

Formação do fluido termal e das lamas associadas à pluma de vapor ácido das Caldeiras da Ribeira Grande (S. Miguel, Açores)
Formación de fluido termal y lodos relacionados con la columna de vapor ácido de Calderas de Ribeira Grande (S. Miguel, Azores)

António Mateus¹, M. Rosário Carvalho², João C. Nunes³, José M. Carvalho⁴

¹Geólogo (PhD), Prof. Catedrático, Dep. Geologia e CeGUL, Faculdade Ciências da Universidade Lisboa, Ed.C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal, amateus@fc.ul.pt

²Geóloga (PhD), Prof. Auxiliar, Dep. Geologia e CeGUL, Faculdade Ciências da Universidade Lisboa, Ed.C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal, mdrcarvalho@fc.ul.pt

³Geólogo (PhD), Prof. Auxiliar, Dep. de Geociências da Universidade dos Açores, INOVA, Rua da Mãe de Deus, Ponta Delgada, Açores, Portugal, jcnunes@uac.pt

⁴Geólogo (PhD), Prof. Auxiliar Conv., Dep. Eng. Geotécnica, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal, jmc@tarh.pt

RESUMO

O fluido termal das Caldeiras da Ribeira Grande corresponde a vapor enriquecido em gases de origem hidrotermal/vulcânica, misturado com água pluvial e subterrânea. Os constituintes minerais das lamas são, na sua essência, produtos de hidrólise extrema em condições ácidas e oxidantes. Alterações da composição do fluido e minerais secundários ocorrem como resultado de variações bruscas dos valores de Eh ou pH (devidas à oxidação do H₂S), das condições de escape dos voláteis ou da mistura sub-superficial com águas meteóricas pouco modificadas.

Palavras Chave

Recursos termais, fumarolas, interação água-rocha, Ilha de S. Miguel

RESUMEN

El fluido termal de Caldeiras da Ribeira Grande corresponde a vapor enriquecido de gas con origen hidrotermal/volcánica, mezclado con agua de lluvia y aguas subterráneas. Los componentes minerales de los lodos son, en esencia, los productos de extrema hidrólisis ácida en condiciones oxidantes. Los cambios en la composición de los fluidos y minerales secundarios se producen como consecuencia de los rápidos cambios en los valores de Eh o pH (debido a la oxidación de H₂S) en el sistema, de las condiciones de liberación de los volátiles o mezcla sub-superficial con agua meteórica poco alterada.

Palabras Clave

Recursos termales, fumarolas, interacción agua-roca, Isla de S. Miguel

INTRODUÇÃO

O Pólo Termal das Caldeiras da Ribeira Grande (CRG) associa-se ao campo fumarólico com o mesmo nome, conhecido desde o povoamento da ilha, alimentado pelo sistema hidrotermal de alta entalpia que se desenvolve no flanco norte do Vulcão do Fogo, (Ilha de S. Miguel; fig.1); Este sistema hidrotermal localiza-se a 700-800 m de profundidade (Forjaz, 1994), correspondendo a um aquífero estratificado em ebulição (água em profundidade, água+vapor na zona intermédia, vapor na zona superior); a temperatura medida no reservatório varia entre 220 e 250°C (valor da mistura água+vapor) e a separação da fase vapor ocorre a cerca de 800 m de profundidade (Carvalho, 1999; Carvalho *et al.*, 2006). Para além das manifestações termais CRG, são conhecidas várias outras nascentes e emanações gasosas, cujas principais emergências se localizam na Caldeira Velha, Pico Vermelho, Ladeira da Velha e Lombadas.

O campo fumarólico CRG tem sido objecto de estudo no âmbito da monitorização sismo-vulcânica (Ferreira, 1994), prospecção geotérmica (Truesdell *et al.*, 1984 *in* Silva *et al.*, 1985) e

outros trabalhos de investigação (e.g. Ferreira, 1994, Capaccioni *et al.*, 1993 dados não publicados, Carvalho, 1999, Cruz & França, 2006, Freire, 2006); todos os autores defendem que as fumarolas aqui observadas resultam da ascensão de vapor hidrotermal e gases de origem vulcânica. Em CRG, parte substancial do fluido termal é retido num tanque, misturando-se com água pluvial e água fria de uma nascente captada a montante pela Câmara Municipal da Ribeira Grande (CMRG). O fluido resultante desta mistura tem abastecido um estabelecimento termal antigo ali localizado; os depósitos de natureza argilosa acumulados no tanque têm sido esporadicamente utilizados como pelóides.



Figura 1. Localização das Caldeiras da Ribeira Grande, no Vulcão do Fogo, Ilha de S. Miguel; representação da área geotérmica da Ribeira Grande – Lagoa do fogo que delimita o sistema hidrotermal de alta entalpia no flanco norte do vulcão (base geológica de Nunes, 2004).

