



Caracterização hidrogeoquímica e radiológica das águas subterrâneas da região de Ervedosa (Vinhais – Norte de Portugal)

Hydrogeochemical and radiologic characterization of groundwater from Ervedosa region (Vinhais – North of Portugal)

M. Rosário Costa¹, Alcides J. S. C. Pereira², Hugo Novais³, Adelaide Ferreira⁴

¹ Dep. de Geologia da UTAD; GeoBioTech, Instituto de Investigação - U. Aveiro; rpereira@utad.pt

² IMAR, Laboratório de Radioactividade Natural, Dep. de Ciências da Terra, Fac. de Ciências e Tecnologia, U. Coimbra

³ Escola Secundária de Lousada

⁴ LNEG, I.P., Laboratório do Porto

Resumo

O presente trabalho visa contribuir para a caracterização hidrogeoquímica e radiológica das águas subterrâneas em áreas de contacto geológico entre metassedimentos do Silúrico e rochas granitóides associadas à ocorrência de mineralizações em estanho e em urânio. A área estudada localiza-se no nordeste de Portugal, em Ervedosa, concelho de Vinhais.

Foram amostrados 14 pontos de água subterrânea (8 nascentes e 6 furos) para medição da actividade do gás radão e do ²²⁶Ra, bem como a concentração em urânio; foram também determinados os iões maiores e alguns elementos menores (Zn, Cu, As) e foi feita a especiação do As.

Os resultados obtidos apontam para águas subterrâneas em geral pouco mineralizadas, com pH a variar entre 4,71 e 7,92. A concentração em arsénio dissolvido chega a atingir valores 17 vezes superiores ao limite máximo admissível para águas de consumo humano (10 µg.L⁻¹), maioritariamente sob a forma oxidada de As(V).

As concentrações em gás radão ocorrem dispersas num amplo intervalo de variação, desde valores abaixo do limite de detecção, até um máximo de 3828 Bq.L⁻¹. No caso dos radionuclídeos U e ²²⁶Ra apresentam baixas concentrações, em todas as amostras, com um máximo de 4,6 ppb de U e 0,06 Bq.L⁻¹ de ²²⁶Ra.

Palavras chave: águas subterrâneas, gás radão, arsénio, metassedimentos do Silúrico

Abstract

This work aims to characterize the hydrogeochemical and radiological composition of groundwaters in areas of geological contact between Silurian metasediments and granitoid rocks associated with the occurrence of mineralization in tin and uranium. The study area is located in the northeast of Portugal, in Ervedosa, municipality of Bragança.

We sampled 14 points from groundwater (8 springs and 6 wells) for measuring the activity of radon gas and ²²⁶Ra and the concentration of uranium, as well as major ions and some minor elements (Zn, Cu, As) and As speciation was also made.

The results point to low mineralized groundwater, in general, with a pH range between 4,71 and 7,92. The concentration of dissolved arsenic reaches values 17 times the maximum admissible level for drinking water (10 µg.L⁻¹), mostly in the oxidized form of As(V).

The concentrations of radon occur scattered in a wide range, from values below the detection limit, up to a maximum of 3828 Bq.L⁻¹. In the case of radionuclides U and ²²⁶Ra they present low concentrations in all samples, with a maximum of 4,6 ppb of U and 0,06 Bq.L⁻¹ of ²²⁶Ra.

Keywords: groundwater, radon gas, arsenic, Siluric metasediments

Introdução

Trabalhos anteriores realizados na região central de Portugal têm vindo a reconhecer a ocorrência de concentrações elevadas de radionuclídeos, em especial do gás radão, em águas de circulação subterrânea (Pereira et al., 2007a; Gonçalves e Pereira, 2007; Pinto et al., 2008). O enquadramento geológico das áreas onde esta situação foi detectada caracteriza-se pela ocorrência, em geral, de rochas graníticas hercínicas tardias que intersectam litótipos do Complexo Xisto-Grauváquico.

Estudos similares realizados na região norte do país em áreas geologicamente afins indicaram também a presença com alguma regularidade de concentrações elevadas de gás radão em águas subterrâneas (Gomes et al., 2009).

