Mação) e em Castelo de Vide.

Para efeitos de comparação, recolheram-se também diversas amostras de água de chuva e de neve em períodos distintos. A sua colheita foi feita em recipientes previamente limpos e, no caso da chuva, abertos apenas após o início da precipitação para evitar a acumulação de

poeiras no recipiente de amostragem. Durante a recolha da neve, teve-se o cuidado de não amostrar os níveis mais superficiais.

Tabela 1 – Proveniência e caracterização das 8 amostras de água engarrafada

Nome comercial	Fonte	Iões principais	Mineralização total <sup>(a)</sup> (mg/L)	pH <sup>(a)</sup>	Data de aquisição
<i>Monchique</i>	Monchique	HCO <sub>3</sub> -Na	294	9.3	Fev. 09
<i>Vimeiro</i>	Vimeiro	Cl, HCO <sub>3</sub> - Na, Ca	1112	7.34	Mai.07; Jan. 09
<i>São Silvestre</i>	Pernes, Santarém	HCO <sub>3</sub> – Ca	181	7.13	Mai 07
<i>Luso</i>	Serra do Buçaco	Cl-Na, SiO <sub>2</sub>	47	5.7	Mai 07; Jan. 09; Fev. 09
<i>Vitalis</i>	Ladeira de Envendos – Mação	Cl-Na, SiO <sub>2</sub>	26	4.8	Jan. 09; Fev. 09
<i>Vitalis</i>	Castelo de Vide	Hipossalina	45	5.7	Mai. 07; Fev. 09
<i>Carvalhelhos</i>	Boticas	HCO <sub>3</sub> – Na	229; 255	7.35; 7.30	Mai. 07; Jan. 09
<i>Fastio</i>	Chamoim-Terras do Bouro	HCO <sub>3</sub> - Na	25.8	5.8	Mai. 07; Jan. 09 Fev. 09
<i>Serra da Estrela</i>	Gouveia	Hipossalina, silicatada	<52	5.8-6.9	Maio 07; Set.07 Jan. 09

<sup>(a)</sup> os dados apresentados constam dos rótulos das garrafas

## 2. Métodos analíticos

As análises isotópicas das águas foram realizadas no *Laboratório de Geologia Isotópica* da Universidade de Aveiro (LGI-UA). A preparação das amostras de água da chuva e de neve, envolveu uma filtragem prévia com filtro Millipore de 0.5 µm, após o que, tal como as águas engarrafadas, se procedeu à sua acidificação com HNO<sub>3</sub> até atingir um valor de pH inferior ou igual a 2. Em seguida, evaporaram-se as amostras (250 ml para a água da chuva e 10-50 ml para as águas engarrafadas) em copos de Teflon sobre uma placa de aquecimento. Ao residuo resultante adicionaram-se 1ml HF e 0,5 ml HNO<sub>3</sub> e secaram-se as soluções. Seguiu-se uma nova dissolução das amostras com HCl (6N) e subsequente evaporação.

Para a separação do estrôncio dos restantes elementos da matriz, usaram-se as técnicas convencionais de cromatografia em colunas de troca iónica contendo uma solução aquosa de resina catiónica AG8 50W Bio-Rad. Por fim, o Sr foi depositado em filamentos de tântalo simples com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e as razões isotópicas medidas, em modo dinâmico, num espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS) VG Sector 54, a 1-2V para o <sup>88</sup>Sr. As razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr foram corrigidas para o fraccionamento de massa através da sua normalização para o valor <sup>86</sup>Sr/<sup>88</sup>Sr = 0,1194. Durante este estudo, as análises do padrão SRM-987 deram um valor médio de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,710249 ± 6; N = 18; limite confiança = 95%. As concentrações de Sr nas amostras de águas foram determinadas por ICP-MS no *Laboratório Central de Análises* da Universidade de Aveiro.

## 3. Resultados analíticos

### 3.1 Águas da chuva e neve

Apresentam-se na Tabela 2, as concentrações de Sr e as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr determinadas neste trabalho para as amostras de águas da chuva e de neve. Como seria de esperar, os intervalos de variação das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nas águas da chuva (0,7089-0,7103) e na neve (0,7084-0,7108) mostram um elevado grau de sobreposição. Verifica-se ainda que a composição isotópica de Sr neste tipo de amostras não sofreu variações significativas durante os anos em que decorreu a amostragem (2005, 2006 e 2009), o que permitiu calcular um valor médio para ser usado como termo de comparação (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>média</sub> = 0,70970 ± 0,0061; lim. conf. 95%; N=10).

É importante salientar que o valor médio obtido dá apenas uma indicação da ordem de grandeza da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da água da chuva em Portugal, uma vez que a amostragem realizada não foi regular no tempo e no espaço. Apesar disso, nota-se que os valores encontrados são coerentes com os dados citados na bibliografia para Portugal, Espanha,

França e Escócia (Fig. 1), situando-se tendencialmente acima da razão consensualmente aceite para a água do mar ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70906$ ).

Tabela 2 – Teores de Sr (ppb) e razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas amostras de águas da chuva e de neve.