O presente estudo, concorrendo para a caracterização do recurso geotérmico CRG, procura contribuir para a tomada de decisão sobre a viabilização da: (i) exploração do potencial geotérmico associado ao campo fumarólico CRG para utilização no balneário ali existente; e (ii) produção de lamas termais, de modo a assegurar o seu uso como pelóides. Neste âmbito realizaram-se amostragens de fluido termal, águas de nascente, lamas, precipitados hidrotermais (crostas) e rochas entre Abril e Outubro de 2008. O fluido termal foi colhido em vários locais no interior do tanque, bem como na fumarola activa adjacente, tendo sido objecto de análise química e isotópica. As rochas, precipitados hidrotermais e sedimentos, também colhidas em vários locais (e profundidades, no caso dos sedimentos), foram sujeitas a análise petrográfica/mineralógica e química. Os processos hidrogeoquímicos, caracterizados com base nos dados obtidos, foram subsequentemente modelados com o intuito de identificar as condições ambientais favoráveis à formação de lamas com possível utilização em peloterapia.

CARACTERIZAÇÃO DO PÓLO TERMAL

O campo fumarólico CRG apresenta diversos pontos emissores de vapor, alguns com actividade episódica. As emergências contínuas e de maior importância localizam-se no seio do tanque (construído com o objectivo de reter fluidos e lamas quentes) e a NE desta infraestrutura (fig. 2A). Neste último caso, a actividade termal conduz à formação de uma pequena *boiling mud-pool* continuamente alimentada por um ponto de descarga com caudal líquido substancial localizado na extremidade NE (fig. 2A); ao redor da saída principal de fluido, as emanações tornam-se menos húmidas (tornando-se tipo *steaming ground*), muitas delas migrando de posição com o tempo, conforme registado pelas crostas/precipitados superficiais (e.g. local LC4) e depósitos de sedimentos argilosos (no local LC2, os sedimentos argilosos atingem cerca de 1 m de espessura).

No interior do tanque, as emissões gasosas misturam-se com: (i) águas pluviais e de escorrência superficial e/ou pouco profunda; (ii) água fria da Nascente das Caldeiras para ali canalizada (descarga a SE); e (iii) fluidos quentes (escorrência a NE, com origem na fumarola não delimitada); na extremidade oposta à das águas frias, processa-se a alimentação dos balneários termais (fig. 2A). O volume de fluido retido nesta infraestrutura, assim como o

número e distribuição de exurgências gasosas, para além da distribuição dos sedimentos acumulados, registam variações temporais significativas (fig. 2B). Os sedimentos apresentam menor espessura quanto mais perto da alimentação de água fria (para S), tornando-se escassos a cerca de 2 m do depósito emerso com coberto vegetal (neste local abunda rocha piroclástica desagregada); a acumulação dos sedimentos de granularidade fina processa-se preferencialmente nos bordos W e N do tanque, provavelmente em consequência da hidrodinâmica gerada pela(s) ascensão(ões) gasosa(s) principal(ais). Estas últimas distribuem-se preferencialmente segundo a direcção ENE-WSW, formando também alinhamentos secundários de onde se destacam os de rumo N-S; emanações gasosas de menor importância desenvolvem alinhamentos de direcção NW-SE e NNE-SSW. Acresce referir a existência de conexão hidráulica (através de manilhas em betão) entre a zona da fumarola activa exterior (a NE), o tanque e antiga captação em forma de poço (Poço das Caldeiras, a WSW, em cujas paredes é possível observar emanações de vapor).

