

RAZÕES ISÓTOPICAS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ EM GRANITOS VARISCOS, METASSEDIMENTOS SILÚRICOS E ÁGUAS NATURAIS DA REGIÃO DE BOTICAS (NORTE DE PORTUGAL)

M. SARAIVA¹, M.R. AZEVEDO², M.E. P. GOMES¹

¹Dep. de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5000 Vila Real, Portugal, mgomes@utad.pt

²Dep. de Geociências, Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro, Portugal, mrosario@geo.ua.pt

Abstract

The main purpose of this work is to investigate the processes of water-rock interaction controlling the geochemical behaviour of Sr in natural waters from the Boticas sanitary landfill. Litologically, the Boticas region comprises several intrusions of Variscan granitoids emplaced into metasediments of Silurian age. The granitic rocks have quartz, plagioclase, K-feldspar, muscovite and biotite as their main constituents and show Sr contents and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios varying between 37-105 ppm and 0.749238-0.886953, respectively. In the Silurian metasediments plagioclase is practically absent and the range of Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values is narrower (Sr = 41-60 ppm; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.760103-0.782684). The Sr isotopic signature of stream waters and groundwaters from the landfill (Sr = 0.0042-0.029 ppm; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.718106-0.732276) appears to reflect a significant interaction between rainwaters (Sr-poor, non-radiogenic) and a more radiogenic bedrock.

Keywords: Sr isotopic ratios; natural waters; weathering

Resumo

O presente trabalho tem como objectivo principal investigar a influência dos processos de interacção água-rocha no comportamento geoquímico do Sr nas águas naturais que drenam o aterro sanitário de Boticas. A área é constituída por várias intrusões de granitóides variscos instalados em metassedimentos de idade Silúrica. As rochas graníticas contêm quartzo, plagioclase, feldspato potássico, moscovite e biotite como constituintes essenciais e apresentam concentrações de Sr e razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando entre 37-105 ppm e 0.749238-0.886953, respectivamente. Nos metassedimentos silúricos, a plagioclase está praticamente ausente e o espectro de valores de Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é mais reduzido (Sr = 41-60 ppm; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.760103-0.782684). A assinatura isotópica de Sr das águas superficiais e subterrâneas do aterro de Boticas (Sr = 0.0042-0.029 ppm; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.718106-0.732276) revela uma interacção significativa entre as águas das chuvas (pobres em Sr; não radiogénicas) e as rochas aflorantes mais radiogénicas.

Palavras chave: razões isotópicas de Sr; águas naturais; meteorização

Enquadramento geológico

A região de Boticas está situada na parte noroeste de Portugal, província de Trás-os-Montes, distrito de Vila Real. Em termos geológicos, a região localiza-se na Zona da Galiza Trás-os-Montes (ZGTM) do Maciço Hespérico e faz parte do complexo de mantos parautóctones (CMP). Este domínio é caracterizado pela presença de metassedimentos silúricos revelando claras afinidades paleogeográficas com as rochas que compõem os terrenos autóctones da Zona Centro-Ibérica (Ribeiro, 1998) e abundantes intrusões graníticas de idade varisca.

Como se mostra na Figura 1, a região de Boticas é constituída essencialmente por: (a) uma formação pelito-grauváquica do Complexo Parautóctone, de idade Silúrico Inferior,

formada por xistos negros, ampelitos e liditos com intercalações de metapelitos, metapsamitos e metagrauvaques; (b) diferentes intrusões de granitóides variscos, com carácter sin- tardi- e pós-tectónico relativamente à terceira fase de deformação varisca (D₃) e (c) filões de quartzo, de aplito e de pegmatito (Fig. 1).