Um menor acervo de informação radiológica existe, no entanto, sobre a situação geológica caracterizada pela presença de rochas metassedimentares de idade silúrica nas quais intruem rochas graníticas hercínicas, quadro geológico típico da região NE de Portugal.

Neste sentido, procurou-se caracterizar do ponto de vista radiológico águas subterrâneas que ocorrem numa dessas regiões, tendo para o efeito sido seleccionada uma área localizada no concelho de Vinhais, através da medição da actividade do gás radão e do ^{226}Ra bem como a concentração em urânio (U); a possível associação entre estes radionuclídeos e outros elementos químicos será também investigada.

Enquadramento geológico

A área em estudo localiza-se no NE de Portugal (Figura 1) no concelho de Vinhais.

Do ponto de vista geológico a região enquadra-se na Zona Centro-Ibérica (ZCI), mais precisamente na Sub-Zona da Galiza Média-Trás-os-Montes (Ribeiro et al., 1979). A área em estudo encontra-se na dependência de uma importante zona de cisalhamento de sentido direito que se terá formado durante a terceira fase de deformação (D3), referida como zona de cisalhamento Laza-Rebordelo (Gomes e Neiva, 2005; Simões e Dias, 2009). Este acidente afecta as rochas granitóides e o encaixante metassedimentar e está relacionado com a ocorrência de mineralizações em Estanho e Arsénio, que foram alvo de exploração na Mina de Ervedosa (Gomes, 1996).

Do ponto de vista metalogénico esta região pertence à Província Metalogénica Estanífera e Tungsténica Ibérica (Adam e Gagny, 1989).

Em Ervedosa foi reconhecida a existência de um pequeno jazigo de U localizado ao longo do contacto geológico entre os metassedimentos do Silúrico (xistos e grauvaques) e granodioritos alcalinos precoces, com início junto à estrada de saída da mesma povoação em direcção a Bragança, prolongando-se por uma faixa de cerca de 800 metros (Pires, 1992). A mineralização é constituída por torbernite, autunite e por pecheblenda e localiza-se predominantemente nos metassedimentos da orla do metamorfismo de contacto, afectados pela zona de cisalhamento Laza-Lordelo, de orientação NW-SE que, atravessando também os granitóides, terá facilitado a circulação de fluidos mineralizantes (Pires, 1992).

Amostragem e métodos analíticos

Foram analisadas 14 amostras de águas subterrâneas, provenientes de 8 nascentes e 6 furos (Figura 1).

No campo foi medido o pH, a temperatura, a condutividade eléctrica (CE) e o potencial redox.

No momento da colheita, as amostras foram filtradas através de membranas de acetato de celulose de 0,20 μm de porosidade e imediatamente acidificadas a: a) 2% de HCl para a análise de elementos maiores e vestigiários por OES-ICP (espectrómetro Philips PU7000), ou FAAS (espectrómetro Unicam Solar AA939), sendo armazenadas em frascos de PET; b) a 1% de HCl para a especiação do arsénio, sendo armazenadas em frascos de vidro escuro; c) sem acidificação para a análise dos aniões e alcalinidade, sendo armazenadas em frascos de PET.

Para a análise de aniões (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) efectuou-se cromatografia líquida iónica, utilizando o Cromatógrafo da DIONEX, modelo DX300, com uma coluna de permuta Dionex IonPac AS22, uma pré-coluna Dionex IonPac AG22 e uma coluna supressora Dionex AMMS300.