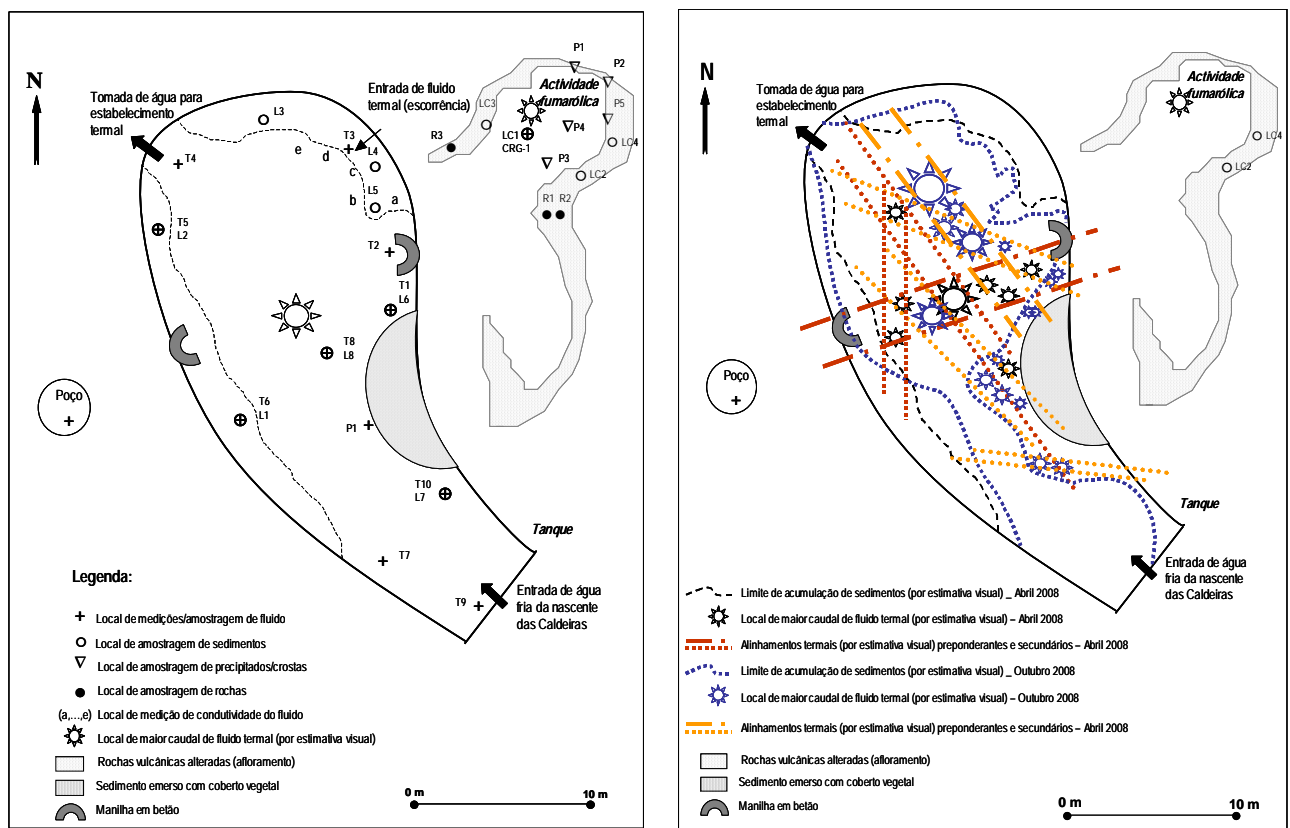


Figura 2. (A) Representação esquemática do tanque e zona da fumarola, com a localização dos pontos de medições de parâmetros de campo e de amostragem de fluidos, sedimentos, crostas/precipitados e rochas; (B) Representação esquemática do tanque com indicação dos limites de acumulação de sedimentos e localização das principais emergências gasosas observadas em Abril e Outubro de 2008. Assinalam-se, igualmente, os alinhamentos termais preponderantes e secundários identificados em ambas as ocasiões (Carvalho & Mateus, 2008).

CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS

A caracterização dos fluidos termais emergentes em CRG teve como base a amostragem no interior do tanque e na fumarola principal conforme assinalado na fig.2(A). Na fumarola mediram-se os parâmetros temperatura, pH, Eh e condutividade do fluido termal e procedeu-se à sua amostragem (CRG-2) no local com maior caudal líquido. No tanque, as estações numeradas foram usadas para: (i) medição dos valores de temperatura (T), pH e condutividade

(T1 a T10); e (ii) colheita de fluido (T2, T3, T4 e T9) para determinação de T, pH, potencial redox (Eh), condutividade, H₂S total dissolvido e análises químicas laboratoriais. Amostraram-se ainda águas exteriores a CRG, nomeadamente a nascente de água fria (CRG-1) captada pela CMRG. Foram igualmente medidos os caudais de alimentação do tanque, quer de água fria (a S na fig. 2), quer do que resulta da escorrência de fluido superficial da fumarola activa (entrada a NE na fig. 2). Em função da variabilidade obtida para os valores de T, pH, Eh e condutividade eléctrica, assim como das características dos vários pontos de medição, seleccionaram-se 5 locais (T2, T3, T4, T9, CRG-2) para controlo mensal de todos estes parâmetros; técnicos do INOVA realizaram as medições de controlo mensal ente Maio e Setembro e o fluido recolhido foi sujeito a análise laboratorial para determinação das espécies dissolvidas.

O fluido termal da fumarola é ácido, com pH normalmente inferior a 3, e mineralização muito variável, apresentando condutividade eléctrica (à temperatura de emergência) entre 185 e 8300 µS/cm, como resultado da mistura com água de precipitação e subterrânea e dos distintos graus de hidrólise ácida das rochas hospedeiras e lamas mais superficiais. As concentrações em Na, K, Ca, e Mg (41 mg/L, 24,1 mg/L, 22,2 mg/L e 6,1 mg/L, em Abril de 2008) são ligeiramente superiores aos valores obtidos para a água de nascente das Caldeiras (20 mg/L, 7,6 mg/L, 2,6 mg/L e 2 mg/L, em Abril de 2008), dando indicação de fraca remobilização destes elementos. As concentrações em cloreto (23 mg/L) posicionam-se pouco acima dos conteúdos característicos de uma água pluvial ou de nascente (19 mg/L *in Carvalho*, 1999). Os valores de H₂S determinados *in situ* são baixos (≈ 1 mg/L, em Abril de 2008) como resultado da oxidação de quase todo o H₂S(g) dissolvido (H₂S⁰, HS⁻ S²⁻); esta reacção de oxidação explica a elevada concentração em sulfato admitida pelo fluido em causa, variando entre 1 e 2 g/L.

O aumento da mineralização do fluido covaria com as concentrações em Fe e SiO₂, atingindo valores de 21,3 mg/L e 497 mg/L, respectivamente. Atendendo aos baixos conteúdos em elementos alcalinos e alcalino-terrosos, a dissolução da sílica é condicionada pela acidez do fluido, não se relacionando directamente com a temperatura do mesmo em profundidade. O As, Hg e Pb, considerados tóxicos, apresentam concentrações máximas de 7,57 µg/L, 0,8 µg/L e 10,9 µg/L, respectivamente. Os metais solúveis em condições ácidas oxidantes (e.g. Zn, Ti, Mn, Rb, Y, Ce e Nd) ocorrem em concentrações superiores a 100 µg/L. Em Abril de 2008, o fluido termal amostrado na fumarola principal era o mais quente (≈70°C), mais ácido (pH ≈ 2) e mais mineralizado (condutividade superior a 2 mS/cm), como resultado de maior caudal de vapor e forte hidrólise dos constituintes minerais das rochas encaixantes. Em Outubro de 2008, e não obstante a zona fumarólica continuar a registar os valores mais extremos para os diversos parâmetros medidos *in situ*, identificaram-se algumas alterações dignas de nota. Estas sugerem a possibilidade de existir em profundidade diferenças de permeabilidade que deverão concorrer para uma drenagem heterogénea (no tempo e no espaço) do fluido termal (gás em particular), propiciando o estabelecimento de razões fluido/rocha muito diversas e, conseqüentemente, discrepâncias na progressão das reacções químicas que irão condicionar as características físico-químicas do fluido amostrado à superfície. Acresce o facto de a presença de água subterrânea diluir o vapor hidrotermal e gases ascendentes, reduzindo a intensidade das emissões à superfície.

Em Abril de 2008, a temperatura do fluido no interior do tanque variou entre 38,5 e 45,9 °C e a condutividade eléctrica entre 680 e 1337 µS/cm, correspondendo os valores mínimos à amostra junto à entrada de água fria da nascente e os máximos à entrada de fluido termal da fumarola. Por sua vez, os valores de pH são mais altos junto à entrada de água fria (2,62) e mais baixos (2,30) junto à entrada do fluido termal, como seria de esperar tendo em consideração o grau de acidez da água de nascente e do condensado da fumarola. Em termos gerais, e mesmo considerando a amplitude de variação média de concentração para os elementos analisados, verifica-se que a composição química do fluido termal acumulado no tanque segue padrão equivalente à da exurgência fumarólica (fig. 3). Esta afinidade composicional, denotando uma origem comum, torna lícita a comparação directa entre os dois tipos de fluido, permitindo interpretar as discrepâncias sistemáticas de concentração elementar

como resultado da diluição (heterogénea no tempo) por mistura do fluido termal retido no tanque com águas da nascente das Caldeiras e de origem pluvial. O fluido de escorrência da fumarola é muito mineralizado em resultado da lixiviação ácida exercida pelo próprio fluido da fumarola dos sedimentos/rochas que a rodeiam. As concentrações elementares manifestadas pelo fluido retido no tanque são sempre inferiores às registadas para a exurgência fumarólica, destacando-se as acentuadas variações nos conteúdos em Zn, Mn, Ta e In, assim como em alguns dos elementos pesados dos Grupo das Terras Raras (fig. 3).

A análise da fase gasosa presente no fluido termal de CRG (Ferreira, 1994, Capasso *et al.*, 2009, trabalho não publicado) indica que mais de 98% dos gases não condensáveis correspondem a CO₂(g); os restantes voláteis (H₂S, H₂, N₂ e CH₄) ocorrem em concentrações menores. A razão δ¹³C apresentada pelo C dissolvido cifra-se em -6,66‰, valor que sugere mistura de fontes mantélica (entre -3 e -4‰) e orgânica (-20‰), ou apenas C de origem mantélica sujeito a fraccionação durante a dissolução/condensação do vapor hidrotermal. O δ³⁴S dos sulfatos (-1,3 ‰) coloca em evidência a oxidação de H₂S(g) como a principal origem para os sulfatos dissolvidos.

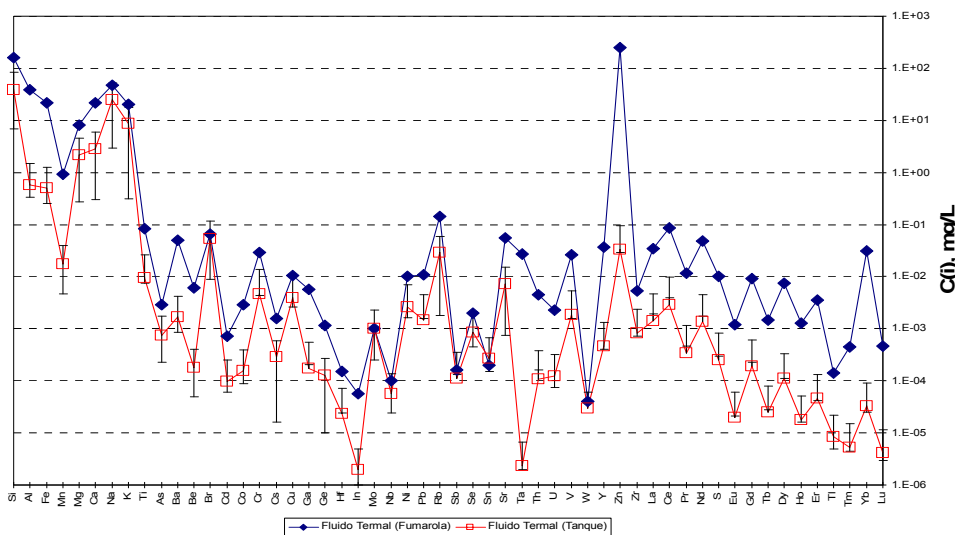


Figura 3. Variações dos valores médios de concentração elementar admitida pelos fluidos termais ácidos colhidos na exurgência fumarólica e tanque das CRG. A amplitude de variação indicada para o fluido retido no tanque corresponde a metade da diferença entre os valores máximo e mínimo admitidos por cada elemento nos vários pontos de amostragem (Carvalho & Mateus, 2008).

A água da nascente das Caldeiras é fria, pouco mineralizada (condutividade eléctrica de 150-164,8 µS/cm), de *facies* bicarbonatada-cloretada sódica, contendo 57 mg/L de SiO₂ dissolvida. O CO₂ dissolvido é de apenas 25 mg/L, correspondendo a CO₂ de origem atmosférica e orgânica (solo) e o pH ligeiramente ácido (5,77-6,34). Trata-se de uma água típica de circulação em rocha traquítica; atendendo aos valores de concentração em SiO₂, Br (49 µg/L), Rb (27,5 µg/L) e Sr (8,54 µg/L), a circulação da água deve ser, prioritariamente, efectuada através de piroclastos traquíticos (pedra-pomes).

CARACTERIZAÇÃO DAS ROCHAS ENCAIXANTES E SEDIMENTOS

A ascensão do fluido termal associado ao pólo CRG induz alteração nas rochas hospedeiras do sistema hidrotermal, dando origem a depósitos de natureza argilosa, com espessura muito variável, no interior do tanque e zona fumarólica adjacente. A análise petrográfica e litogeoquímica das formações rochosas hospedeiras do sistema geotérmico superficial (formação traquítica) incidiu sobre amostras recolhidas nos locais assinalados na fig. 2A. Adicionalmente colheram-se exemplares no leito da ribeira a N do campo fumarólico que

permitiram caracterizar os traquitos isentos de modificações texturais e mineralógicas imputáveis a processos de alteração hidrotermal, podendo, por isso, ser tomados como referência (padrão) em cálculos de balanços de massa relacionados com a actividade fumarólica.

Os traquitos não alterados apresentam (micro-)fenocristais de feldspato (sanidina e/ou anortoclase, frequentemente maclados) que se distribuem aleatoriamente no seio de uma matriz finamente granular predominante constituída por feldspato onde também ocorrem como fases acessórias (se bem que escassas) grãos subeuédricos de piroxena (augite), anfíbola (horneblenda), magnetite, apatite e zircão; localmente, em torno de alguns poros intersticiais de maior dimensão, regista-se a presença de agregados siliciosos (tridimite ± opala?). Em CRG, o essencial da alteração hidrotermal experimentada pelas rochas traquíticas decorre da hidrólise dos feldspatos potássicos e plagioclases sódicas que, em condições ácidas prolongadas, conduz à formação de caulinite (ou outro filossilicato de composição equivalente), ainda que seja possível considerar a possibilidade de, transientemente, se formar ilite. Em termos químicos, isto significa converter os tectossilicatos de composição ideal KAlSi_3O_8 e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ em alumino-silicatos do tipo $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, com o conseqüente consumo de H_2O e libertação para a fase aquosa de K^+ e Na^+ . Existindo SO_4^{2-} no sistema (e.g. via oxidação do H_2S , como discutido anteriormente), parte ou a totalidade deste K^+ pode ser fixado na forma de alunite $[\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, desde que seja possível garantir disponibilidade de Al, o que pode acontecer por reacção da caulinite previamente formada com H_2SO_4 , daqui resultando $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ e H_2O . Poder-se-á ir um pouco mais longe pois a alteração concomitante dos restantes minerais primários colocará, inevitavelmente, em solução outros metais, tais como o Fe, Mn, Mg, Ca, etc.. Em ambiente oxidante compatível com a formação de alunite, o ferro estará predominantemente sobre a forma de Fe^{3+} e, em parte, poderá substituir o Al naquele sulfato ou, caso o potencial redox seja favorável, integrar fases próprias como, por exemplo, a ferrihidrite ou goethite. Algo de semelhante poderá acontecer com o Mg, Mn e Ca, embora as fases minerais que os podem fixar sejam distintas, predominando as esmectites nos dois primeiros, hidróxidos no segundo e sulfatos ou carbonatos hidratados no terceiro.