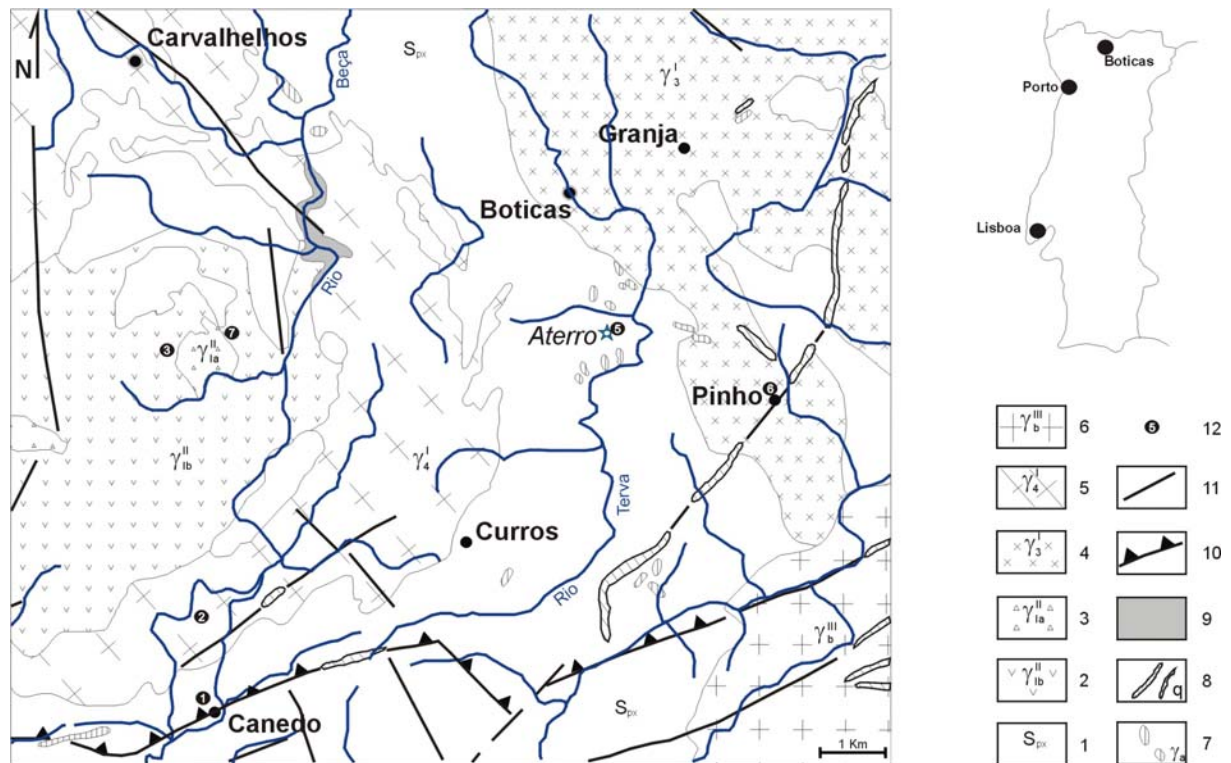


Fig. 1- Carta geológica simplificada da região de Boticas e localização das amostras de rochas recolhidas (Excerto da Carta Geológica de Portugal – folha 2 – escala 1:200 000, Pereira, 2000).

Legenda: 1 - Formação Pelito-grauvácua do Silúrico Inferior; 2 - Granito de grão médio, de tendência porfíroide, essencialmente biotítico, ante a sin-tectónico relativamente a D₃; 3 - Granodiorito biotítico, ante a sin-tectónico relativamente a D₃; 4 - Granito hercínico de grão médio a grosseiro, porfíroide, de duas micas, sin-tectónico relativamente a D₃; 5 - Granito hercínico de grão médio a grosseiro, porfíroide, de duas micas, tardi a pós tectónico relativamente a D₃; 6 - Granito porfíroide de grão grosseiro a médio, essencialmente biotítico, tardi a pós-orogénico; 7 – Aplito; 8 - Filão de quartzo; 9 – Aluvião; 10 – Carreamento; 11 – Falha; 12 - Número de amostra.

As rochas graníticas estudadas incluem-se maioritariamente no grupo dos granitos e leucogranitos peraluminosos sin-tardi-D₃, sendo possível distinguir, nas amostras recolhidas, as seguintes unidades principais: (a) granitos de duas micas, de grão médio, pertencentes ao maciço de Chaves (γ_3^I), os quais mostram evidências de deformação no estado sólido e fracturação intensa, próximo das grandes falhas pós-tectónicas (D₄) e (b) granitos porfíroides, de duas micas do maciço de Barroso, que incluem fácies com granularidades variando entre média-fina (γ_{1b}^{II}) a média-grosseira (γ_4^I) e deformação heterogénea.