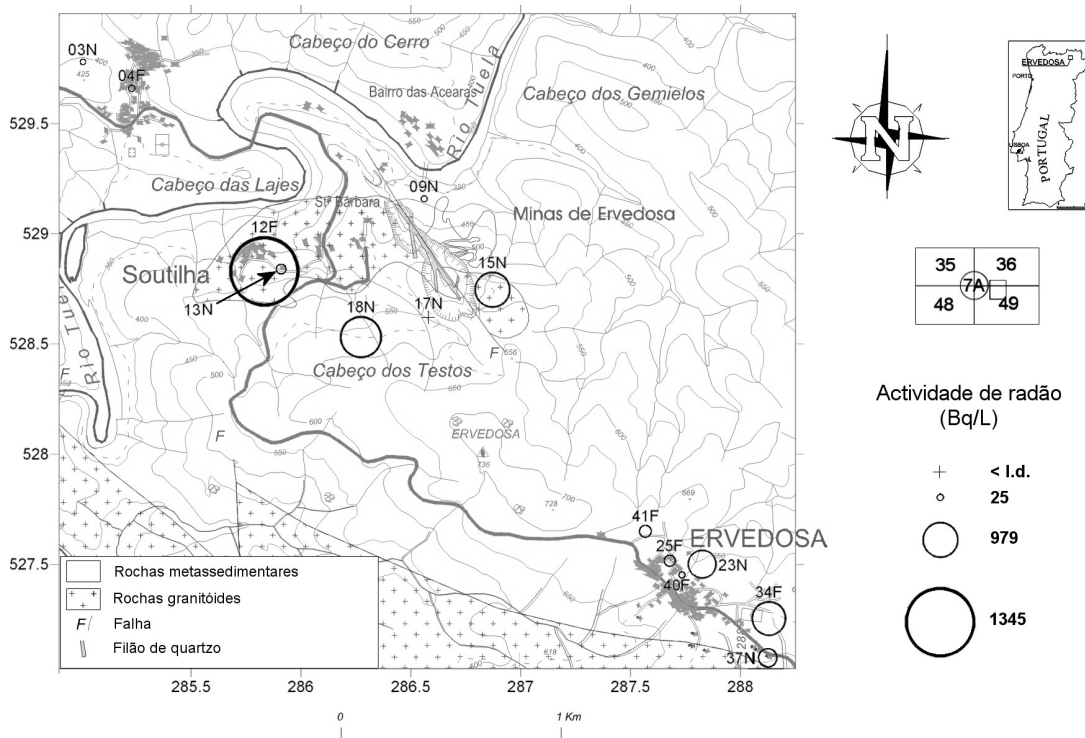


Figura 1 – Enquadramento geológico, localização das amostras de água e respectivo teor em radão.

A alcalinidade foi determinada por titulação potenciométrica automática com o sistema da Radiometer constituído pelo titulador modelo VIT90 Titrator, buretas ABU93 Triburette e sistema de eléctrodos Sample Station SAM99.

Todos os reagentes utilizados são de qualidade pró-análise da Merck ou Riedel-de Haën. A água utilizada no laboratório para preparação de soluções de reagentes, padrões e amostras é desionizada através de um sistema da Millipore, modelo Elix 10 (C.E. $< 0,7\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). O ácido clorídrico concentrado, HCl, usado nos ensaios e preservação de amostras é de qualidade pró-análise, 37% w/w, $d=1,19$, da Merck ou Riedel-de Haën.

Em cada uma das amostras de água foram quantificadas as actividades de ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra e ^{222}Rn em espectrómetro de cintilação líquida ultra-sensível Quantulus 1220 da Perkin-Elmer, disponível no Laboratório de Radioactividade Natural do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Para estas análises foram utilizados 500 mL de amostra, filtrada a $0,45\ \mu\text{m}$ e acidificada a $\text{pH}=2$. Para alcançar melhor sensibilidade e otimizar os tempos de contagem, as amostras foram evaporadas de forma a ser alcançado um factor de concentração de 10. No caso do rádio, após a pré-concentração, e tendo sido tomada uma aliquota de 10 mL à qual se adicionou 10 mL de cocktail de cintilação Betaplate Scint, as amostras foram deixadas em repouso durante 1 mês, em condições de temperatura controlada. A actividade do rádio foi estimada com base na do radão, medida em vials de polietileno revestidos a teflon.

As análises de U basearam-se na determinação das actividades dos isótopos ^{234}U e ^{238}U (raramente em equilíbrio mútuo), efectuadas com recurso a um cocktail de extracção selectiva (HDEHP) e um de cintilação (Betaplate Scint), em vials de polietileno. No caso do radão, as amostras foram recolhidas no campo com recurso a seringas e utilizando um fluxo lento para prevenir possíveis perdas do gás; as amostras foram em laboratório tomadas directamente,

sem pré-concentração, tendo sido utilizado Betaplate Scint como cocktail de cintilação e vials de polietileno revestidos a teflon.