Amostra/local de recolha/data	Sr (ppb)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Água da chuva* -Trás-os-Montes; Nov-05	n.d.	0,710040 ± 82
Água da chuva - Porto (Baião); 2006	1,62	0,710345 ± 38
Água da chuva – Aveiro; 2006	4,37	0,709562 ± 62
Neve - Serra Estrela; Mar-06	0,5	0,710805 ± 31
Neve - Serra Estrela, vertente ocidental; Jan -09	n.d.	0,710177 ± 51
Neve - Serra Estrela, vertente ocidental; Jan -09	n.d.	0,708415 ± 34
Neve - Serra Estrela, vertente oriental; Jan -09	n.d.	0,709706 ± 43
Neve - Serra Estrela, vertente oriental; Jan -09	n.d.	0,709349 ± 65
Água da chuva – Aveiro; Jan -09	n.d.	0,708965 ± 31
Água chuva** -Trás-os-Montes; Jan-09	n.d.	0,710008 ± 43

\* valor retirados de Saraiva (2006); \*\* valor retirado de Pacheco et al. (2009)

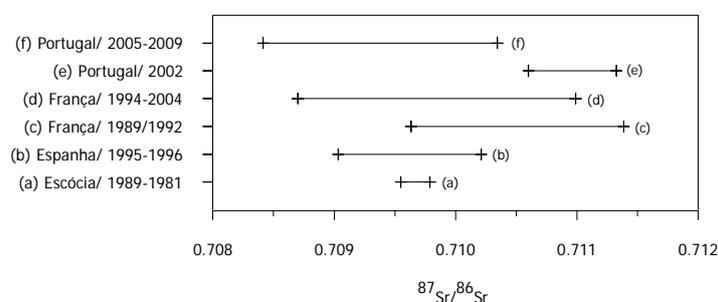


Figura 1 – Variação da composição isotópica de Sr na água da chuva referida na bibliografia e no presente trabalho. Legenda: (a) Bacon e Basin (1995); (b) Chiquet et al. (1999); (c) Probst et al. (2000); (d) Négrel et al. (2007); (e) Andrade (2002); (f) Este estudo.

### 3.2 Águas engarrafadas

Os teores de Sr e as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas oito amostras de águas engarrafadas são apresentados na Tabela 3. O primeiro aspecto a realçar é que as composições isotópicas de Sr nas amostras do mesmo sistema de captação não revelam uma grande variabilidade.

Com efeito, o elevado grau de reprodutibilidade observado nas razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das amostras retiradas de garrafas da mesma marca, com números de série distintos, como é o caso das águas de *Carvalhelhos*, *Fastio*, *Serra da Estrela*, *Vimeiro* e *Monchique* parecem demonstrar que a sua assinatura isotópica não é significativamente afectada pelo ano e/ou época do ano em que foram colhidas. Nas amostras de água do *Luso* e ambas as águas *Vitalis*, a reprodutibilidade é inferior mas, mesmo assim, nota-se que as razões isotópicas de Sr são bastante homogêneas, sugerindo que a realização de um maior número de análises poderá levar a um melhor constrangimento do valor da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nestas águas.

A projecção dos dados isotópicos obtidos no diagrama da figura 2 permite definir três grandes grupos de águas: (1) a água de *Monchique*, com razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  claramente inferiores ao valor da água da chuva; (2) as águas do *Vimeiro* e *São Silvestre* com composições isotópicas de Sr semelhantes às da água da chuva; (3) e as restantes águas - *Carvalhelhos*, *Fastio*, *Serra da Estrela*, *Vitalis* e *Luso* – com assinaturas isotópicas consideravelmente mais radiogénicas ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,713$ ).

Admitindo que as águas minerais naturais ou de nascente resultam em grande parte da circulação e infiltração de águas da chuva, os desvios entre os dados obtidos e a composição isotópica da água da chuva, assim como as diferenças entre as águas dos três grupos estabelecidos (1, 2 e 3) podem ser explicadas em termos dos seguintes factores:

(a) contexto geológico em que se inserem os aquíferos de onde são extraídas, sendo de particular relevância a natureza e a idade das rochas do substrato com que a água interage,

pois a sua composição isotópica é fortemente influenciada pelo tipo de minerais presentes e pela sua maior ou menor vulnerabilidade aos processos de meteorização química;

(b) intensidade e duração dos mecanismos de interacção água-rocha e/ou água-mineral que estão, por sua vez, intimamente relacionados com a profundidade de circulação, a temperatura e o tempo de residência da água.

No caso presente, a eventual contribuição de factores antropogénicos parece ser negligenciável na medida em que se analisaram apenas águas classificadas como águas minerais naturais ou de nascente, em que os riscos de contaminação são mínimos. Deste modo, pode assumir-se que a assinatura isotópica da matriz rochosa por onde a água circula tem um efeito determinante nas suas razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , particularmente nas situações em que o equilíbrio isotópico global água-rocha e/ou água-mineral é atingido.