As fases minerais constituintes dos sedimentos acumulados no tanque pertencem, na sua essência, aos grupos dos feldspatos, filossilicatos e sulfatos; acessoriamente, regista-se a presença de zeólitos, enxofre, arsenetos/arsenatos, para além de escassos fosfatos, halogenetos e (hidr)óxidos. A matéria orgânica ou produtos seus derivados, bem como componentes ricos em espécies azóticas, resultantes de poluição antropogénica, ocorrem ocasionalmente. Os resultados obtidos, conjugados com as observações realizadas durante a amostragem, permitem concluir que:

1. a mineralogia dos sedimentos é fortemente influenciada pela hidrólise extrema em condições ácidas e oxidantes dos feldspatos constituintes das rochas vulcânicas hospedeiras do sistema geotérmico; nos locais onde a acumulação dos sedimentos é maior, a sanidina (K, desordenada) e anortoclase (desordenada) representarão detritos arrastados pelo fluido termal; nos locais onde o sedimento acumulado é reduzido, os feldspatos e quartzo deverão ter origem local, testemunhando a “arenização” dos encostos rochosos das descargas superficiais de fluido;
2. a caulinite é o filossilicato predominante, associando-se, geralmente, à alunite (e outros sulfatos de Al); daqui se infere a manutenção de condições adequadas à lixiviação intensa das rochas vulcânicas encaixantes, bem como a importância das espécies de enxofre na caracterização da evolução da componente superficial do sistema geotérmico (i.e. aquela que alimenta as fumarolas e *mudpools*); neste contexto, a ocorrência acessória de moscovite, ilite e de interestratificados de clorite / vermiculite / montmorilonite, deixa antever a possibilidade do fluido termal ter uma contribuição relativamente profunda, transcrita pelo transporte (em suspensão) de partículas de filossilicatos (e, talvez, de zeólitos) originados em processos de alteração hidrotermal das rochas vulcânicas sob maior temperatura; a

origem da anidrite e hematite pode ser, neste âmbito, interpretada da mesma forma, denunciando a existência de uma frente redox no sistema geotérmico em profundidade;

3. as fases de sílica de baixa temperatura não são importantes, pelo que ou o fluido se encontra enriquecido em $\text{SiO}_2(\text{aq})$, ou estas representarão uma das principais componentes dos encostos rochosos não aflorantes das descargas de fluido;
4. os arsenatos identificados com maior frequência (clinoclase e grupo da roselite) traduzem a presença de um fluido relativamente rico em metais; acresce ainda a presença de fosfatos de Pb, cloretos de Cu, fases de Sb e de Hg e de alguns fluoretos; estes dados sugerem fortemente a presença de um sistema epitermal subjacente à alimentação das fumarolas e *mudpools*.

Os constituintes fundamentais dos sedimentos colhidos na zona fumarólica não diferem significativamente dos que compõem os sedimentos acumulados no tanque, sugerindo uma filiação semelhante. Acresce mencionar a maior importância relativa da jarosite e a menor variabilidade mineralógica admitida por alguns grupos composicionais.

Os precipitados presentes junto à fumarola principal, para além das fases minerais herdadas das rochas vulcânicas hospedeiras do sistema geotérmico (feldspatos e, eventualmente, alguns dos zeólitos), são predominantemente constituídos por sulfatos de ferro férrico ou de alumínio; localmente o sulfato hidratado de cálcio pode dominar (a cor verde denunciando a presença de microorganismos, designadamente microalgas). Estranha-se a ausência de enxofre nativo, mas importa salientar que a identificação desta fase por DRX é difícil na presença das espécies mencionadas até ao momento, mercê da sobreposição de picos. Note-se que os filossilicatos identificados [polimorfos de composição geral $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] denunciam também a progressão de processos de hidrólise extrema dos feldspatos alcalinos, tal como referido para os sedimentos; deste modo, o reconhecimento sistemático de sanidina e anortoclase nas crostas deverá reflectir a presença de grãos (fragmentados) relíquia que, possivelmente, serviram como centros agregadores de partículas finas e/ou coloides transportados pelo fluido termal, ou como de centros de nucleação dos precipitados neoformados subsequentemente.

INTERACÇÃO FLUIDO/ROCHA

Em termos sintéticos, a análise do balanço de massa entre o fluido da fumarola e os sedimentos adjacentes (fig. 4A) revela que, com excepção notória do Zn, todos os restantes elementos se deslocam para a direita da isócona, traduzindo enriquecimentos em diferentes ordens de grandeza (maioritariamente entre 5000 a 10000 vezes mais). O balanço de massa entre o fluido e sedimentos retidos no tanque (fig. 4B) coloca em evidência factores de enriquecimento para os últimos entre 10000 e 70000, o que se interpreta como devido aos efeitos conjugados da diluição a que o fluido está sujeito e da decantação da carga sólida em suspensão (mormente nos locais sujeitos a menor turbulência desencadeada pela saída do fluido termal ou entrada da água de nascente).

A simulação de reacções de interacção água-rocha (dissolução e precipitação termodinâmica de fases sólidas) foi utilizada na avaliação das composições iniciais e finais do fluido termal e processos de alteração associados; utilizaram-se, complementarmente, os programas automáticos WATCH (Arnórsson & Bjarnason, 1994) e PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Com o primeiro simulou-se a composição inicial de um vapor hidrotermal ácido (rico em gases magmáticos), produzido desde 270°C (temperatura geotermométrica Na/K do reservatório, Carvalho, 1999) até 100°C (pressão atmosférica de 1bar). Os cálculos foram realizados assumindo que o aquífero geotérmico em profundidade se encontra em ebulição e que a composição dos fluidos (água + vapor) é representada pela composição do fluido captado num furo geotérmico (CL5, amostra e análises disponibilizados pelo projecto INTERGEOFOGOS, POCTI/1999/CTA/35614).

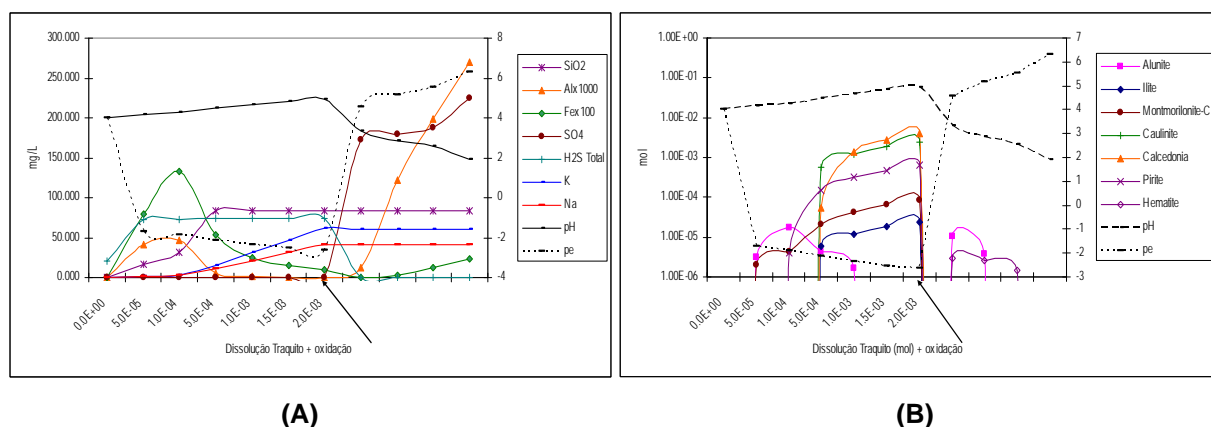


Figura 5. (A) Variação das concentração em espécies dissolvidas no fluido termal ao longo da reacção de dissolução de rocha traquítica e precipitação de neofases minerais, seguida de oxidação e variação do pH e pE da solução durante as reacções sequenciais; (B) fases sólidas neoformadas ao longo das reacções indicadas em (A), (Carvalho & Mateus, 2008).

CONCLUSÕES

O fluido termal emergente na zona fumarólica é vapor enriquecido em gases de origem hidrotermal/vulcânica, misturado com água de precipitação superficial e/ou pouco profunda. A localização das emergências permite inferir que a ascensão do fluido se faz através de fracturas de orientação predominante ENE-WSW e NW-SE.

O fluido termal da fumarola é ácido devido à forte oxidação de H_2S vulcânico presente na fase vapor. A temperatura e mineralização deste fluido variam como resultado da sua mistura com água pluvial e subterrânea, sendo também influenciados por distintos graus de hidrólise ácida das rochas hospedeiras e lamas mais superficiais. A composição do fluido acumulado no tanque segue um padrão equivalente ao da fumarola, sendo as discrepâncias resultado essencialmente da diluição por mistura com as águas da nascente.