Após a preparação, aguardou-se 3 horas pelo restabelecimento de equilíbrio entre o radão e os seus descendentes antes de efectuar as análises, aplicando-se às actividades medidas uma correcção em função do tempo decorrido entre a análise e a colheita. Uma explicação mais detalhada das técnicas utilizadas e procedimentos de calibração pode ser encontrada em Gonçalves e Pereira (2007).

Resultados

Os resultados obtidos, para alguns dos parâmetros analisados, projectam-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados das análises físico-químicas das amostras de águas subterrâneas.

F- furo; N- nascente

Amostra	pH	CE μScm^{-1}	^{222}Rn Bq.L^{-1}	^{226}Ra Bq.L^{-1}	U(tot) Ppb	SO_4 ppm	SiO_2 ppm	PO_4 ppm	Zn ppb	Cu ppb	As(tot) ppb	As(III) ppb
4F	5,66	336	25	<LD	0,1	30,1	20,97	<0,17	< 17	< 25	6,6	4,5
12F	5,11	92	3828	<LD	4,6	1,99	40,3	1,47	68,02	< 25	8,9	<0,57
25F	4,76	196	87	0,005	<LD	0,84	14,86	<0,17	129,6	63,68	< 5	<0,57
34F	4,96	134	907	0,003	<LD	7,58	32,69	<0,17	33,48	< 25	5,6	<0,57
40F	5,21	58	25	<LD	<LD	0,97	12,88	<0,17	< 17	< 25	< 5	<0,57
41F	4,71	340	100	0,06	0,2	5,11	22,32	<0,17	128,8	43	< 5	<0,57
3N	5,29	54	17	<LD	1	3,09	17,83	0,3	< 17	< 25	16,2	<0,57
9N	5,71	844	21	<LD	1,2	446	25,49	<0,17	588	42,93	17,5	<0,57
13N	6,26	133	66	-	-	1,2	16,5	<0,17	< 17	< 25	< 5	<0,57
15N	5	52	979	0,015	0,8	5,36	24,55	0,97	187,4	76,51	168	1,6
17N	7,92	112	0	0,003	0,3	2,33	8,58	<0,17	< 17	< 25	< 5	<0,57
18N	4,8	57	1345	0,04	0,7	0,77	14,33	<0,17	< 17	< 25	< 5	<0,57
23N	5,02	151	616	<LD	0,7	2,35	25,77	<0,17	19,06	< 25	< 5	<0,57
37N	5,4	264	261	0,04	1,9	7,39	28,17	0,24	< 17	< 25	< 5	<0,57

A projecção, dos iões maiores das amostras de água analisadas, no Diagrama de Piper (Figura 2), permite constatar que não há diferenças muito significativas entre as águas das nascentes e dos furos, tratando-se de águas cloretadas-sódicas ou bicarbonatadas-sódicas, embora se verifique uma tendência para que as águas dos furos apresentem predomínio do Mg sobre o Ca. A presença de uma água de nascente, anormalmente sulfatada-calcomagnesiana, está relacionada com a drenagem de escombrelas da mina de Ervedosa (amostra 9N).

O pH medido no campo, varia entre 4,71 e 7,92 (Figura 3).

Os resultados das análises laboratoriais, apresentados na Tabela 1, indicam que se trata de águas em geral pouco mineralizadas, em que a CE varia entre 52 e 340 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, com excepção da nascente 9N, que drena as escombrelas, e que apresenta uma CE de 844 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Verifica-se uma tendência para que o aumento da CE corresponda a um maior teor em sulfato (Figura 4), o que vem apoiar a teoria de que os processos de interacção água-rocha predominantes são: (1) a dissolução oxidativa dos sulfuretos primários presentes nos filões mineralizados e nas escombrelas, em sistema aberto, acompanhada da precipitação de hidróxidos de ferro, e (2) a hidrólise de feldspatos e biotite (ou clorite), acompanhada da precipitação de caulinite (Pereira et al., 2007b).