O aterro sanitário do Alto Tâmega está implantado na formação pelito-grauvácua do CMP e é drenado por águas que atravessam tanto os metassedimentos silúricos como as rochas graníticas variscas dos maciços de Chaves e Barroso. As amostras de águas superficiais e subterrâneas tratadas neste trabalho foram colhidas no próprio aterro, a montante e a jusante do aterro e, para efeitos de comparação, analisou-se ainda uma amostra das águas mineralizadas de Carvalhelhos.

Petrografia

Os diferentes tipos de rochas graníticas amostradas (γ_{1b}^{II} , γ_3^I , γ_4^I) apresentam texturas hipidiomórficas a xenomórficas granulares e um carácter porfiróide mais ou menos acentuado, dependendo da abundância e dimensão dos megacristais de feldspato potássico. Contêm quartzo ($\approx 30\%$), plagioclase ($\approx 25\%$), feldspato potássico ($\approx 20\%$) e proporções variáveis de biotite e moscovite como constituintes essenciais. A apatite, zircão, opacos e monazite são minerais acessórios comuns em todas as fácies. Embora com carácter esporádico, é de salientar a presença de cristais aciculares de silimanite, incluídos em moscovite, nalgumas litologias (γ_{1b}^{II} , γ_4^I). Nas amostras estudadas, observam-se ainda fenómenos de microclinação dos feldspatos, sericitização da plagioclase e cloritização da biotite como principais efeitos de alteração hidrotermal.

A composição da plagioclase varia entre oligoclase ($An_{11}-An_{21}$) no granito de Barroso (γ_4^I) a albite (An_0-An_{10}) no granito de Chaves (γ_3^I). Os megacristais de feldspato potássico são micropertíticos, apresentando pertites venulares finas de tipo fusiforme e pertites grosseiras de tipo farrapo. Contêm frequentemente inclusões de plagioclase e podem mostrar a macla em xadrez, típica da microclina.

As biotites têm composições mais próximas da anite do que da flogopite e projectam-se no campo das biotites dos granitos alumino-potássicos, no diagrama Al^{VI} vs $Fe/(Fe+Mg)$ (Nachit *et al.*, 1985). Em termos composicionais, as moscovites classificam-se como moscovites primárias segundo o diagrama de Monier *et al.* (1984). No entanto, existem evidências petrográficas apontando para uma origem secundária para parte dos cristais de moscovite.

As duas amostras colhidas na formação pelito-grauváquica do CMP (AT1 e AT5) correspondem ambas a rochas de origem pelítica e são compostas por quartzo + mica branca + biotite + andaluzite. Como fases acessórias ocorrem opacos, apatite, zircão e turmalina. As rochas apresentam textura fanerítica lepidogranoporfioblástica, sendo a foliação dominante conferida pela orientação preferencial de pequenos cristais tabulares de mica branca e biotite. Os porfiroblastos de biotite e andaluzite são contornados pela foliação sugerindo um crescimento pré- a sin-cinemático relativamente à deformação mais penetrativa (S_3). Têm textura poicilítica, observando-se, por vezes, que as inclusões dos porfiroblastos de biotite definem uma xistosidade interna recta (Si), oblíqua ao fabric principal da rocha ($Se \equiv S_3$).

Geoquímica de rocha-total

Os granitos de duas micas, sin-tardi- D_3 , de Chaves e Barroso apresentam fortes semelhanças em termos geoquímicos. São caracterizados por teores elevados de SiO_2 (69-77%), Na_2O (2-6%) e K_2O (3-7%) e baixas concentrações de CaO e MgO (<1%). Os seus índices moleculares $A/(CNK)$ variam entre 1.27-1.52 o que permite incluir estas litologias no grupo dos granitos peraluminosos, de tipo S, para os quais se admite uma origem por anatexia de materiais crustais durante o clímax do metamorfismo regional.