A alteração induzida pelo fluido nas rochas hospedeiras do sistema hidrotermal dá origem a depósitos de natureza argilosa, com espessura muito variável. A mineralogia dos depósitos é fortemente influenciada pela hidrólise extrema em condições ácidas e oxidantes dos feldspatos constituintes das rochas traquíticas; as fases minerais constituintes pertencem, na sua essência, aos grupos dos feldspatos, flossilicatos e sulfatos; acessoriamente, regista-se a presença de zeólitos, enxofre, arsenetos/arsenatos, para além de escassos fosfatos, halogenetos e (hidr)óxidos. A caulinite é o flossilicato predominante, associando-se geralmente à alunite (e outros sulfatos de Al).

Os balanços de massa fluido/sedimentos mostram que a interacção fluido/rocha (f/r) é, na sua essência, dominada pelo meio rochoso ($f/r < 1$), contribuindo para modificações apreciáveis da composição do fluido.

A modelação numérica de reacções de dissolução/precipitação revela-se compatível com os resultados petrográficos e analíticos, mostrando que o processo de alteração conduz à formação de caulinite e, transientemente, de ilite; existindo SO_4^{2-} no sistema (e.g. via oxidação do H_2S), o K é preferencialmente incorporado na alunite. A alteração concomitante dos restantes minerais primários colocará em solução outros metais (e.g. Fe, Mn, Mg, Ca); no ambiente de alteração referido, o Fe^{3+} poderá substituir o Al na alunite (componente jarosítica) ou formar fases próprias como a ferri-hidrite ou goethite.

Mudanças substanciais são esperadas no quimismo dos fluidos e nas fases minerais formadas, especialmente se durante a circulação ocorrerem variações bruscas de Eh ou pH para além do decréscimo gradual de temperatura (pressupondo P constante). Naturalmente, diferentes fases

minerais desenvolver-se-ão, seguindo um ou mais percursos de reacção possíveis, dependendo, por exemplo: (i) das taxas de oxidação dos vapores de H₂S; (ii) das condições de escape de componentes voláteis; ou (iii) da mistura sub-superficial com águas meteóricas pouco modificadas. Como consequência de toda esta dinâmica, o quimismo do fluido termal irrompendo na fumarola será necessariamente distinto do apresentado pelo seu “precursor” em diferentes estádios evolutivos; ou seja, apresentar-se-á enriquecido nos constituintes que não foram incorporados na estrutura das fases neoformadas (minerais, coloidais, etc.), presentemente acumuladas nos sedimentos.

AGRADECIMENTOS

São devidos agradecimentos INOVA – Instituto de Inovação Tecnológica dos Açores, através do contrato com a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no âmbito do Projecto “Valorização de Águas Termais dos Açores”, financiado pelo Programa EU-PRODESA e o Governo Regional dos Açores (Secretaria Regional da Economia). Ao Projecto INOGAZ (PTDC/CTE-GIN/68851/2006) pela cedência dos dados isotópicos de δ²H e δ¹⁸O.

REFERÊNCIAS

- Arnórsson, S. & Bjarnason, J.O. 1994. *WATCH. Vrs 2.1*. Icelandic Water Chemistry Group, Iceland, 7 pp.
- Carvalho, M.R. 1999. *Hidrogeologia do Maciço Vulcânico de Água de Pau/Fogo (S. Miguel – Açores)*. Universidade de Lisboa, Lisboa, 445 pp. (Tese de doutoramento)
- Carvalho, M.R. & Mateus, A. 2008. Caracterização dos recursos geotérmicos existentes no pólo das Caldeiras da Ribeira Grande, Relatório INOVA, 121 pp.
- Carvalho, M.R., Forjaz, V.H., Almeida, C. 2006. Chemical Composition of Deep Hydrothermal Fluids in the Ribeira Grande Geothermal Field (São Miguel, Azores). Special Issue "Volcanic Geology of the Azores Islands", of *Jour. Volcanol. Geothermal Research*, 56: 116-134.
- Cruz, J.V. & França, Z. 2006. Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal). *Jour. Volcanol. Geothermal Researc.*, 151: 382-398.
- Ferreira, T. 1994. *Contribuição para o estudo das emanações gasosas associadas a processos de vulcanismo no arquipélago dos Açores*. Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica. Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 183 pp.
- Forjaz, V.H., 1994. *Geologia económica e aplicada da ilha de S. Miguel (Açores): recursos vulcanogeotérmicos*. Universidade Açores, Ponta Delgada, 599 pp. (Tese de doutoramento).
- Freire, P. 2006. *Águas minerais da Ilha de S. Miguel (Açores): caracterização hidrogeológica e implicações para a monitorização vulcanológica*. Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 272 pp. (Tese de Mestrado).
- Nunes, J.C. 2004. *Geologia*. In: FORJAZ, V.H. – *Atlas Básico dos Açores*. Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores (Ed). Ponta Delgada: 60-62.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. 1999. *User's guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations Report 99-4259. US. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Silva, A.M.R., Duffield, W.A. & Muffler, P. 1985. Geothermal Studies of Agua de Pau Volcano, São Miguel, Azores. *Transactions*, 9, 395-399.