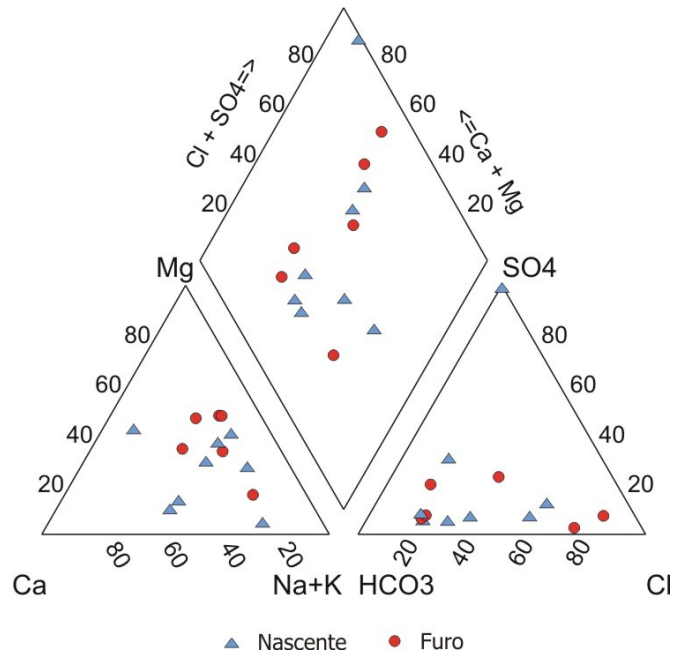


Figura 2 – Diagrama de Piper para análise da distribuição dos iões maiores das amostras de água.

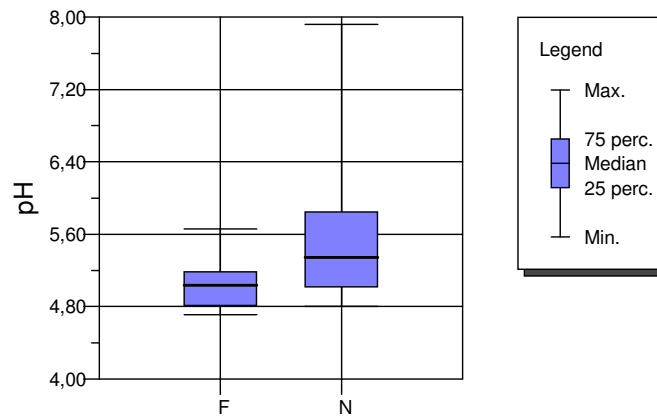


Figura 3 – Diagramas de caixa da distribuição dos valores do pH das amostras de água dos Furos (F) e das Nascentes (N).

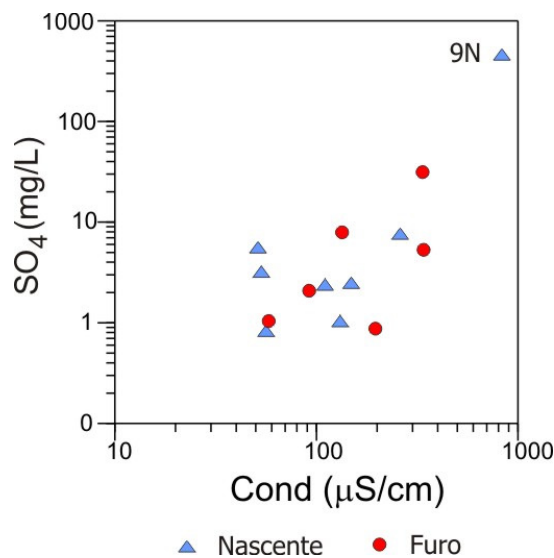


Figura 4 – Diagrama de dispersão da Condutividade Eléctrica, em relação ao teor em SO_4 das amostras de água analisadas.

Quanto ao arsénio, verifica-se que mesmo em águas pouco mineralizadas ocorrem teores superiores ao limite máximo admissível (VMA) para águas de consumo humano (10 µg/L), maioritariamente sob a forma oxidada de As(V) (Figura 5), e cuja origem estará associada à oxidação da arsenopirite presente nos filões mineralizados.

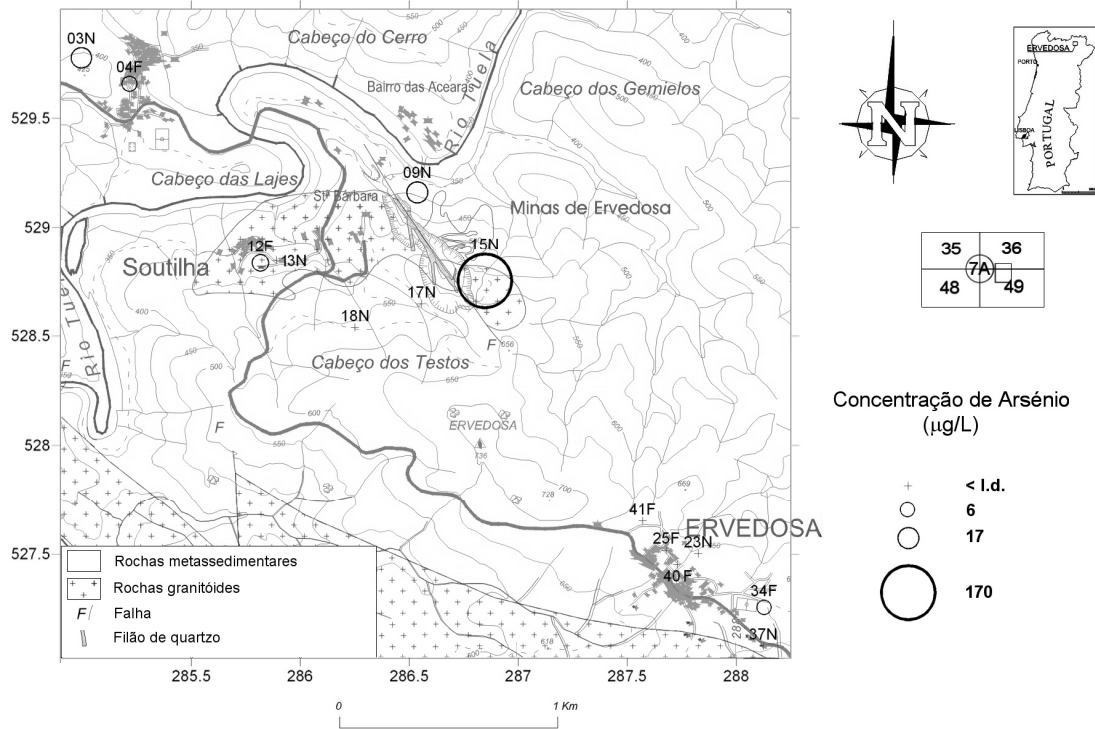


Figura 5 – Teor em Arsénio (total) das amostras de água analisadas.

No caso dos radionuclídeos U e ²²⁶Ra apresentam baixas concentrações em todas as amostras, com máximo de 4,6 ppb (amostra 12F) e 0,06 Bq.L⁻¹ (amostra 41F), respectivamente (Tabela 1). Estes valores estão claramente abaixo dos limites estipulados na legislação, ou recomendados por organismos internacionais (20 ppb, no caso da OMS, ou 0,5 Bq.L⁻¹, no caso da EPA).

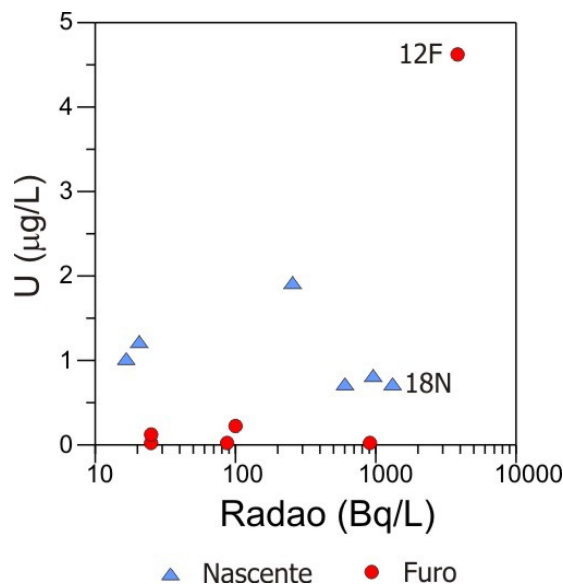


Figura 6 – Diagrama de dispersão do teor em radão em relação ao teor em urânio (U), das amostras de água analisadas.