Apesar do reduzido número de amostras analisadas, os dados obtidos durante este estudo são compatíveis com os valores apresentados por Brough (1990) para os mesmos granitóides. No seu conjunto, as amostras definem tendências de variação coerentes, caracterizadas por um decréscimo sistemático de SiO_2 e Na_2O e um aumento de TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Sr , Ba e Zr com o aumento do índice de diferenciação (Fe_2O_3 total). A presença de tendências evolutivas curvilíneas nalguns diagramas de variação suporta o envolvimento de processos de cristalização fraccionada na sua petrogénese como foi proposto por Brough (1990).

Os metassedimentos silúricos recolhidos em Boticas mostram composições químicas comparáveis às obtidas por Brough (1990) em litologias idênticas do CMP e semelhantes às das sequências silúricas dos terrenos autóctones da ZCI (Tabela 1). Apresentam teores altos de K₂O, Rb, Ba e HFSE, empobrecimentos acentuados em Na₂O, CaO e Sr e elevadas razões K₂O/Na₂O, Rb/Sr e Ba/Sr. Estas características permitem classificá-los como rochas quimicamente maduras, resultantes de processos de meteorização prolongados de fontes predominantemente crustais e apontam para um ambiente de deposição de margem continental passiva.

Tabela 1 – Teores em elementos maiores (%) e de elementos traço (ppm) nos metassedimentos Silúricos da região de Boticas e em rochas metapelíticas da mesma idade do parautóctone da ZGTM e do autóctone da ZCI.

	Boticas		Parautóctone da ZGTM	Autóctone da ZCI
	AT 1	AT 5	(Brough, 1990)	(Beetsma, 1995)
SiO ₂	67.17	64.16	52 – 67	56 – 68
TiO ₂	0.86	0.75	0.6 - 1.1	0.6 - 1.1
Al ₂ O ₃	16.33	20.41	14.8 - 25.4	16.0 - 24.5
Fe ₂ O ₃	7.80	6.11	4.7 - 9.6	6.1 - 8.7
MnO	0.04	0.02	0.04 - 0.10	0.04 - 0.08
MgO	1.36	0.87	0.8 - 2.56	1.06 - 1.82
CaO	<0.01	0.01	< 0.11	< 0.12
Na ₂ O	0.28	0.34	0.4 - 2.1	0.24 - 0.79
K ₂ O	2.89	4.14	3.7 - 6.4	4.07 - 6.41
P ₂ O ₅	0.12	0.04	0.1 – 0.4	0.10-0.14
LOI	3.15	3.25		
Total	100.1	100.3		
Rb	156	187	155 – 360	197 – 328
Sr	41	60	32 – 147	39 – 82
Ba	435	676	615 – 1004	715 – 1210
Y	52	43	23 – 36	24 – 84
Zr	248	279	136 – 239	138 – 222
Nb	19	18	13 – 20	15 – 22

Caracterização geoquímica das águas

As águas superficiais e subterrâneas que drenam o aterro sanitário de Boticas projectam-se maioritariamente no campo das águas bicarbonatadas de tendência mista nos diagramas de Schoeller-Berkaloff e Piper enquanto as águas minerais de Carvalhelhos revelam uma composição bicarbonatada sódica (HCO₃>Cl>SO₄ e Na>Ca>Mg) (Tabela 2).

Relativamente às águas gasocarbónicas de Carvalhelhos, as águas de Boticas mostram um empobrecimento acentuado em Na e HCO₃ e um ligeiro enriquecimento em Mg. Uma vez que as águas minerais de Carvalhelhos circulam em ambiente mais profundo (≈ 200m), os altos teores de Na e HCO₃ destas águas são facilmente explicados em termos de uma forte interacção água-rocha, envolvendo processos de hidrólise dos minerais silicatados presentes nas rochas encaixantes (em particular dos feldspatos). O relativo enriquecimento em Mg nas águas de Boticas indicia, por outro lado, uma maior participação das reacções de hidrólise da

biotite e poderá estar relacionada com diferenças no ambiente litológico enquadrante: granítico/metassedimentar no caso do aterro e fundamentalmente granítico nas águas de Carvalhelhos.