Tabela 3 - Teores de Sr (ppb) e razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas amostras das águas engarrafadas

Nome comercial	Referência interna <sup>(a)</sup>	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Valor médio	Teor de Sr ( $\mu\text{g/L}$ )
<i>Monchique</i>	09/43	0,704448 ± 30	0,70447 ± 23	-
	09/44	0,704486 ± 23		
<i>Vimeiro</i>	07/56	0,708084 ± 37	0,708086 ± 22	618
	09/08	0,708087 ± 28		
<i>São Silvestre</i>	07/51	0,710785 ± 30	-	64,4
<i>Luso</i>	07/54	0,715541 ± 30	0,71525 ± 80	2,98
	09/10	0,715104 ± 37		
	09/41	0,714939 ± 39		
<i>Vitalis – Ladeira de Envendos</i>	09/09	0,716882 ± 37	0,7170 ± 15	-
	09/40	0,717133 ± 29		
<i>Vitalis - Castelo de Vide</i>	07/53	0,776543 ± 59	0,77701 ± 71	3,78
	07/79	0,777268 ± 40		
	09/39	0,776979 ± 31		
<i>Carvalhelhos</i>	129/04 <sup>(b)</sup>	0,726322 ± 61	0,72641 ± 15	38,7
	172/04 <sup>(b)</sup>	0,726255 ± 58		
	07/50	0,726415 ± 38		
	09/11	0,726485 ± 35		
<i>Fastio</i>	07/52	0,713631 ± 40	0,71369 ± 19	10,6
	09/13	0,713763 ± 29		
	09/42	0,713640 ± 30		
<i>Serra da Estrela</i>	07/55	0,719885 ± 30	0,71982 ± 32	9,76
	07/80	0,719933 ± 42		
	09/12	0,719688 ± 30		

Legenda: <sup>(a)</sup> as diferentes referências internas para amostras de água da mesma marca e captação representam análises obtidas em águas de garrafas com números de série distintos; <sup>(b)</sup> valores retirados de Saraiva (2006).

Num estudo recente sobre águas engarrafadas da Europa ocidental, Voerkelius et al. (2010) demonstram a importância que o ambiente geológico exerce sobre a composição isotópica de Sr das águas, e agrupam-nas em cinco classes principais com base nos intervalos de variação das suas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e na geologia das regiões de onde provêm:

- águas com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  compreendidas entre 0,7035-0,7070, associadas preferencialmente a rochas vulcânicas básicas;
- águas com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,7070-0,7090, captadas em sedimentos marinhos carbonatados do Mesozóico;
- águas com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,7090 – 0,7110, extraídas de aquíferos localizados em sedimentos clásticos do Cenozóico;
- águas com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,7110-0,7130, circulando em rochas metamórficas de baixo grau de idade ordovícica ou posterior;
- águas com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  superiores a 0,7130, confinadas a ambientes geológicos em que dominam rochas ígneas e metamórficas associadas aos orógenos variscos e caledónicos.

De acordo com estes critérios, a água de *Monchique* (grupo 1) inserir-se-ia na primeira classe de Voerkelius et al. (2010), as amostras do *Vimeiro* e *São Silvestre* (grupo 2) na segunda e na terceira, respectivamente, e as do grupo 3 (*Carvalhelhos*, *Fastio*, *Serra da Estrela*, *Vitalis e Luso*) nas duas últimas classes.

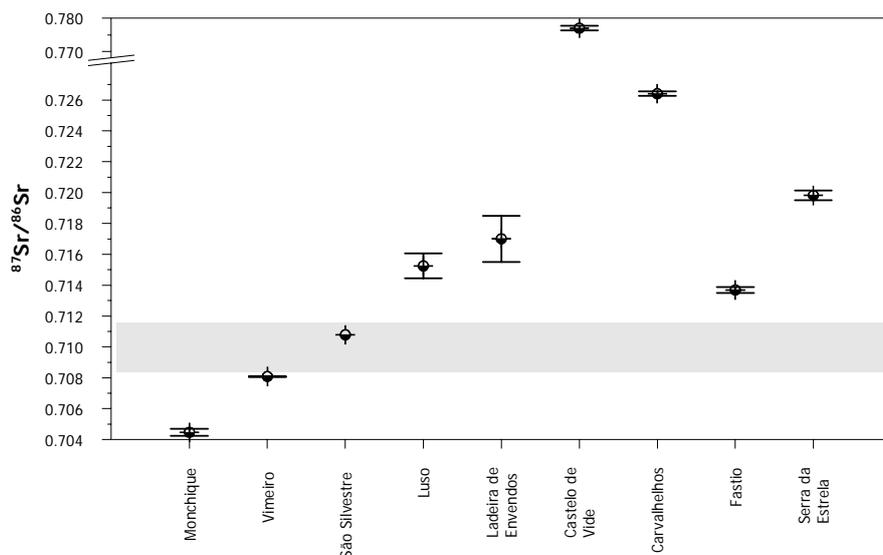


Figura 2 - Projeção dos valores médios da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas águas minerais analisadas. A área a sombreado representa o intervalo de variação da água da chuva em Portugal (0,7084 - 0,7114) que inclui os dados obtidos neste estudo e os encontrados na bibliografia.

Para avaliar a influência do substrato nas composições isotópicas de Sr das águas analisadas, far-se-á em seguida uma breve descrição do contexto geológico em que se inserem os aquíferos-fonte, relacionando-o com os dados obtidos.

#### 4. Discussão e interpretação dos resultados

##### 4.1 Água de *Monchique* – grupo 1

A água de *Monchique* é captada num aquífero situado no interior do maciço sub-vulcânico de Monchique. Este complexo intrusivo aflora no extremo sudoeste do território continental português e faz parte de um conjunto de ocorrências magmáticas de natureza alcalina que se instalaram na margem oeste da Península Ibérica durante o Cretácico superior (Miranda et al. 2009). Apresenta uma estrutura zonada e concêntrica, definida pela presença de um corpo central de sienito nefelínico homogéneo, um anel externo de sienito nefelínico heterogéneo e diversos corpos básicos, ultrabásicos e brechóides, dispostos preferencialmente ao longo dos contactos entre a unidade central e a unidade de bordo (Rock, 1978; Gonzalez-Clavijo e Valadares, 2003; Valadares, 2004).