As concentrações em gás radão são, no entanto, bem mais elevadas embora dispersas num amplo intervalo de variação (abaixo do limite de detecção, até um máximo de 3828 Bq.L^{-1}). Este padrão de variação é típico em águas que circulam no maciço hercínico aflorante no território continental português (Pereira et al, 2007a), bem como no desequilíbrio acentuado entre as concentrações dos gás radão e os restantes radionuclídeos. Em 2 casos (amostras 12F e 18N) os valores são mesmo superiores à recomendação europeia 90/143/Euratom de 21/12/2001 que estipula o valor máximo de radão de 1000 Bq.L^{-1} para águas de consumo (Figura 6); neste caso seria aconselhável utilizar técnicas que possibilitassem a remoção parcial do gás antes da utilização da água. Ocorrem ainda 2 situações (amostras 15F e 34N) com concentrações próximas ao valor limite definido na recomendação europeia.

A água de abastecimento público, da povoação de Ervedosa (amostra 40F), apresenta boa qualidade físico-química. Pelo contrário, a água que abastece Sta Bárbara (amostra 15N) apresenta, para além da concentração em radão próxima dos 1000 Bq.L^{-1} , uma concentração em arsénio 17 vezes superior ao valor máximo admissível (VMA). Outros pontos de água analisados, destinados a abastecimento humano, que apresentam concentração acima do VMA, para uma, ou mais substâncias, são: a nascente 18N, com $Rn=1345 \text{ Bq.L}^{-1}$; os fontanários de Ervedosa (37N), com $Rn=261 \text{ Bq.L}^{-1}$ e de Nuzedo de Baixo (3N), com $As=16,2 \mu\text{g.L}^{-1}$; o furo 12F, que é particular, serve para rega e consumo humano durante o Verão e apresenta a maior concentração em radão ($Rn=3828 \text{ Bq.L}^{-1}$).

O teor mais elevado de urânio e de radão, encontrado no furo 12F (Figura 6), corresponde também ao teor mais elevado em sílica dissolvida (Figura 7) e em fosfato, indiciando que está a ocorrer dissolução de minerais de urânio. A localização deste furo nos granitos, muito próximo do contacto com os xistos, pode explicar a elevada concentração de radão e também de urânio associados à orla do metamorfismo de contacto, relacionada com a zona de cisalhamento Laza-Rebordelo.

A elevada densidade de fracturação associada pode incrementar a área de contacto sólido-água e assim possibilitar a transferência de mais gás radão para o meio aquoso e de mais sílica proveniente da hidrólise de minerais silicatados.

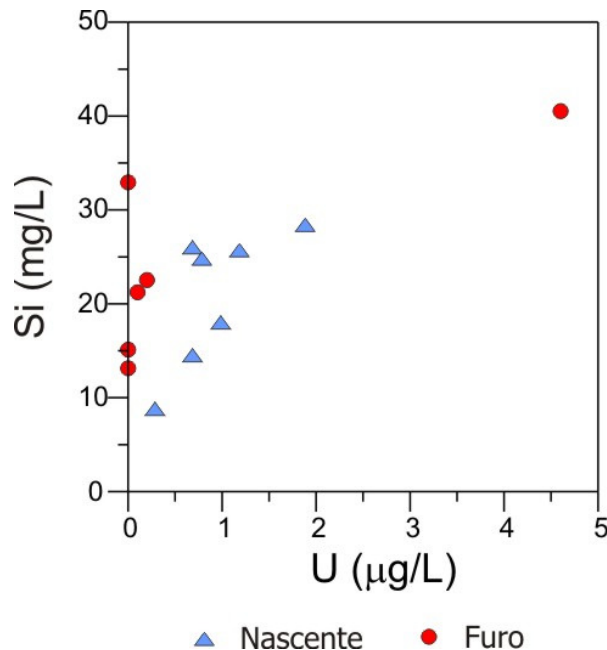


Figura 7 – Diagrama de dispersão do teor em Sílica – Urânio, das amostras de água analisadas.

Conclusões

As águas subterrâneas analisadas da região de Ervedosa são, em geral, pouco mineralizadas, sendo excepção a amostra que drena as escombrelas da antiga mina de Ervedosa; esta apresenta também o maior teor em ião sulfato, o que quer dizer que as escombrelas continuam reactivas com as águas de percolação.

As concentrações em radionuclídeos nas águas subterrâneas, à excepção do gás radão, são baixas, um padrão também semelhante ao que foi detectado em contextos geológicos da região centro do País. As relações com outros parâmetros não são, em geral, significativas, o que também tem sido norma na maioria de estudos similares realizados em áreas do Maciço Hespérico. Identificou-se uma correlação significativa entre o teor em urânio e em sílica dissolvida nas águas analisadas ($r= 0,802$), mas que terá que ser corroborada por um maior número de dados.

No caso do radão observou-se que em alguns casos é ultrapassado o limite recomendado para águas de consumo, atingindo-se o valor máximo de 3828 Bq.L^{-1} . A ocorrência de valores com esta grandeza pode indicar a possibilidade da presença de acumulações secundárias de urânio, com algum significado, como é exemplo a jazida detectada junto da povoação da Ervedosa, em metassedimentos silúricos, associados à orla de metamorfismo de contacto com os granodioritos alcalinos precoces e relacionados com a zona de cisalhamento Laza-Rebordelo.

Foi detectada a ocorrência de águas destinadas a consumo humano com teores de arsénio até 17 vezes superior ao VMA, maioritariamente sob a forma de As(V).

Agradecimentos

À Litoteca do Laboratório do Porto, do LNEG, na pessoa do Dr. Paulo Castro, pela permissão para consulta de relatórios técnicos internos. À Dr^a Ana Paula Pereira, do LNEG, pela ajuda no tratamento dos gráficos.

Referências

- Adam, D., Gagny, C., 1989. Contrôle Structural et magmatique de la formation de gisements d'étain-tungstène du Trás-os-Montes oriental (Portugal). Guides pour l'exploration minière. Chron. rech. min. Vol. 496:57-74.
- Gomes, M.E.P., 1996. Mineralogia, petrologia e geoquímica das rochas granitóides de área de Rebordelo-Bouça-Torre de D.^a Chama-Agrochão e as mineralizações associadas. Tese de Doutoramento em Geologia. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real. 323 pp.
- Gomes, M.E.P., Neiva, A.M.R., 2005. Geochemistry of granitoids and their minerals from Rebordelo-Agrochão area, northern Portugal. Lithos 81 pp. 235-254.
- Gomes, M.E., Neves, L.J.P.F., Coelho, F., Carvalho, A., Sousa, M., Pereira, A.J.S.C., 2009. Geochemistry of granites and metasediments of the urban area of VILA REAL (Northern PORTUGAL) and correlative radon risk. Environmental Geochemistry and Health (submetido).
- Gonçalves, C.V.M., Pereira, A.J.S.C., 2007. Radionuclides in groundwater of the Serra do Buçaco region (Portugal). XXXV Congress of the International Association of Hydrogeologists, Lisbon
- Pereira, A.J.S.C., Neves, L.J.P.F., Gonçalves, C.V.M., 2007a. Radon in groundwater from the Hesperian massif (Central Portugal). XXXV Congress of the International Association of Hydrogeologists, Lisbon.
- Pereira, M.R., Novais, H., Ferreira, A., Ávila, P., 2007b. Arsenic in Groundwater from W-Sn abandoned mine sites in NE Portugal. In Cd-Rom of the XXXV IAH Congress: Groundwater and Ecosystems. L. Ribeiro, A. Chambel, M. T. Condesso de Melo 978-989-95297-3-1 Paper 438, 10 pp.
- Pinto, P.G.N., Pereira, A.J.S.C., Vicente, A.M.P., Duarte, R., Azevedo, D., Neves, L.J.P.F., 2008. Avaliação dos níveis de radioactividade natural em águas subterrâneas das regiões de Castelo Branco e Oliveira do Hospital. I^o Congresso Português de Protecção Contra Radiações, Actas, 4p.
- Pires, M. A. R., 1992. Relatório de Execução do Plano de Sondagens de "Ervedosa". Divisão de Urânio. Serviço de Fomento Mineiro. DGGM (Relatório interno, não publicado).
- Ribeiro, A., Antunes, M., Ferreira, M., Rocha, R., Soares, A., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, F., Carvalho, D., Monteiro, J., 1979. Introduction à la géologie generale du Portugal. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.
- Simões P., Dias G., 2009. Variscan calc-alkaline plutonism in Iberia (Northern Portugal): petrogenesis and distribution in space and time. Geophysical Research Abstracts, Vol. 11, EGU2009-13319, 2009.