Tabela 2 – Composição química das águas minerais de Carvalhelhos e das águas superficiais e subterrâneas do aterro de Boticas.

Tipo de amostra	Local	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	Cl (mg/l)
Águas minerais	Carvalhelhos	50.3	1.37	5.96	0.743	106	8	3
A – águas superficiais	Boticas							
B – águas superficiais	Boticas	3.55	0.87	2.95	1.02	10	1	4
C – águas superficiais	Boticas	3.26	0.937	3.38	1.07	12	1	4
P1 – águas subterrâneas	Boticas	4.46	2.94	5.89	2.01	30	6	3
P2 – águas subterrâneas	Boticas	3.64	1.54	1.45	2.86	15	3	3
P3 – águas subterrâneas	Boticas	5.49	7.16	6.28	2.09	30	3	8
Águas das chuvas*	Chaves	0.24	0.18	0.84	0.07	0.61	2.17	0.86
Águas das chuvas*	Vidago	1.86	0.34	0.12	0.22	Nd	1.25	3.60
Águas das chuvas*	Pedras Salgadas	1.02	0.08	0.32	0.12	Nd	0.71	2.20

* dados de Andrade (2002)

Assinaturas isotópicas de Sr nos granitos, metassedimentos silúricos e águas

As concentrações de Sr e as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas nas águas minerais de Carvalhelhos e nas águas superficiais e subterrâneas de Boticas são apresentadas na Tabela 3. As amostras de águas foram colhidas durante duas campanhas de campo realizadas em 26-01-2004 (1ª campanha) e 19-07-2004 (2ª campanha).

Tabela 3- Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentrações de Sr nas águas minerais de Carvalhelhos e nas águas superficiais e subterrâneas do aterro de Boticas

Tipo de amostra	Local	Prof.	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
			1ª campanha	(ppm)	2ª campanha
Águas minerais*	Carvalhelhos		0,726322 ± 61	0,072	0,726255 ± 58
A – águas superficiais*	Boticas		0,729189 ± 53	0,0042	seca
B – águas superficiais*	Boticas		0,718106 ± 53	0,012	0,722865 ± 56
C – águas superficiais*	Boticas		0,720510 ± 52	0,0092	0,722607 ± 49
P1 – águas subterrâneas*	Boticas	19,5 m	0,722089 ± 53	0,024	0,722654 ± 52
P2 – águas subterrâneas*	Boticas	29,5 m	0,727443 ± 58	0,0078	0,729453 ± 58
P3 – águas subterrâneas*	Boticas	15,5 m	0,732276 ± 59	0,029	0,722941 ± 58
Águas das chuvas**	Chaves		0,710599	0,0010	
Águas das chuvas**	Vidago		0,710804	0,0015	
Águas das chuvas**	Pedras		0,711326	0,0013	

* - dados obtidos neste trabalho; ** - dados de Andrade (2002)

Todas as águas analisadas mostram valores de Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superiores aos obtidos por Andrade (2002) para as águas das chuvas o que sugere uma contribuição significativa de Sr radiogénico a partir da matriz rochosa por onde circulam. No aterro de Boticas, observa-se uma tendência de enriquecimento em ^{87}Sr das águas superficiais para as águas subterrâneas apontando para uma crescente incidência dos processos de interacção água-rocha com o aumento do tempo de residência. As diferenças entre as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas minerais de Carvalhelhos (0.726322-0.726255) e nas águas subterrâneas de Boticas (0.722089-0.732276) reflectem provavelmente a variabilidade geológica do encaixante como

foi referido anteriormente. De referir ainda que as águas superficiais registam os valores mais baixos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na estação chuvosa o que poderá estar relacionado com o aumento de caudal e / ou velocidades de escoamento das águas de escorrência. O efeito de diluição associado à precipitação atmosférica parece ser muito menos marcado nas águas de circulação subterrânea (incluindo as águas de Carvalhelhos).