A datação obtida pelo método Rb-Sr (rocha total) para o sienito nefelínico da unidade central ( $72,3 \pm 4,2$  Ma;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i = 0,703258 \pm 49$ ; MSWD = 0,98; Valadares, 2004) assim como a idade  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  determinada em concentrados de anfíbola de uma amostra de lamprófiro ultramáfico ( $72,7 \pm 2,7$  Ma, Valadares, 2004) apontam para uma intrusão praticamente síncrona dos diferentes litótipos, em torno dos 72-73 Ma.

Comparando as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  actuais apresentadas por Valadares (2004) e Miranda et al. (2009) para as rochas de Monchique ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70325 \pm 52 - 0,705189 \pm 56$ ) com as da água mineral analisada neste trabalho ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70447$ ), verifica-se que os valores obtidos nas amostras de água caem inteiramente no intervalo de variação definido pelas rochas. A concordância observada sugere que os fenómenos de interacção água-rocha ocorreram em condições de grande reactividade dos minerais presentes nas rochas encaixantes, permitindo que se atingisse o equilíbrio isotópico global entre a água e o substrato mineralógico.

Com efeito, de acordo com dados constantes do Catálogo de Recursos Geotérmicos de Portugal Continental (CRGPC), as águas de *Monchique* circulam no interior do maciço, através de um complexo sistema de fracturas, que favorece a sua penetração em profundidade, acabando por emergir a temperaturas entre 27 e 31,5°C. As características deste sistema geohidrológico deverão, por isso, ter contribuído decisivamente para aumentar as taxas de

dissolução das fases reactivas como é, aliás, corroborado pela mineralização total (295 mg/l) e pH básico (9.3) destas águas, explicando assim o seu carácter fracamente radiogénico.

#### 4.2 Águas do *Vimeiro* e de *São Silvestre* – grupo 2

A captação da água do *Vimeiro* está localizada em Maceira, junto às Termas do Vimeiro (Torres Vedras), numa área constituída por materiais sedimentares, predominantemente carbonatados e evaporíticos, de idade mesozóica. Estes depósitos incluem-se num importante conjunto sedimentar, com uma espessura máxima de cerca de 5 km e idades compreendidas entre o Triásico superior e o Cretácico, que preencheu uma depressão alongada segundo a direcção NNE-SSW, conhecida na literatura geológica como Bacia Lusitânica (e.g. Ribeiro et al., 1979; Wilson et al., 1989).

A génese e evolução da Bacia Lusitânica estão intimamente relacionadas com o processo de fragmentação do supercontinente Pangea e as sucessivas fases de “rifting” que ocorreram na margem oeste ibérica durante a abertura do Atlântico Norte (Kullberg et al., 2006). No final do Cretácico superior, iniciou-se a inversão tectónica das sequências mesozóicas, como resultado do movimento de rotação da Península provocado pela colisão rápida da microplaca Ibérica contra as placas Africana e Euroasiática, tendo atingido o seu clímax no Miocénico (e.g. Ribeiro et al., 1990, Rosebaum et al., 2002; Kullberg et al., 2006; Miranda et al., 2009).

Segundo a informação publicada pela empresa responsável pela sua comercialização, a água do *Vimeiro* infiltra-se em calcários carsificados no Planalto Cársico de Cezaredas e emerge no vale da ribeira de Alcabrichel, situado no flanco E do diapiro do Vimeiro, após circulação até profundidades de cerca de 2000 metros onde chega a alcançar temperaturas de 49°C. A captação Vimeiro 5, com 200 metros de profundidade, está isolada até aos 150 metros e a água é extraída apenas nos níveis calcários que se localizam entre os 150 e 200 metros. Apresenta um elevado grau de salinidade (1112 mg/l), pH de 7,34 e uma temperatura média de 26°C, sugerindo que os efeitos de dissolução dos carbonatos, cloretos e sulfatos das séries carbonatadas e evaporítica com as quais contacta devem ter sido muito pronunciados.

Embora não tenham sido encontradas, na bibliografia consultada, quaisquer referências à composição isotópica das rochas do substrato, os dados obtidos para as amostras deste tipo de água ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708086$ ) situam-se no intervalo definido para os aquíferos associados a carbonatos marinhos do Mesozóico ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7070-0,7090$ , Voerkelius et al., 2010). A assinatura isotópica da *Água do Vimeiro* parece, por isso, indicar que as formações carbonatadas e evaporíticas constituíram a sua principal fonte de Sr. O equilíbrio isotópico água-rocha terá sido atingido em condições de lixiviação intensa, provavelmente favorecidas pelo ambiente de circulação profunda em que percolam. No entanto, a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água analisada é ligeiramente superior aos valores apresentados por Jones e Jenkyns (2001) e Cohen e Coe (2007) para a água do mar no Hetangiano (0,7077-0,7078), o que levanta a hipótese de ter havido uma contribuição adicional, ainda que muito subordinada, de materiais mais radiogénicos.

Por outro lado, a água de *São Silvestre* é captada num furo a grande profundidade, na serra de Pernes, distrito de Santarém. O aquífero é confinado e inclui-se nas camadas gresosas de origem continental (Complexos detríticos da Ota e de Arneiro de Milhariças), de idade miocénica (Burdigaliano-Helveciano), sobre as quais assenta uma sequência margo-carbonatada, também do Miocénico (Complexo Sarmato-Pontiano). As formações referidas fazem parte dos depósitos de enchimento da Bacia Terciária do Baixo Tejo e Sado, que se individualizou, a partir de meados do Luteciano, no sector ocidental do Maciço Ibérico, devido à reactivação distensiva de fracturas NE-SW.

A ausência de diferenças significativas entre a composição isotópica média da água de *São Silvestre* ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710785$ ) e a da água da chuva (Tabela 3, Fig. 2) faz supor que a alimentação do aquífero se dê essencialmente por recarga directa da precipitação, sem que haja lugar para uma interacção apreciável água-rocha. A circulação rápida destas águas (dados disponibilizados pela Direcção Geral de Geologia e Energia - DGGE) deverá ter sido o principal factor inibidor dos processos de decomposição dos materiais do substrato. É de referir ainda que a natureza detrítica das formações encaixantes também poderá ter condicionado as baixas taxas de dissolução mineral, uma vez que as fases mineralógicas dominantes neste tipo de

litologias (quartzo, micas e minerais de argila) são, em geral, muito pouco reactivas. Contudo, os valores da mineralização total e de pH na água de *São Silvestre* (181 mg/l, pH = 7,13) e, sobretudo, a sua concentração em Sr (Sr = 64 ppb), embora inferiores aos da água do *Vimeiro*, são francamente mais altos do que os da água da chuva, sugerindo que tenha havido algum tipo de interacção com as formações circundantes. Nesse caso, os níveis margo-carbonatados do Complexo Sarmato-Pontiano seriam os candidatos mais prováveis para fontes de Sr, dada a sua elevada solubilidade e carácter pouco radiogénico. De qualquer modo, os efeitos das reacções de dissolução de carbonatos foram certamente muito pouco pronunciados pois não provocaram uma redução apreciável da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas águas desta captação.

#### 4.3 Águas de *Carvalhelhos*, *Fastio*, *Serra da Estrela*, *Vitalis* e *Luso* – grupo 3

Todas as águas deste grupo são extraídas em terrenos ígneos e metamórficos do soco varisco, designado na literatura por Maciço Ibérico. O Maciço Ibérico representa um dos segmentos mais bem expostos da cadeia varisca europeia, cujo levantamento esteve associado à colisão oblíqua de duas grandes massas continentais durante o final do Paleozóico (e.g. Ribeiro et al., 1979; 1990). É constituído essencialmente por rochas metassedimentares e metaígneas de idades compreendidas entre o Precâmbrico superior e o Carbónico e abundantes volumes de granitóides, de origem e composição diversa, que se instalaram nas últimas fases da orogenia varisca.

De acordo com a unidade geológica em que se localizam os aquíferos, subdividiram-se as águas analisadas nos seguintes sub-grupos:

- (1) águas captadas em formações metassedimentares de baixo grau metamórfico, nomeadamente em terrenos onde os quartzitos ordovícicos são a litologia dominante (*Luso*, *Vitalis* - Ladeira de Envendos e *Vitalis* – Castelo de Vide);
- (2) águas associadas a rochas granitóides variscas (*Carvalhelhos*, *Fastio* e *Serra da Estrela*).

No seu conjunto, as amostras dos dois sub-grupos apresentam assinaturas isotópicas mais radiogénicas ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,713$ ) do que a da água da chuva ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708-0,711$ ), o que aponta para o envolvimento, em maior ou menor grau, de fenómenos de interacção com substratos mineralógicos, caracterizados por elevadas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Tendo em conta que o equilíbrio isotópico água-rocha total nem sempre é atingido, pois depende fortemente da reactividade dos diferentes minerais presentes no encaixante e da taxa de meteorização química, é importante ter presente que a composição isotópica actual de qualquer mineral é uma função da sua razão Rb/Sr e da sua idade. Com o decaimento radioactivo do  $^{87}\text{Rb}$  para  $^{87}\text{Sr}$ , as fases mineralógicas com razões Rb/Sr mais altas tenderão a apresentar razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mais elevadas.

No caso em estudo, a maioria das rochas confinantes dos aquíferos (tanto metamórficas como magmáticas) é composta fundamentalmente, por proporções variáveis de quartzo, feldspato (plagioclase e feldspato potássico) e micas (biotite e moscovite). O quartzo é um mineral extremamente resistente à alteração e não incorpora Sr nem Rb na sua estrutura, pelo que a sua influência na composição isotópica das águas pode ser considerada nula. Em contrapartida, a plagioclase e, em menor escala, o feldspato potássico mostram uma marcada preferência pelo Sr relativamente ao Rb, enquanto as micas (biotite e moscovite) têm o comportamento oposto. Assim, quando estas fases minerais coexistem na mesma rocha, a plagioclase exibirá as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mais baixas, seguida pelo feldspato alcalino e este, pelas micas (moscovite e biotite) (Bullen & Kendall, 1998). Se os processos de interacção água-rocha forem dominados por reacções de hidrólise de plagioclase, as águas apresentarão valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  relativamente pouco elevados, enquanto a dissolução de feldspato potássico e, sobretudo das micas, se traduzirá num aumento significativo das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Négrell et al., 2001).

Os aquíferos termominerais das águas do *Luso*, *Vitalis* – Ladeira de Envendos e *Vitalis* – Castelo de Vide estão os três instalados na Formação do Quartzito Armoricano de idade arenigiana, que ocupa os flancos de sinclinais alongados na direcção NW-SE, formados durante a primeira fase de deformação varisca (sinclinais do Buçaco, Envendos-Pinhal e Castelo de Vide, respectivamente). Num ambiente geológico predominantemente quartzítico, seria de esperar que as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das águas minerais fossem semelhantes às da água da chuva. No entanto,

os valores médios obtidos ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71525$  na água do *Luso*,  $0,7170$  na de Ladeira de Envendos e  $0,77701$  em Castelo de Vide) são claramente superiores aos da precipitação, o que dificilmente se poderá explicar sem a contribuição do substrato.

No caso das águas do Luso e de Ladeira de Envendos, a possibilidade destas águas terem interagido com rochas mais radiogénicas no seu percurso subterrâneo, em particular com os níveis de conglomerados e arenitos arcócos do Tremadociano sobre os quais assentam as bancadas quartzíticas, é fortemente apoiada pelos seguintes factos: (a) a infiltração das águas meteóricas faz-se através de falhas, fracturas e diaclases que permitem a sua percolação até profundidades de várias centenas de metros; (b) a temperatura máxima nos furos e nascentes ( $22^\circ\text{C}$  em Envendos e de  $27^\circ\text{C}$  no Luso) é compatível com uma origem profunda (Carrington da Costa, 1950; Romão, 2006; CRGPC).

Pode admitir-se então que a composição isotópica destas águas tenha sido parcialmente condicionada pela dissolução das fases minerais presentes nas sequências detríticas do Tremadociano, ou mesmo em intercalações arcócosas contidas na Formação do Quartzito Armoricano. Como a plagioclase se altera a um ritmo mais rápido do que minerais como o feldspato potássico, a biotite ou a moscovite, é provável que a sua decomposição seja o principal factor responsável pelo desvio das suas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  relativamente às da água da chuva, o que parece ser corroborado pelo quimismo silicatado cloretado sódico que apresentam (Tabela 1). A baixa mineralização total registada (26 mg/l em Envendos e 47 mg/l no Luso) é, aliás, consistente com uma interacção água-mineral de fraca intensidade em substratos silicatados.

A água de Castelo de Vide distingue-se de todas as outras águas analisadas pelas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  anormalmente altas que exhibe ( $0,77701$ ), constituindo uma situação muito especial no quadro de amostras estudadas. Apesar de se tratar de um aquífero quartzítico, a anomalia observada sugere que estas águas contactem, em profundidade, com as rochas graníticas antevárscas do maciço de Portalegre que marginam o sinclinal de Castelo de Vide, a oeste (Peinador Fernandes et al., 1973; Oliveira et al., 1992; Solá, 2007). O maciço de Portalegre é composto por granitóides extremamente diferenciados e texturalmente heterogéneos, de idade ordovícica, afectados por processos gneissificação de amplitude variável durante o ciclo orogénico varisco (Cordani et al., 2006; Solá, 2007). As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtidas por Solá (2007) na fácies de Carreira ( $0,9573 - 1,4985$ ) com a qual os terrenos ordovícicos contactam directamente, evidenciam bem o carácter fortemente radiogénico destes ortognaisses e levam, por isso, a considerá-los como a mais provável fonte de Sr para a água de Castelo de Vide.

Tal como no Luso e em Ladeira de Envendos, a dissolução de fases minerais relativamente empobrecidas em  $^{87}\text{Sr}$  (plagioclase) deverá ter tido uma influência determinante na composição isotópica da água, pois as suas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , embora muito elevadas, são significativamente inferiores às da rocha-total. Os baixos valores de mineralização total (45 mg/l) e de pH (5.7) estão de acordo com a interpretação proposta.

Por fim, as águas de *Carvalhelhos*, *Fastio* e *Serra da Estrela* estão as três associadas a rochas granitóides variscas, mas as características dos sistemas hidrogeológicos em que se inserem são completamente distintas. A água de *Carvalhelhos* penetra a grande profundidade (> 300 m) e emerge em duas nascentes, Lucy e Stela, a uma temperatura média de  $22^\circ\text{C}$ , com 230 mg/l de mineralização total e um pH de 7,3. As águas do Fastio e da Serra da Estrela circulam em níveis mais superficiais (< 150 m), possuem mineralizações baixas e pH variando entre 5,8 – 6,9 (Tabela 1), o que aponta para condições menos favoráveis à ocorrência de mecanismos de interacção água-rocha.

No caso de *Carvalhelhos*, a água é captada num furo (AC8), junto ao ribeiro de Caldas Santas (Boticas, Vila Real), numa zona granítica intensamente fracturada, junto ao contacto com uma sequência pelito-grauváquica de idade silúrica pertencente ao Complexo Parautóctone da Zona da Galiza – Trás os Montes (Saraiva, 2006; CRGPC). O aquífero está localizado num granito porfiróide de grão médio, de duas micas, com uma assinatura geoquímica predominantemente crustal, que se instalou durante a terceira fase de deformação varisca (sin-D<sub>3</sub>). As amostras desta água mineral têm uma razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $0,72641$ ) bastante mais baixa do que a das rochas graníticas encaixantes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,74924$ ; Saraiva, 2006), revelando que o equilíbrio isotópico água-rocha total não foi atingido. No entanto, os dados obtidos caem no

intervalo de variação encontrado em plagioclases de granitóides análogos (0,71687 - 0,73640; Brough, 1990), apoiando a hipótese da composição isotópica da água ter sido essencialmente controlada pela hidrólise desta fase mineral, como foi sugerido por Andrade (2002) e Saraiva (2006).

Embora também circulem em ambientes graníticos, as águas do *Fastio* e da *Serra da Estrela* são ambas provenientes de regiões onde afloram essencialmente granitóides biotíticos e biotítico-moscovíticos, frequentemente porfiróides, tardi-pós-D<sub>3</sub>, cujas razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr são geralmente inferiores às do grupo dos granitos de duas micas sin-D<sub>3</sub>. A água do *Fastio* é captada no Maciço de Agrela (Braga), estudado por Dias et al. (1998; 2002), enquanto que a emergência da Serra da Estrela se situa num dos granitos (G4) que integra o Maciço de Gouveia (Guarda), descrito por Neiva et al. (2009). As idades U-Pb obtidas em zircões pelos autores citados, permitem datar a sua instalação em 306 ± 3,5 Ma (Dias et al., 1998) e 301 ± 2,6 Ma (Neiva et al., 2009), respectivamente.

Tendo em conta as condições superficiais de percolação e as baixas mineralizações observadas, não é de estranhar que as assinaturas isotópicas das águas do *Fastio* (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 0,71368) e da Serra da Estrela (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,71982) sejam menos radiogénicas do que as dos granitóides hospedeiros (Maciço de Agrela: 0,720803 – 0,732505; Granito G4 Gouveia: 0,74421; cf. autores citados). É de realçar, contudo, que os valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nas águas associadas a rochas graníticas tendem a crescer à medida que a composição isotópica do substrato mineralógico se torna mais radiogénica. A correlação encontrada sugere que as concentrações de <sup>87</sup>Sr na plagioclase aumentem no mesmo sentido.

## 5. Conclusões

As razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das águas engarrafadas analisadas neste trabalho mostram que:

1. A assinatura isotópica de Sr pode ser aplicada como um traçador geoquímico fundamental nos estudos de interacção água-rocha e na compreensão da evolução química de aquíferos;
2. Os valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr são essencialmente condicionados pela intensidade das reacções entre a água e as rochas encaixantes e pela composição isotópica das fases minerais mais reactivas, tais como os carbonatos e a plagioclase;
3. A elevada estabilidade das composições isotópicas de Sr neste tipo de águas permite utilizá-las para efeitos de certificação de proveniência.

## 6. Referências:

- Andrade, M.P.L. (2002). A Geoquímica isotópica e as águas termominerais. Contribuição dos isotópos do Sr (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) e do Cl (<sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl) na elaboração de modelos de circulação. O caso de algumas águas gasocarbónicas do N de Portugal. Tese de Mestrado (não public.), Instituto Superior Técnico, Univ. Técnica de Lisboa, Lisboa, 104 pp.
- Bacon, J.R., Bain D.C. (1995). Characterization of environmental water samples using strontium and lead stable isotope compositions, *Environmental Geochemistry and Health*, 17, 39-49.
- Brough, N. (1990). Peraluminous granite magmatism in Central Northern Portugal. Ph.D. Thesis (unpublished), Department of Earth Sciences, Open University, U.K., 434 pp.
- Bullen, T.D., Kendall C. (1998). Tracing of weathering reactions and water flowpaths: a multi-isotope approach. In: C. Kendall & J. J. McDonnell (Eds.) *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, New York, 1807-1821.
- Carrington da Costa (1950). Notícia sobre uma carta geológica do Buçaco de Nery Delgado. Serviços Geológicos de Portugal.
- Chiquet, A., Michard, A., Nahon D., Hamelin, B. (1999). Atmospheric input vs in situ weathering in the genesis of calcretes: an Sr isotope study at Gálvez (Central Spain), *Geochem. Cosmo. Acta*, 63, 311-323.
- Cohen, A.S., Coe, A.L. (2007). The impact of the Central Atlantic Magmatic Province on climate and on the Sr- and Os-isotope evolution of seawater. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* 244(1-4):374-390.
- Cordani, U., Nutman, A.P., Andrade, A.A.S., Santos, J.F., Azevedo, M.R., Mendes, M.H., Pinto, M.S. (2006). New U-Pb SHRIMP zircon ages for pre-variscan orthogneisses from Portugal and their bearing on the evolution of the Ossa-Morena Tectonic Zone. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78(1):133-149.
- CRGPC [http://e-geo.ineti/bds/recursos\\_geotermicos](http://e-geo.ineti/bds/recursos_geotermicos)
- DGGE <http://www.dgge.pt>

- Dias, G., Leterrier, J., Mendes, A., Simões, P.P., Bertrand, J.M. (1998). U-Pb zircon and monazite geochronology of post-collisional Hercynian granitoids from Central Iberian Zone (Northern Portugal). *Lithos*, 45, 349-369.
- Dias, G., Simões, P.P., Ferreira, N., Leterrier, J. (2002). Mantle and crustal sources in the genesis of late-Hercynian granitoids (NW Portugal): geochemical and Sr-Nd isotopic constraints, *Gondwana Research*, v.5, 2, 287-305.
- González-Clavijo, E., Valadares, V. (2003). O Maciço Alcalino de Monchique (SW Português): estrutura e modelo de instalação na crosta superior. *Com. Inst. Geol. e Min.*, Lisboa, 90, 43-64.
- Jones C.E., Jenkyns H.C. (2001). Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in Jurassic and Cretaceous, *American Journal of Science*, 301, 112-149.
- Kullberg, J.C., Rocha, R., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Martins, L., Callapez, P. (2006). A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, paleogeografia e tectónica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J.C. (Eds.), *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*, Universidade de Évora, Évora, 317-368.
- Miranda, R., Valadares, V., Terrinha, P., Mata, J., Azevedo, M.R., Gaspar, M., Kullberg, J.C., Ribeiro, C. (2009). Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the West Iberian Margin. *Cretaceous Research*, 30, 575-586.
- Négrel, P., Guerrot, C., Millot, R. (2007). Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in France: influence of sources and hydrogeochemical implications. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 43(3), 179-196.
- Négrel, P., Casanova, J. & Aranyossy, J. (2001). Strontium isotope systematics used to decipher the origin of groundwaters sampled from granitoids: the Vienne case (France). *Chem. Geol*, 177, 287-308.
- Neiva A.M.R., Williams I.S., Ramos J.M.F., Gomes M.E.P., Silva M.M.V.G., Antunes I.M.H.R. (2009). Geochemical and isotopic constraints on the petrogenesis of Early Ordovician granodiorite and Variscan two-mica granites from the Gouveia area, central Portugal, *Lithos*, 111, 186-202.
- Oliveira J.T., Pereira E., Ramalho M., Antunes M.T., Monteiro J.H. (coord.) (1992). *Carta Geológica de Portugal 1/500 000 (5ª Ed.)*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, t.77, 3-26.
- Pacheco, F.A.L., Medina, J., Ribeiro, S., Van Der Weijden, C.H. (2009). Duration of weathering episodes in small watersheds: implications on plagioclase weathering rates, VII Congresso Ibérico, X Congresso Nacional de Geoquímica, Soria, 2009, Livro de Resumos, 282-292.
- Peinador Fernandes, Perdígão J.C., Carvalho H.F., Peres, A.M. (1973). *Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50.000, Notícia explicativa da Folha 28-D - Castelo de Vide*. Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Probst, A., Gh'mari, E., Aubert, D., Fritz, B., McNutt, R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France, *Chem. Geol.*, 170, 203-219.
- Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, J.H., Carvalho, D., Monteiro, J.H. (1979). *Introduction a la Géologie Générale du Portugal*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 114 pp.
- Ribeiro, A., Pereira, E., Dias, R. (1990). Structure in the Iberian Peninsula. In: R. D. Dallmeyer & E. Martinez Garcia (Eds.) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag, Berlin, 220-236.
- Rock, N.M.S. (1978). Petrology and petrogenesis of the Monchique Alkaline Complex, Southern Portugal. *Journal of Petrology*, 19, part. 2, 171-214.
- Romão, J. (2006). *Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50.000, Notícia Explicativa da Folha 28-A - Mação*. Departamento de Geologia, Instituto Nacional de Engenharia Tecnologia e Inovação, Lisboa.
- Rosenbaum, G., Lister, G.S., Duboz, C. (2002). Relative motions of Africa, Iberia and Europe during Alpine orogeny. *Tectonophysics*, 359 (1-2):117-129.
- Saraiva, M.A. (2006). *Caracterização geoquímica dos granitos variscos, metasedimentos silúricos e águas da região de Boticas. Aplicação de isótopos de Sr*. Tese de Mestrado (não public.). Univ. Trás os Montes e Alto Douro, Vila Real, 156 pp.
- Solá, A.R. (2007). *Relações petrogeoquímicas dos maciços graníticos do Nordeste Alentejano*. Tese de Doutoramento (não public.), Fac. Ciências, Univ. Coimbra, 405 pp.
- Valadares, V. (2004). *O Complexo Alcalino de Monchique: novos dados de cartografia, geoquímica e geocronologia*. Tese de Mestrado (não public.), Fac. Ciências, Univ. Lisboa, 248 pp.
- Voerkelius, S., Lorenz, G.D., Rummel, S., Quézel, C.R., Heiss, G., Baxter, M., Brach-Papa, C., Deters-Itzelsberger, P., Hoelzl, S., Hoogewerff, J., Ponzevera, E., Van Bocxstaele, M., Ueckermann H. (2010). Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. *Food Chemistry*, 118: 933-940.
- Wilson, R.C.L., Hiscott, R.N., Willis, M.G., Gradstein, F.M. (1989). The Lusitanian Basin of West-Central Portugal: Mesozoic and Tertiary tectonic, stratigraphic and subsidence history. In: A. Tankard & H. Balkwill (Eds), *Extensional tectonics and stratigraphy of the North Atlantic Margin*. Mem. AAPG, 46, 341-361.