No sentido de tentar avaliar a influência da litologia na assinatura isotópica de Sr nas águas de Boticas, determinaram-se também as composições isotópicas de amostras dos diferentes tipos de rochas representados na região (Tabela 4). Tanto as rochas graníticas como os metapelitos silúricos apresentam concentrações de Sr e razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superiores aos das águas amostradas indicando que o equilíbrio isotópico global água/rocha não foi atingido. Sabendo que a velocidade de dissolução dos diferentes minerais constituintes das rochas é altamente variável, é de esperar que a composição isotópica de Sr nas águas naturais seja mais controlada pelas razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de cada uma das fases minerais envolvidas no processo de alteração do que pelas da rocha-total.

Segundo Lasaga (1984), as reacções de hidrólise da plagioclase ocorrem a um ritmo mais rápido do que as de outros minerais portadores de Sr (e.g. feldspato potássico e biotite). Assim, nos casos em que os fenómenos de interacção água-plagioclase dominam, as águas tenderão a apresentar valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativamente baixos pois a plagioclase apresenta razões Rb/Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inferiores às do feldspato potássico e da biotite. Por outro lado, as reacções de hidrólise de feldspato potássico e biotite traduzir-se-ão num aumento do valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas (Négrell *et al.*, 2001).

Tabela 4- Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentrações de Sr nas rocha graníticas e nos metassedimentos silúricos da região de Boticas

Referência	Unidade	Tipo litológico	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
AT1	Form. Pelito-grauváquica	Metapelito silúrico	41	0,782684 ± 72
AT5	Form. Pelito-grauváquica	Metapelito silúrico	60	0,760103 ± 52
AT2	Maçiço de Barroso	Granito de duas micas (γ_4^I)	105	0,749238 ± 55
AT3	Maçiço de Barroso	Granito de duas micas (γ_{1b}^{II})	37	0,886953 ± 62
AT7	Maçiço de Barroso	Granito de duas micas (γ_{1b}^{II})	88	0,769720 ± 55
AT6	Maçiço de Chaves	Granito de duas micas (γ_3^I)	74	0,754495 ± 56

Dada a correspondência entre os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas analisadas e os dados referidos na bibliografia para plagioclases de granitóides petrográfica e geoquimicamente semelhantes aos dos maciços de Barroso e de Chaves ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.716873-0.736393$; Brough, 1990), é possível que a dissolução da plagioclase tenha sido o principal mecanismo de interacção água-rocha na região. A ausência generalizada de plagioclase nos metapelitos silúricos sugere ainda que as rochas graníticas aflorantes tenham tido uma influência determinante na composição isotópica das águas.

Bibliografia

- ANDRADE, M. P. L. (2002) – *A geoquímica isotópica e as águas termominerais. Contribuição dos isótopos de 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 carbónicas do N de Portugal.* Tese de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.
- BEETSMA, J. J. (1995) - *The Late Proterozoic/Paleozoic and Hercynian crustal evolution of the Iberian Massif, N Portugal.* Unpublished Ph.D Thesis, Vrije University, Netherlands.
- BROUGH, N. (1990). *Peraluminous Granite in Central Northern Portugal.* Unpublished PhD Thesis, Department of Earth Sciences. Open University. U.K.
- PEREIRA, E. (2000) Carta Geológica de Portugal (Coord) – folha 2 – escala 1:200 000.

- MONIER, G.; MERGOIL-DANIEL & LABERNARDIERE, H. (1984) - Générations sucessives de muscovites et feldspaths potassiques (Massif Central français). *Bull. Mineral*, 107, 55-68.
- LASAGA, A. C. (1984) – Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, 89, 4009-4025.
- NACHIT, H., RAZAFIMAHEFA, N., STUSSI, J. M. & CARRON J. P. (1985). Composition chimique des biotites et typologie magmatique des granitoides. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 301, Série II, 11, 813-818.
- 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 (3-4), 287-308.
- RIBEIRO, M. A. (1998) - *Estudo Litogeoquímico das formações metassedimentares encaixantes de mineralizações em Trás-os-Montes Ocidental. Implicações metalogénicas*. Tese de Doutoramento. Departamento de Geologia – Centro de Geologia. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto.