

# Nova abordagem na caracterização do aquífero costeiro de Sines (S Portugal) recorrendo a técnicas isotópicas ambientais

## New approach in the characterization of Sines coastal aquifer (S Portugal) using environmental isotope techniques

GALEGO FERNANDES, P<sup>1</sup>.; CARREIRA, P.<sup>1</sup> E SILVA M.O.<sup>2</sup>

### Abstract

The Sines sedimentary basin is limited at E by the South Portuguese Zone palaeozoic terrains and at W by the Atlantic Ocean. Shows a huge geologic variability, with formations from the Triassic until the Quaternary and a N-S orientation.

The aquifer with higher regional importance is the Jurassic carbonated system. This is confined or semi-confined by the Miocenic and Plio-quaternary levels, being the thickness of these cover materials variable. The subterranean flow is from E to W towards the Atlantic Ocean.

The medium isotopic contents in 2H and 18O in the Plio-Miocene Aquifer are -26.8 ‰ and -4.54 ‰ respectively; in the Jurassic aquifer the waters are enriched in the heavier isotopes, in about 1.8 ‰ in 2H and 0.2 ‰ in 18O. This pattern seems to indicate that the recharge in this system had occurred under different climatic conditions. However, analysing the behaviour of the heavier isotopic species and considering a flow from E to W, it is noticed an absence of a well defined pattern, being only present a small depletion towards the coastline (older waters).

It is visible in both aquifers the presence of relatively modern waters, with tritium contents higher than 1.3 TU and 14C (pmc) above 40 pmc.

Evaluating the existent relation between the 14C content and the HCO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations, we could estimate that the majority of the modern carbon present in these waters results from the roots plants respiration, since the existent correlation between 14C and CO<sub>2</sub> is significantly more important than the correlations between this radioisotope and nitrates or even between 14C and HCO<sub>3</sub>.

**Key words:** Groundwater dating, stable environmental isotopes, sedimentary basin, S-Portugal

(1) Instituto Tecnológico e Nuclear, Dep. Química, Grupo Química Analítica e Ambiente, Estrada Nacional n°10, 2686-953 Sacavém, Portugal, email: paulagf@itn.pt

(2) Faculdade de Ciências da Universidade Lisboa, Dep. Geologia, Ed. C6, 3° Piso, Campo Grande, Lisboa, Portugal

## INTRODUÇÃO

No Alentejo a utilização de águas subterrâneas assumiu importância desde tempos históricos, imposta pelas condições climáticas (precipitação média anual das mais baixas do território português e os anos de seca muito frequentes), consistindo inicialmente no aproveitamento da água em nascentes e em captações rudimentares de níveis freáticos superficiais, que evoluíram para galerias e poços. Esta utilização foi crescendo e em 1990, cerca de 295 000 habitantes (54% da população residente) eram servidos por sistemas de abastecimento público baseados exclusivamente em águas subterrâneas, destacando-se 21 aglomerados urbanos com mais de 5000 habitantes e a maioria das comunidades rurais. Na região de Santiago do Cacém e Sines (Fig. 1) a água subterrânea dos sistemas aquíferos representa a principal fonte de abastecimento da população, da actividade agro-pecuária e da actividade industrial. Dada a importância do ponto de vista hidrogeológico dos sistemas analisados, este trabalho teve como principal objectivo a utilização da composição química e isotópica destas águas subterrâneas na caracterização das unidades aquíferas, tendo sempre como perspectiva a identificação de possíveis misturas com águas provenientes de unidades aquíferas diferentes, ou com os cursos de água relevantes na região. Procurou-se, ainda, investigar a origem dos mecanismos de mineralização das águas (dissolução de sais e/ou intrusão marinha actual/antiga).

Através da aplicação de técnicas isotópicas, nomeadamente o uso das razões  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e dos teores em  $^3\text{H}$  e em  $^{14}\text{C}$  das águas subterrâneas, tentou elaborar-se um modelo conceptual de circulação do sistema aquífero de Sines, conjugando a evolução da composição isotópica dos aquíferos e o comportamento dinâmico dos sistemas, quer no espaço, quer no tempo. Através do enquadramento paleoclimático da região na Península Ibérica e no Globo, tentou-se identificar qual a resposta dos sistemas aquíferos às grandes variações climáticas globais (épocas glaciares).

## ÁREA ESTUDADA

### Enquadramento geológico e hidrogeológico

A Bacia de Sines encontra-se limitada a E pelos terrenos paleozóicos da Zona Sul Portuguesa e a W pelo Oceano Atlântico. Do ponto de vista geológico, esta região apresenta uma variabilidade acentuada (Fig. 2), com formações desde o Triásico até ao Quaternário, que afloram ao longo de faixas com orientação geral aproximadamente N-S, decrescendo de idade para ocidente.

As formações paleozóicas que constituem o substrato da Bacia de Sines enquadram-se na Zona Sul Portuguesa estendendo-se desde o período Devónico até ao Carbónico, correspondendo à Formação Filito-Quartzítica, ao Complexo Vulcano-Sedimentar, à Formação de Mértola e à Formação de Mira.

O Mesozóico aflora ao longo de uma faixa alongada NNW-SSE de aproximadamente 20 km, com as formações mais antigas a Leste, em virtude de a bacia sedimentar ser composta por uma série monoclinal, basculada para Oeste, composta essencialmente por arenitos de Silves – Triásico Superior (T), complexo pelítico-carbonatado evaporítico de Silves – Hetangiano ( $J_{Hg}$ ), calcários folhetados - Hetangiano ( $J_{Hq}$ ), complexo vulcano-sedimentar – Sinemuriano ( $J_{CVS}$ ), dolomitos, margas dolomíticas e calcários de Fateota – Liásico ( $J_{Ls}$ ), formação Rodeado-Monte Branco – Dogger ( $J_{Dg}$ ), e calcários, margas e conglomerados de Deixa-o-Resto – Malm ( $J_{Mlm}$ ).

As formações jurássicas contactam a Sul e a Este com formações paleozóicas do Carbónico e a Sudoeste com o Maciço Subvulcânico de Sines. A Oeste, através da falha de Santo André, o Jurássico contacta com formações argilosas, arenosas, conglomeráticas e carbonatadas do Cenozóico. A Norte, os afloramentos terminam em cunha, de encontro com as formações paleozóicas, sendo muito provavelmente, este biselamento provocado pela falha de Santo André (MANUPPELLA, 1983; MANUPPELLA & MOREIRA, 1989).

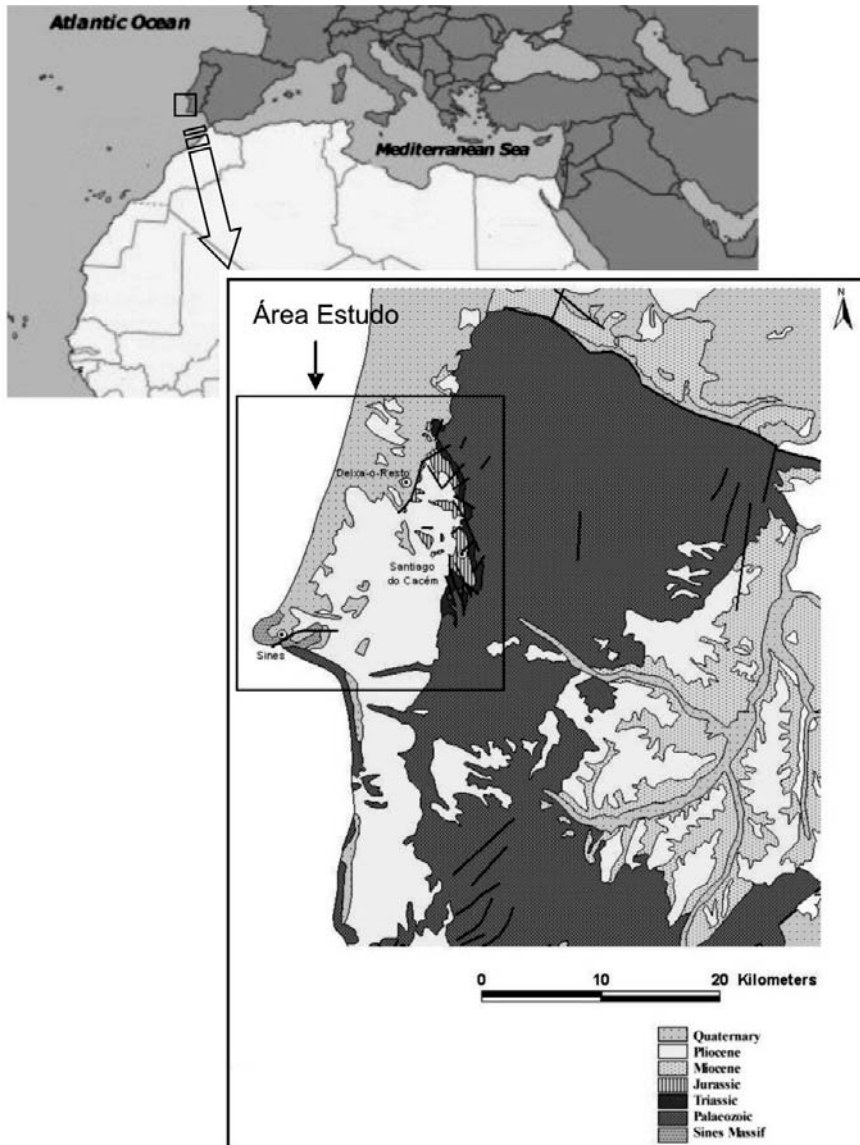


Fig. 1 – Localização geográfica da Bacia de Sines (S de Portugal).

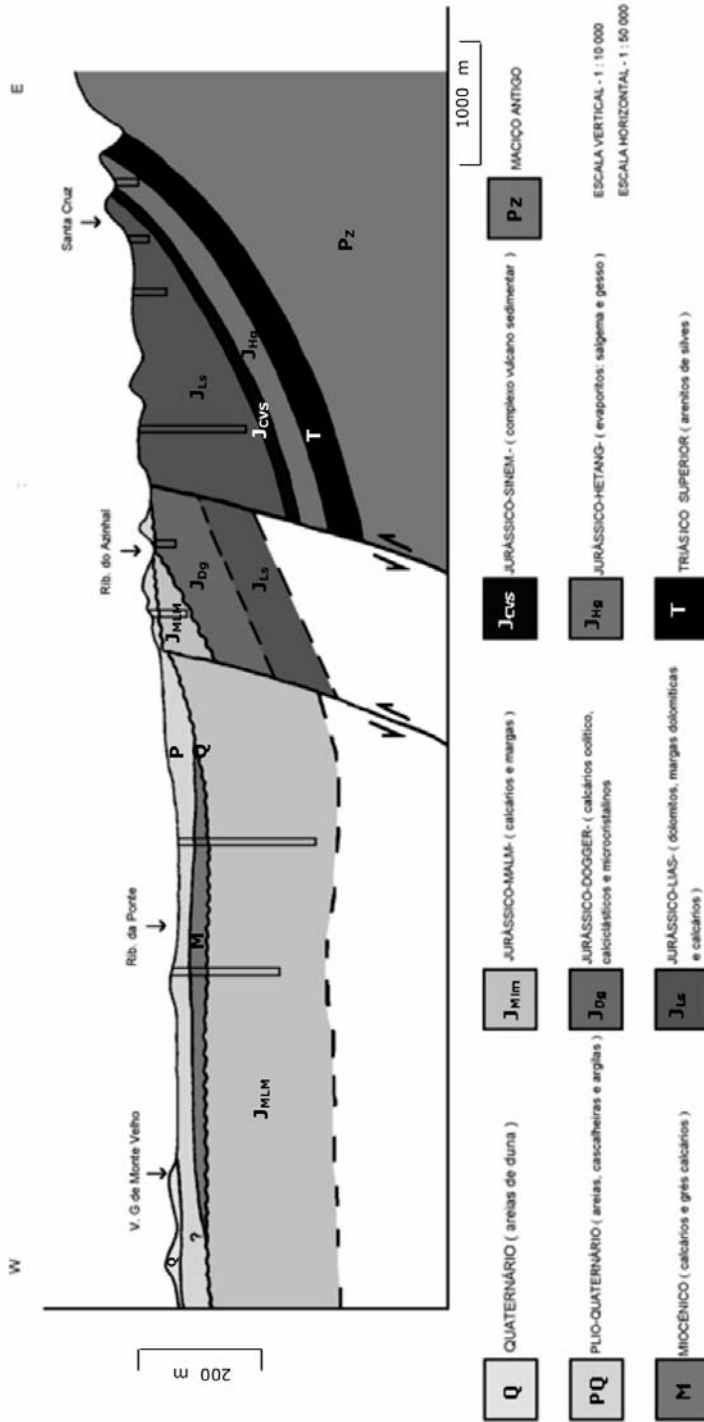


Figura 2 – Localização geográfica da Bacia de Sines (S de Portugal).

O sistema aquífero de Sines apresenta diversos níveis produtivos. Do ponto de vista regional o aquífero com maior importância é o aquífero carbonatado do Jurássico. Este aquífero encontra-se, geralmente, confinado a semiconfinado pelos níveis miocénicos e plio-quadernários, sendo a espessura destes materiais de cobertura muito variada, desde poucos metros de espessura atingindo as centenas de metros.

No limite E da área estudada afloram as rochas carbonatadas do Jurássico. Assim, a área de recarga directa do aquífero jurássico situa-se ao longo de uma faixa aproximadamente N-S, passando por Santiago do Cacém, Santa Cruz até à zona da Cascalheira. Na restante região a recarga do aquífero jurássico faz-se essencialmente de forma indirecta, a partir dos sedimentos pós-mesozóicos. Este facto torna-se tanto mais evidente quando se verifica a relativa estabilidade da superfície piezométrica ao longo do ano, assim como a elevada produtividade demonstrada pelo aquífero. Estes dois factos dificilmente poderiam ocorrer num aquífero em que a única zona de recarga corresponde a uma área de afloramento de rochas jurássicas, sendo evidente, por outro lado, que as rochas miocénicas e plio-quadernárias têm uma importância vital no funcionamento hidráulico do aquífero jurássico.

O aquífero das rochas miocénicas corresponde a um aquífero confinado/semiconfinado pelos sedimentos plio-quadernários, estando a sua localização limitada à zona a W da Falha de Deixa-o-Resto (fig. 2). De acordo com o modelo de funcionamento proposto para esse sistema aquífero admite-se que a recarga diferida, através dos sedimentos suprajacentes, represente o mecanismo principal na recarga deste aquífero. Embora as produtividades dos furos que captam o Miocénico sejam inferiores às do Jurássico, estas não são negligenciáveis, existindo numerosos furos a captarem este nível aquífero, com produtividades moderadas, na ordem dos 10 L/s e com estabilidade dos níveis ao longo do tempo.

Por último o aquífero plio-quadernário corresponde a um aquífero livre, sendo a sua recarga essencialmente directa através da água da precipitação que se infiltra. As produtividades são geralmente modestas, existindo no entanto, numerosos furos e poços particulares a captarem esta formação.

Pode então afirmar-se que o sistema aquífero Jurássico tem o fluxo regional de E para W, sendo a sua recarga realizada de forma directa nas zonas de afloramentos jurássicos e de forma diferida na restante região e em zonas em que o equilíbrio hidráulico entre o aquífero jurássico e os suprajacentes permita a drenância da água através dos níveis semiconfinantes (Fig. 3).

De um modo geral as águas pertencentes ao Jurássico são mais mineralizadas que as do Miocénico, com valores de condutividade da ordem de 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  comparativamente aos 530  $\mu\text{S}/\text{cm}$  da formação cenozóica. É possível identificar, essencialmente, três fácies hidroquímicas: (i) águas bicarbonatadas calco-magnesianas e (ii) águas bicarbonatadas cálcicas e cloretadas calco-sódicas. As amostras do Jurássico apresentam uma mineralização mais homogénea no que diz respeito as catiões, apresentando contudo uma maior dispersão no teor em aniões. Foram identificados alguns valores anómalos para os sulfatos e cloretos que poderão resultar de mistura com águas provenientes do Hetangiano, que por dissolução do substrato influenciam as águas do Jurássico, reflectindo-se nos teores nestes elementos. Relativamente ao Miocénico, identifica-se a presença de contaminação pontual em nitratos reflectindo-se em valores máximos de 93.4 mg/L.

Avaliando o comportamento dos catiões e aniões nas duas unidades analisadas é possível ainda afirmar que, nos catiões se observa uma maior dispersão das amostras do Miocénico, com mineralizações consideravelmente diferentes em magnésio, cálcio e sódio. As amostras do Jurássico apresentam uma mineralização mais homogénea no que diz respeito as catiões, mas assumem uma maior dispersão nos aniões, particularmente no que diz respeito aos sulfatos, em que provavelmente as amostras que evidenciam teores em sulfatos mais elevados devem resultar de uma origem antropogénica.

## METODOLOGIA

De modo a obter uma caracterização isotópica do sistema aquífero de Sines, foram efectuadas 4 campanhas de amostragem, entre Maio de 2001 e Julho de 2002. Foram colhidas 15 e 4 amostras amostras de água subterrânea em furos que captam respectivamente, o Jurássico e o Plio-Miocénico,

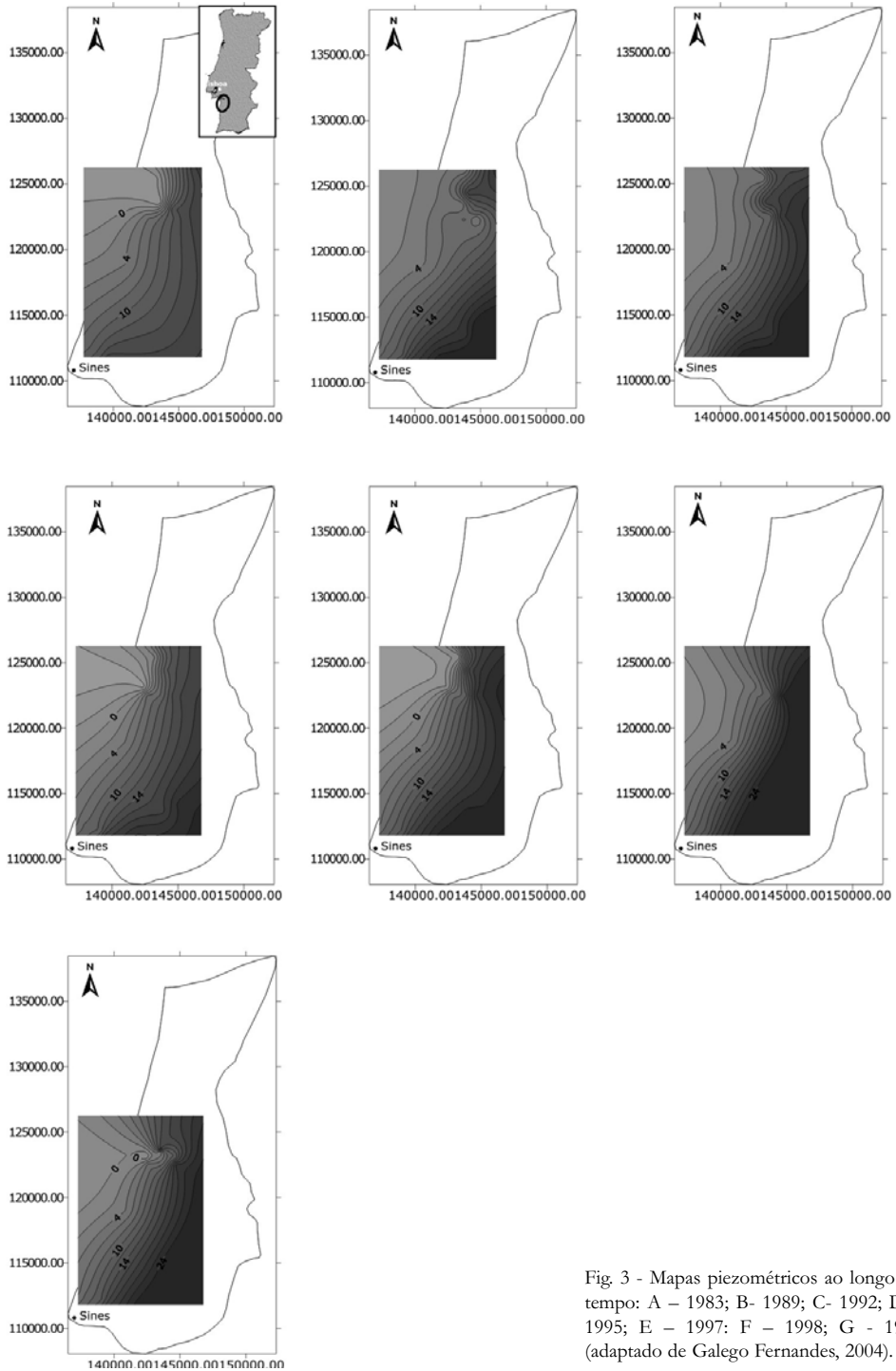


Fig. 3 - Mapas piezométricos ao longo do tempo: A - 1983; B- 1989; C- 1992; D - 1995; E - 1997; F - 1998; G - 1999 (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

cujas profundidades variam entre 50 a 180 m no Jurássico e atingem aproximadamente os 40 m no Plio-Miocénico. Em todas as amostras foram determinadas as razões de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$  e os teores em trítio. Relativamente à determinação do teor em  $^{14}\text{C}$  e à razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  foram seleccionadas 7 amostras no Jurássico e 1 no Plio-Miocénico.

A concentração das espécies isotópicas estáveis expressa-se de forma absoluta adimensional, através da notação delta ( $\delta$ ), ou seja, desvio em permilagem ( $^{\circ}/_{\text{oo}}$ ) obtida através da seguinte equação:

$$\delta = [(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000$$

onde  $R_{\text{amostra}}$  representa a razão  $^2\text{H}/^1\text{H}$  ou  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  medida na amostra, enquanto  $R_{\text{padrão}}$  se refere à mesma razão isotópica ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  ou  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) determinada no padrão. Valores  $\delta$  positivos indicam concentrações em isótopos pesados superiores às do padrão, enquanto valores negativos correspondem a amostras empobrecidas nas espécies isotópicas pesadas, ou seja, em oxigénio-18 e em deutério relativamente ao padrão. A escolha da notação delta ( $\delta$ ) justifica-se por ser mais simples obter valores de concentração relativamente a um padrão, através de espectrómetros de massa do que a obtenção de concentrações absolutas nas amostras.

O padrão adoptado que expressa as concentrações em oxigénio-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e em deutério ( $\delta^2\text{H}$ ) em amostras de água, em estudos hidrogeológicos, é o Vienna - Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). Este representa uma mistura de água oceânica. Por conseguinte, a concentração isotópica da água do mar, expressa em unidades delta é para o  $\delta^2\text{H}$  e para o  $\delta^{18}\text{O}$ , próxima de  $0^{\circ}/_{\text{oo}}$  (CRAIG, 1961; FONTES, 1981).

Na determinação da composição isotópica em oxigénio e em hidrogénio foram aplicados respectivamente os métodos de Epstein e Mayeda na determinação dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e o método de Friedman na determinação dos valores de  $\delta^2\text{H}$  (GONFIANTINI, 1981).

Nos laboratórios de espectrometria de massa de isótopos leves do Grupo de Química Analítica e Ambiente do Instituto Tecnológico e Nuclear recorreu-se ao espectrómetro de massa SIRA 10 da VG

ISOGAS nas medições de  $\delta^2\text{H}$  e de  $\delta^{18}\text{O}$ . A incerteza média associada aos resultados é de  $0.1^{\circ}/_{\text{oo}}$  nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e de  $1^{\circ}/_{\text{oo}}$  para valores de  $\delta^2\text{H}$ .

Quer o trítio, quer o carbono-14 são isótopos radioactivos, encontrando-se no meio ambiente em quantidades facilmente mensuráveis. É importante referir que a radioactividade é definida como a transformação espontânea de certos isótopos dos elementos químicos noutras espécies, em consequência da desintegração dos seus núcleos. A desintegração ou decaimento radioactivo é um processo espontâneo, de natureza aleatória, não alterável por influências externas, que obedece à lei exponencial:

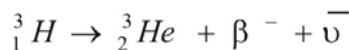
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

sendo,  $N_0$  e  $N$  o número de átomos da espécie radioactiva na amostra nos instante  $t=0$  e  $t$ , respectivamente, e  $\lambda$  a constante de desintegração. Define-se, além disso, período ( $t_{1/2}$ ) de uma espécie radioactiva como o tempo necessário para que um determinado número de átomos dessa espécie se reduza a metade.

A constante de desintegração ( $\lambda$ ) e o período ( $t_{1/2}$ ) têm valores característicos para cada isótopo radioactivo, encontrando-se relacionados pela seguinte expressão:

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{\lambda}$$

Relativamente ao  $^3\text{H}$ , este isótopo tem um período de 12,32 anos e é um emissor  $\beta$  fraco ( $E_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV}$ ) (LUCAS & UNTERWEGER, 2000). Além da emissão de uma partícula  $\beta^-$  ( $^0_{-1}\text{e}$ ) na desintegração do núcleo de  $^3\text{H}$  ocorre, também, a emissão de um antineutrino  $\bar{\nu}$ :



Actualmente, o trítio que existe no meio ambiente tem duas origens:

- (i) Uma origem natural, resultante da reacção de

neutrões (térmicos), produzidos pela interacção dos raios cósmicos com as partículas existentes nas altas camadas da atmosfera, com os núcleos de átomos de azoto:



A produção média de trítio por este processo estima-se em cerca de  $0.25 \text{ átomo.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , o que corresponde a 200 g de  $^3\text{H}$  / ano (GONFIANTINI *et al.*, 1990; ROZANSKI *et al.*, 1991).

(ii) Uma origem artificial, antrópica: explosões termonucleares realizadas na atmosfera, indústria nuclear (centrais nucleares, fábricas de reprocessamento de combustível) e produtos de consumo tais como tintas, lâmpadas e componentes de relógios. Importa referir que as explosões nucleares na atmosfera, levadas a efeito entre 1952 e 1963, libertaram cerca de 600 kg de  $^3\text{H}$ . Para além disso, a indústria nuclear (por ex., água utilizada no arrefecimento dos reactores) liberta este isótopo radioactivo para a atmosfera sob a forma de efluentes gasosos e líquidos (ROZANSKI *et al.*, 1991).

Tanto o  $^3\text{H}$  produzido na atmosfera por processos naturais como o resultante da acção do Homem é rapidamente oxidado, passando a vapor de água atmosférico ( $^1\text{H}^3\text{HO}$ ). Entra, assim, no Ciclo Hidrológico através da precipitação e da troca isotópica entre o ar e as massas de água oceánicas.

As concentrações de trítio em águas naturais são usualmente expressas em Unidades de Trítio (TU). Uma Unidade de Trítio corresponde a  $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$ , o que corresponde a 7.2 dpm (desintegrações por minuto) por litro de água, ou seja, 0,12 Bq/l (PAYNE, 1983). A determinação do isótopo radioactivo de trítio consistiu no enriquecimento por electrólise das amostras de água e posterior medição da espécie referida através de um contador de cintilação líquida PACKARD TRI-CARB 2000 CA/LL. O erro associado às medições depende do teor em trítio na amostra, variando nas determinações efectuadas em torno de 0,6 TU. O método utilizado encontra-se descrito nos relatórios laboratoriais internos da Agência Intenacional de Energia Atómica (IAEA, 1976).

O carbono-14 existente actualmente na atmos-

fera tem a sua origem associada a dois processos distintos: um natural, resultante da interacção de radiação cósmica nas altas camadas da atmosfera com os átomos de N, e uma origem artificial, relacionada com a actividade nuclear desenvolvida pelo Homem. A produção natural de  $^{14}\text{C}$  resulta da interacção de raios cósmicos com os núcleos dos átomos dos elementos constituintes do ar nas altas camadas da atmosfera, dando origem a partículas diversas, entre as quais neutrões de energia elevada (n). Alguns desses neutrões, depois de perderem a maior parte da sua energia em processos de colisão com núcleos de átomos diversos, reagem com núcleos de azoto conduzindo à formação de radio carbono de acordo com a seguinte reacção:  $^{14}\text{N} + \text{n} \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$ .

Os átomos de carbono-14, após a oxidação, formam moléculas de dióxido de carbono ( $^{14}\text{CO}_2$ ), que se misturam com o  $\text{CO}_2$  atmosférico não radioactivo, participando, a partir de então, no ciclo global do carbono, ou seja, na bio, na lito e na hidrosfera. A produção natural de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera estima-se em cerca de  $2,5 \text{ átomo/cm}^2/\text{s}$ , ou seja, 9,3 Kg/ano (GONFIANTINI, 1994).

No referente à produção artificial de carbono-14 esta relaciona-se, fundamentalmente, com três tipos de actividades humanas, respectivamente: com os testes termonucleares realizados na atmosfera, que desde 1952 libertaram quantidades de  $^{14}\text{C}$  elevadas, atingindo em 1963 um valor máximo de concentração; com o funcionamento de centrais nucleares; e com fábricas de reprocessamento de combustível. Actualmente, as centrais nucleares e as fábricas de reprocessamento de combustível são responsáveis pela introdução artificial de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera. Esta produção é localizada e restrita a áreas pequenas. A concentração em radiocarbono na atmosfera encontra-se hoje entre 25 a 30 % acima dos teores naturais, ou seja, dos valores das concentrações anteriores às explosões termonucleares (MAZOR, 1991).

Para a determinação do teor em  $^{14}\text{C}$  em águas subterrâneas procedeu-se à precipitação *in situ* do carbono inorgânico total dissolvido (CITD), através de reacção com  $\text{BaCl}_2$ , em condições de pH superi-



ores a 9 (IAEA, 1981). Em laboratório, a partir do precipitado ( $\text{BaCO}_3$ ) processa-se a síntese de benzeno, com vista à medição das taxas de contagem desta espécie radioactiva através de um detector de cintilação líquida. Os processos físico-químicos envolvidos nesta metodologia consistem, essencialmente, na obtenção e purificação de dióxido de carbono, da sua reacção com lítio obtendo carboneto de lítio, o qual, por sua vez, se faz reagir com água de modo a obter-se acetileno. Através de um catalizador de crómio obtém-se benzeno (SOARES, 1989).

O benzeno é colocado no contador de cintilação líquida PACKARD TRI-CARB 4530, sendo os resultados obtidos expressos em percentagem de carbono moderno (pmc). O valor médio do desvio padrão associado a esta técnica é função da concentração em carbono na amostra (precipitado), sendo o erro tanto maior quanto maior for o teor em carbono na amostra. A determinação de teor em radiocarbono através da síntese de benzeno e utilização de detector de cintilação líquida requer uma quantidade mínima de carbono, aproximadamente 2,5 g.

Recorrendo à espectrometria de massa determinam-se também as razões isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  das amostras de dióxido de carbono recolhidas da linha de síntese, durante o processo de síntese do benzeno obtido a partir do  $\text{BaCO}_3$ .

Diversos modelos matemáticos têm sido elaborados com vista à datação dos sistemas hídricos subterrâneos através do teor em radiocarbono (FONTES & GARNIER, 1979). Todavia dos vários modelos proposto nenhum apresenta uma validade universal, dada a complexidade das variáveis envolvidas. No presente trabalho a escolha do modelo matemático a aplicar no cálculo das “idades aparentes” em  $^{14}\text{C}$  (ou idades corrigidas”) da água subterrânea tem por base correções que consideram diversas entradas de carbono no sistema aquoso tais como dissolução de minerais carbonatados, mistura com carbono orgânico, sendo estas origens controladas através dos teores em  $\delta^{13}\text{C}$ . As “idades aparentes” em  $^{14}\text{C}$  das amostras de água subterrânea são calculadas através das seguintes equações:

$$t \text{ (anos)} = (5730 / \ln 2) \times \ln (C_o / C)$$

$$C_o = [100 (\delta_{\text{HCO}_3} - \delta_{\text{Carb}}) / (\delta_{\text{Solo}} - \delta_{\text{Carb}} +$$

$$\epsilon)] (1 + 2\epsilon/1000)$$

Em que:

C- concentração em  $^{14}\text{C}$  (pmc) na amostra

$C_o$  – concentração inicial em  $^{14}\text{C}$  (pmc) na amostra

$\delta_{\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}$  do CITT em ‰ (valor determinado na amostra)

$\delta_{\text{Carb}} - \delta^{13}\text{C}$  da matriz do aquífero ( $1 \pm 1$  ‰)

$\delta_{\text{Solo}} - \delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  do solo ( $-25 \pm 2$  ‰)

$\epsilon$  – factor de enriquecimento isotópico ( $8.0 \pm 0.5$  ‰)

As “idades corrigidas” são expressas em milhares de anos BP (ka). A cada valor encontra-se sempre associado um desvio padrão ( $\sigma$ ).

À semelhança dos valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  foram determinados do espectrómetro de massa SIRA 10 VG ISOGAS presente no Grupo de Química Analítica e Ambiente do ITN. Os resultados são expressos relativamente ao padrão internacional V-PDB e apresentam uma incerteza média de 0.1‰.

## RESULTADOS OBTIVOS

### Oxigénio-18 e Deutério

Analisando os resultados isotópicos obtidos nas amostras de água subterrânea colhidas nas unidades do Jurássico e Plio-Miocénico é visível uma diferença na composição isotópica nos dois sistemas amostrados. Assim, no Jurássico, os teores em  $\delta^{18}\text{O}$  variam entre -4.65 e -3.84 ‰ e entre -27.4 e -22.0 ‰ para o  $\delta^2\text{H}$ , enquanto que no Plio-Miocénico a variação de teor em  $\delta^{18}\text{O}$  ocorre entre -4.68 e -4.36 ‰ e para o  $\delta^2\text{H}$  entre -28.3 e -25.7 ‰.

Comparando a composição isotópica média obtida em ambos aquíferos, verificando-se no aquífero Plio-Miocénico valores de  $-26.8 \pm 1.1$ ‰ em deutério e  $-4.54 \pm 0.13$ ‰ em  $^{18}\text{O}$  enquanto o aquífero Jurássico apresenta águas mais enriquecidas nas espécies isotópicas pesadas em cerca de 1.8 ‰ em  $^2\text{H}$  e 0.2 ‰ em  $^{18}\text{O}$ .

Dada a independência das variáveis  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , determinou-se a recta de regressão ortogonal para o aquífero Jurássico (fig. 4). A recta obtida para o aquífero Plio-Miocénico é representada pela equação ( $\delta^2\text{H} = 5.90\delta^{18}\text{O} + 0.01$ ), no entanto visto terem sido analisadas apenas 4 amostras nesse siste-

ma, é provável que a recta meteórica local obtida não seja representativa das águas deste aquífero. Na unidade do Jurássico o coeficiente de correlação entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  é igual a 0.63, definindo uma recta de regressão de equação:

$$\delta^2\text{H} = 6.35\delta^{18}\text{O} + 2.71$$

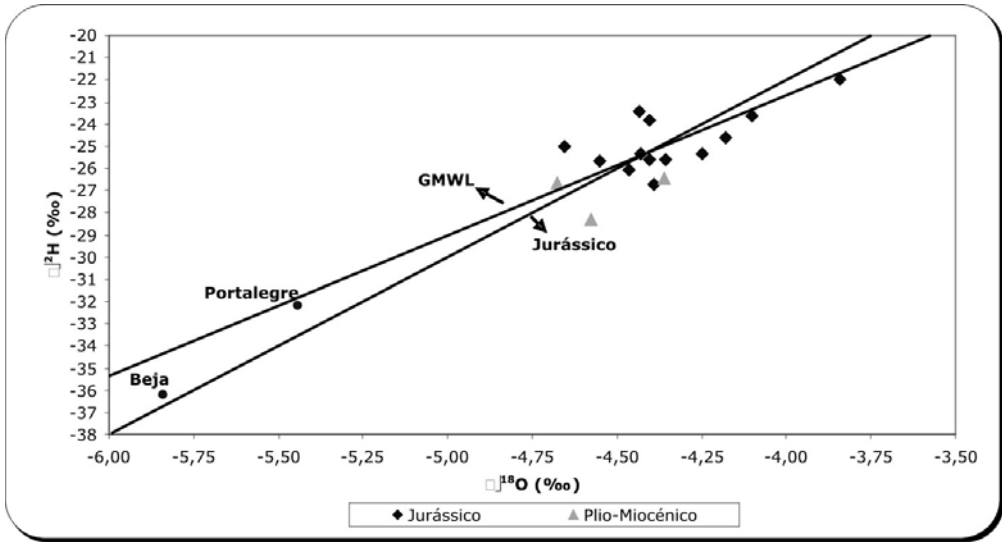


Fig. 4 - Projeção dos valores de  $\delta^2\text{H}$  em função dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ . Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Jurássico (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

É visível que o comportamento das amostras deste sistema relativamente às estações meteorológicas de Beja e Portalegre é idêntico ao referido para o sistema aquífero da bacia do Sado (GALEGO FERNANDES, 2004), ou seja a composição isotópica da estação de Portalegre se aproxima mais da composição em  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  das águas subterrâneas da região.

Comparando os valores de declive da recta de regressão calculada para o aquífero Jurássico, verifica-se que ambos apresentam valores relativamente próximos do declive da GMWL ( $\delta=8$  (excesso de deutério)), nomeadamente 6.35.

#### **Evolução isotópica ( $\delta^2\text{H}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ ) segundo o fluxo subterrâneo**

Os valores obtidos em  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  foram projectados sobre a área de estudo (figs. 5 e 6) numa

tentativa de visualizar a evolução da composição isotópica do sistema aquífero segundo o sentido de fluxo subterrâneo. Contudo, analisando o comportamento destas espécies isotópicas e considerando um sentido de fluxo subterrâneo de E para W em direcção ao Oceano Atlântico, não é clara a existência de um padrão de distribuição bem definido, verificando-se, de uma forma genérica, um empobrecimento isotópico em direcção à linha de costa, da ordem de 0.04 e 1‰, em oxigénio-18 e em deutério, respectivamente.

A distribuição espacial das composições isotópicas deverá resultar do facto de que a zona de recarga directa do aquífero jurássico se situar ao longo de uma faixa estreita (aproximadamente 20 km) de direcção aproximadamente N-S, passando por Santiago do Cacém, Santa Cruz até à zona da Cascalheira. Na restante área da bacia a recarga faz-se essencialmente de forma indirecta, a partir dos

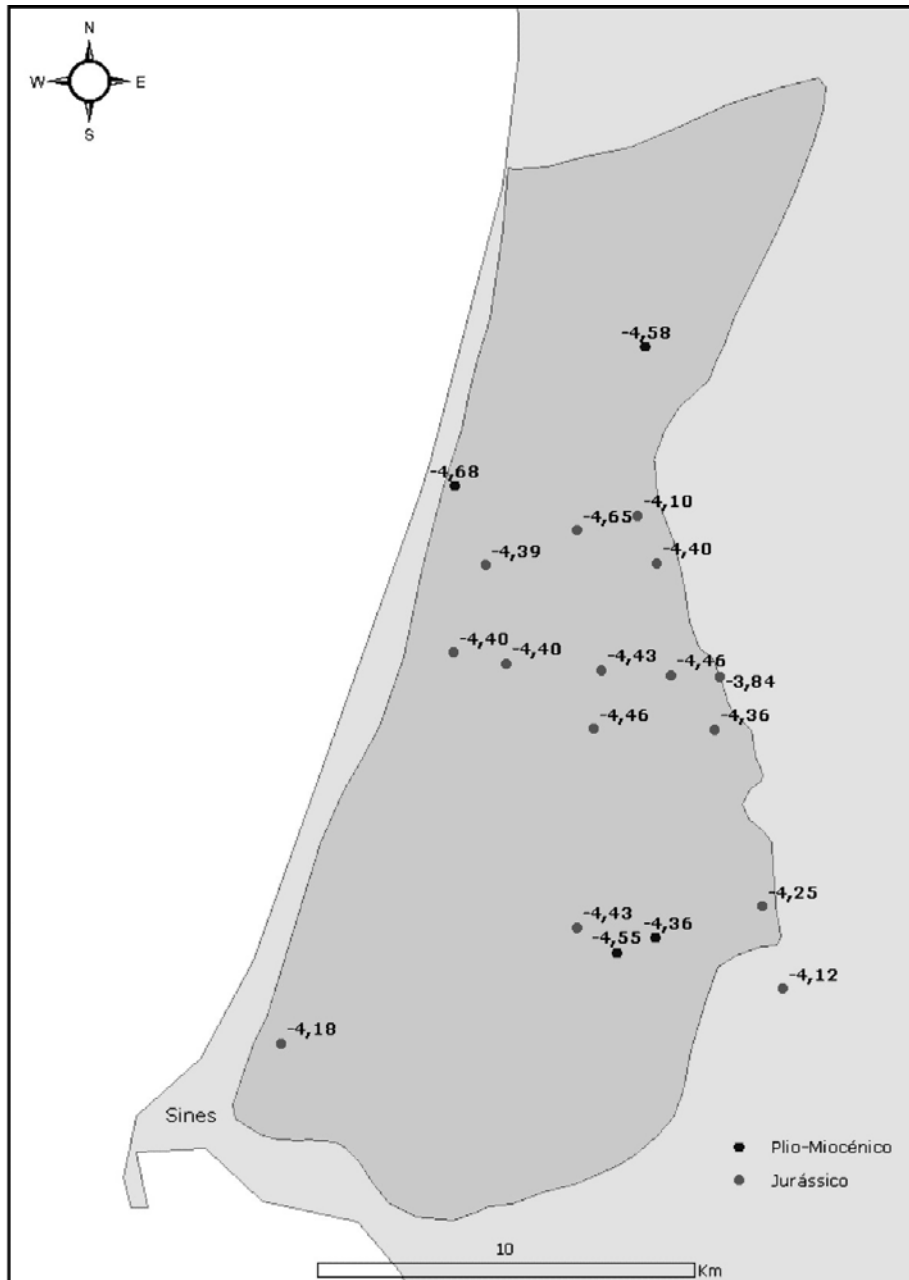


Fig. 5 – Distribuição espacial dos valores de  $\delta^{18}O$  no sistema aquífero da Bacia de Sines. Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Jurássico e Plio-Miocénico (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

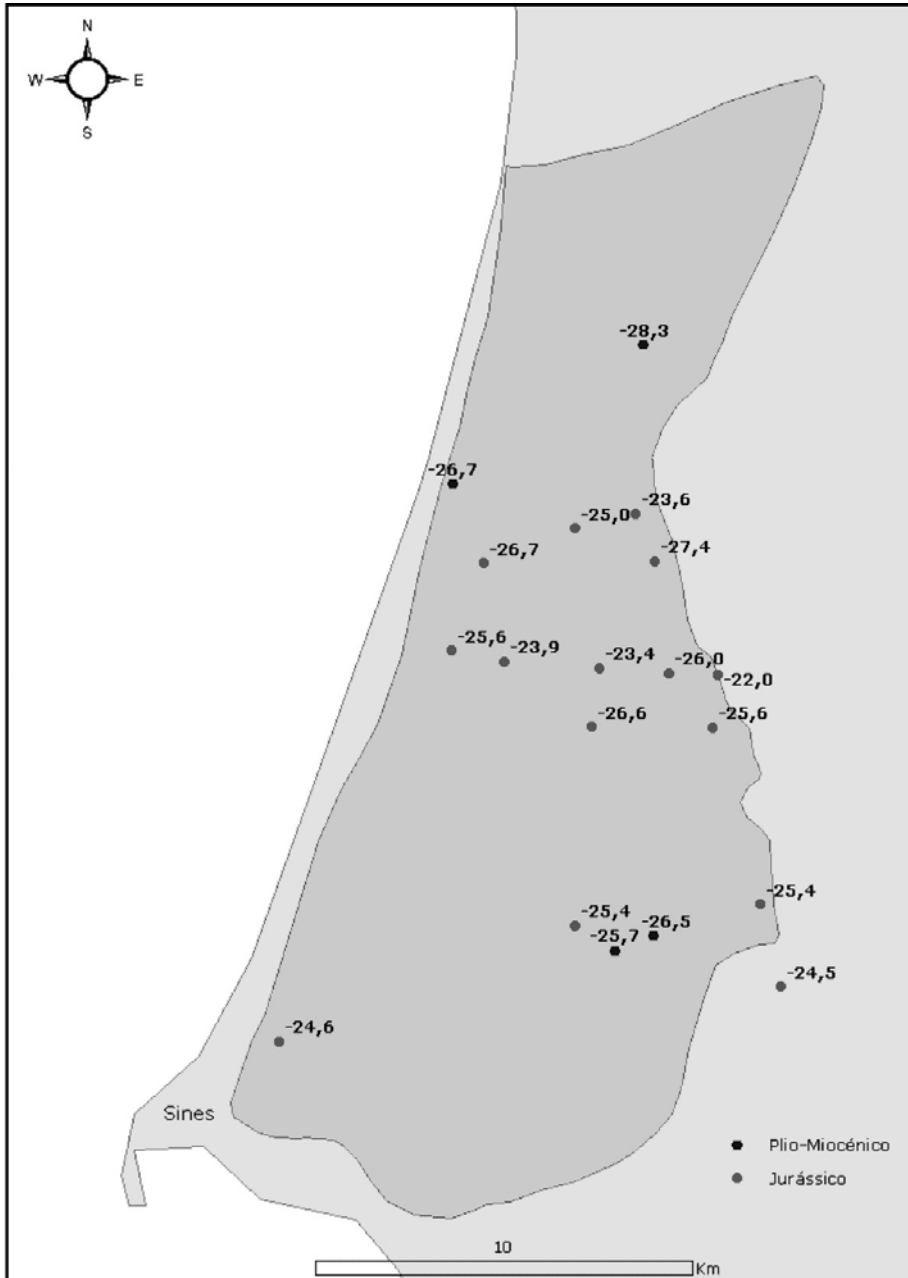


Fig. 6 – Distribuição espacial dos valores de  $\delta^2\text{H}$  no sistema aquífero da Bacia de Sines. Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Jurássico e Plio-Miocénico (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

sedimentos pós-mesozóicos, levando por conseguinte a uma mistura constante entre as águas de recarga directa e indirecta que parecem possuir assinaturas isotópicas distintas (GALEGO FERNANDES, 2004).

### **Datação por radiocarbono do Sistema aquífero da Bacia de Sines**

O teor em  $^3\text{H}$  foi determinado para todas as amostras recolhidas para ambas as unidades analisadas neste sistema aquífero. Relativamente ao teor em  $^{14}\text{C}$  (pmc), este foi determinado em apenas 7 amostras do Jurássico e somente numa amostra do Plio-Miocénico.

Os teores obtidos nos radioisótopos de  $^3\text{H}$  e  $^{14}\text{C}$  encontram-se expressos nas tabelas 1 e 2.

Neste sistema aquífero é visível, em ambas as unidades (Jurássico e Plio-Miocénico), a presença de águas modernas, dado apresentarem teores em trítio superiores a 1.3 TU. No caso da unidade do Plio-Miocénico o intervalo de valores em  $^3\text{H}$  varia entre 2.7 e 3.1 TU, teores característicos de águas modernas actuais em Portugal (CARREIRA *et al.*, 2003). Relativamente ao Jurássico, a amplitude de valores encontrada é consideravelmente superior à da unidade suprajacente, isto é, variando entre 1.3 e 7.7 TU, e cujos teores mais elevados (superiores a 5 TU) são ligeiramente maiores que os valores médios determinados neste radioisótopo nas amostras mensais de águas de precipitação colhidas nas estações meteorológicas da rede de amostragem de Portugal Continental, cujos teores médios rondam os 4.5 e 5.3 TU (CARREIRA *et al.*, 2003).

No que diz respeito aos teores em  $^{14}\text{C}$  (pmc), todas as amostras apresentam teores superiores a 40 pmc, apoiando a hipótese formulada da presença de águas relativamente modernas ou de a mistura entre águas com idades distintas como resultado da contribuição da recarga do sistema.

De modo a avaliar a distribuição espacial destes isótopos no sistema aquífero da Bacia de Sines, projectaram-se os teores obtidos nos mapas correspondentes (ver Figs 7 e 8).

A distribuição dos teores em  $^3\text{H}$  ao longo da Bacia de Sines parece indicar a presença de águas mais antigas, teores inferiores a 2 TU, junto à linha de costa. Este padrão espacial observado nos teores

em trítio é concordante com o sentido de fluxo das águas subterrâneas, com águas mais modernas junto à área de recarga.

Em sistemas aquíferos de grande extensão lateral, por exemplo superiores a 50 km, o padrão referido poderia ser justificado pela conjugação de dois factores, isto é, por um factor dinâmico associado ao fluxo subterrâneo e pelo chamado *efeito de diluição* de  $^3\text{H}$  pela massa de água oceânica, uma vez que o teor em  $^3\text{H}$  nos oceanos é zero (GONFIANTINI *et al.*, 1990; ROZANSKI *et al.*, 1991; GAT *et al.*, 2000).

No que diz respeito aos teores em  $^{14}\text{C}$ , identificaram-se valores mais elevados junto à área preferencial de recarga (limite E do sistema aquífero), indiciando a presença de fluxo subterrâneo de E para W, com águas mais *antigas* junto à linha de costa.

No entanto, quando se projectam em escala semi-logarítmica os teores em  $^{14}\text{C}$  das amostras de água em função do teor em  $\delta^{18}\text{O}$  e em  $\delta^2\text{H}$  (figs 9 e 10), observa-se um padrão de distribuição das amostras “algo particular”, isto é: para teores menores em  $^{14}\text{C}$  (amostras de água mais antigas) verifica-se um enriquecimento isotópico quer em oxigénio-18 quer em deutério. O intervalo observado nos teores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  é na ordem de 0.8 e 3.0 ‰ respectivamente-(GALEGO FERNANDES, 2004).

Uma possível explicação para o padrão distribuição observado entre os teores em  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$  e em  $^{14}\text{C}$  terá que ter em conta as duas hipóteses seguintes:

(i) entrada de carbono para o sistema aquoso das águas subterrâneas, por dissolução das rochas carbonatadas (sem carbono-14);

(ii) a maioria do carbono presente nas águas tenha uma origem moderna (com carbono-14).

A primeira hipótese de contribuição da dissolução de carbonatos na percentagem total do carbono inorgânico dissolvido das águas subterrâneas é posta em causa pela correlação evidenciada entre os teores em  $^{14}\text{C}$  e  $\text{HCO}_3$ . O valor de correlação determinado entre esses dois parâmetros é de 0.912 ( $n=7$ ), o que é contrário ao valor esperado caso existisse uma contribuição importante da dissolução dessas rochas, isto é, o comportamento típico seria

uma diminuição do teor em  $^{14}\text{C}$  (pmc) com o aumento em  $\text{HCO}_3$ , como resultado da ausência de  $^{14}\text{C}$  nas rochas carbonatadas. Como tal é então provável que o carbono presente nas águas subterrâneas tenha uma outra origem.

A segunda hipótese formulada tem que ter em conta algumas das possíveis fontes de entrada deste elemento no sistema aquoso que se baseiam na assimilação do  $\text{CO}_2$  atmosférico pelas plantas acompanhada pela libertação de  $\text{CO}_2$  no solo, quer através da respiração das raízes das plantas, quer pela fermentação e decaimento da matéria orgânica (ácidos fúlvicos, flávicos e húmicos) por influência antropogénica (uso de fertilizantes). Neste caso estamos perante um sistema aberto, observando-se um aumento de teor em bicarbonatos, mantendo-se os teores de  $^{14}\text{C}$  em torno de 100 pmc. Nesta situação particular todo o  $\text{CO}_2$  que é utilizado na dissolução de rochas carbonatadas é repostado.

Analisando a relação existente entre o teor em  $^{14}\text{C}$  e a concentração em  $\text{CO}_2$  das águas subterrâneas (fig. 11), é então possível formular a hipótese de que, a maioria do carbono moderno presente nas águas deste sistema aquífero resulte da respiração das raízes das plantas/solo, dado o valor de correlação elevado existente entre  $^{14}\text{C}$  e o  $\text{CO}_2$  ( $r=0.84$ ;  $n=7$ ). De referir que, a correlação entre o teor em nitratos e a concentração em  $^{14}\text{C}$  é igual a 0.41 ( $n=7$ ), o que nos leva a supor que a agricultura (atividade biológica) contribuirá para a presença deste radioisótopo nas águas subterrâneas (GALEGO FERNANDES, 2004).

### Idade Aparente baseada no teor em $^{14}\text{C}$

As características estruturais da bacia sedimentar de Sines e a variação da composição isotópica e físico-química observada nas amostras de água subterrânea colhidas neste sistema aquífero, conduziram a que o modelo matemático a aplicar no cálculo das idades aparentes com base no teor em  $^{14}\text{C}$  da água subterrânea, apresente uma correcção relativamente simples dos valores de radiocarbono obtidos experimentalmente, visto que:

- a matriz aquífera é essencialmente constituída por leitos arenosos e argilosos, minerais com fraca

participação na modificação do teor em  $^{14}\text{C}$  e em  $\delta^{13}\text{C}$ ;

- a maioria das amostras de água está subsaturada relativamente à calcite e dolomite ( $\text{IScal} < 0$ );

- as amostras com teores mais elevados em  $^{14}\text{C}$  apresentam valores mais empobrecidos de  $\delta^{13}\text{C}$ , caracterizando águas menos evolucionadas do ponto de vista hidrogeoquímico.

Conforme foi supra referido (ver metodologia) deve ter-se em consideração que a correcção dos valores de  $^{14}\text{C}$  se baseia na concentração de  $^{13}\text{C}$  na amostra, ou seja, a entrada de carbono no sistema aquoso por dissolução de minerais carbonatados, ou mesmo por mistura com carbono orgânico é controlada pelos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . Apesar desta correcção é possível, pela razão expressa no subcapítulo anterior, que as idades aparentes determinadas, e expressas nas tabelas 1 e 2, sejam ligeiramente superiores às reais, em particular quando existem diversas origens de carbono no sistema aquoso subterrâneo.

As amostras analisadas variam entre idade moderna (M) e os 4 ka (BP). Apesar de o número de pontos de amostragem nos quais foi determinada a idade aparente ser reduzido e de se verificar neste sistema uma mistura constante das águas, foi estimada a velocidade média aparente de acordo com o fluxo subterrâneo em 5.2 m/ano para a região mais próxima da área de recarga.

Apesar de se considerar o sistema aberto relativamente ao carbono, estima-se o comportamento da distribuição das idades das águas segundo o sentido de fluxo do sistema aquífero analisado (Fig. 12).

A distribuição espacial das idades calculadas na Bacia de Sines, parece confirmar a presença de águas mais recentes a E, junto à área preferencial de recarga, e de águas mais antigas, a W junto à linha de costa. Como tal, a distribuição da *idade aparente* baseada na composição isotópica ( $^{14}\text{C}$ ) das águas subterrâneas, corrobora o sentido de fluxo de E para W com descarga preferencial no Oceano Atlântico (GALEGO FERNANDES, 2004).

## CONCLUSÕES

Baseando-nos na composição isotópica e hidrogeoquímica determinada nas amostras de água subterrânea da Bacia de Sines é possível afirmar que se



Fig. 7 – Distribuição espacial dos valores de  $^3\text{H}$  (TU) no sistema aquífero da Bacia de Sines. Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Jurássico e Plio-Miocénico. O erro associado a cada determinação é  $\pm 0.6$  TU (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

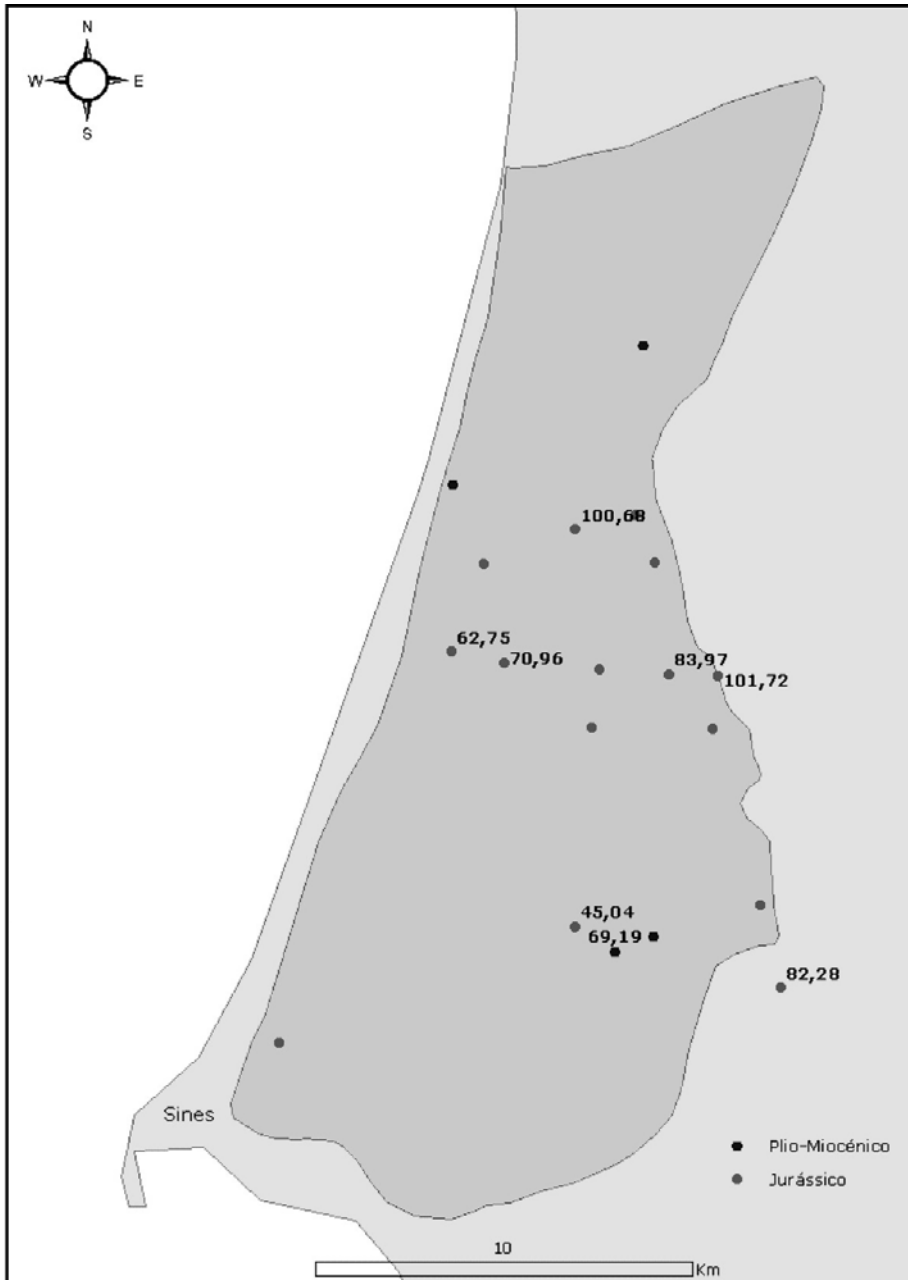


Fig. 8 – Distribuição espacial dos valores de  $^{14}\text{C}$  (pmc) em percentagem no sistema aquífero da Bacia de Sines. Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Jurássico e Plio-Miocénico (adaptado de Galego Fernandes, 2004).



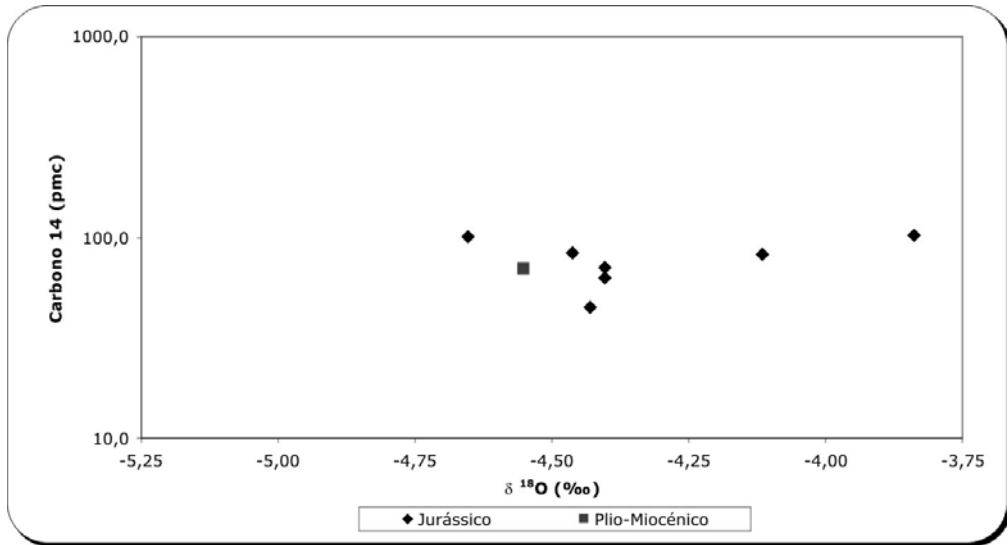


Fig. 9 - Projecção dos valores de  $\delta^{18}O$  em função dos teores em  $^{14}C$ . Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Jurássico e Plio-Miocénico (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

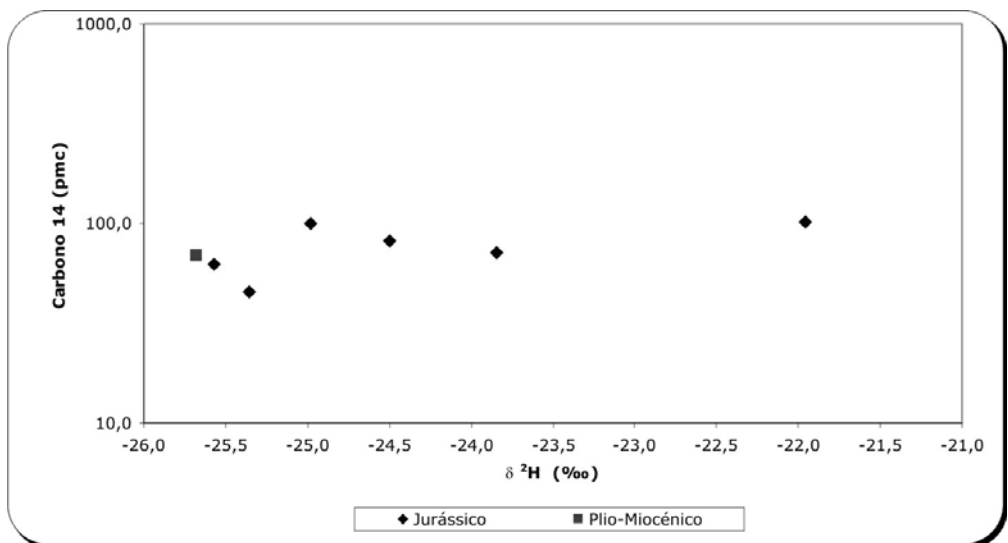


Fig. 10 - Projecção dos valores de  $^2H$  em função dos teores em  $^{14}C$ . Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Eocénico e Plio-Miocénico (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

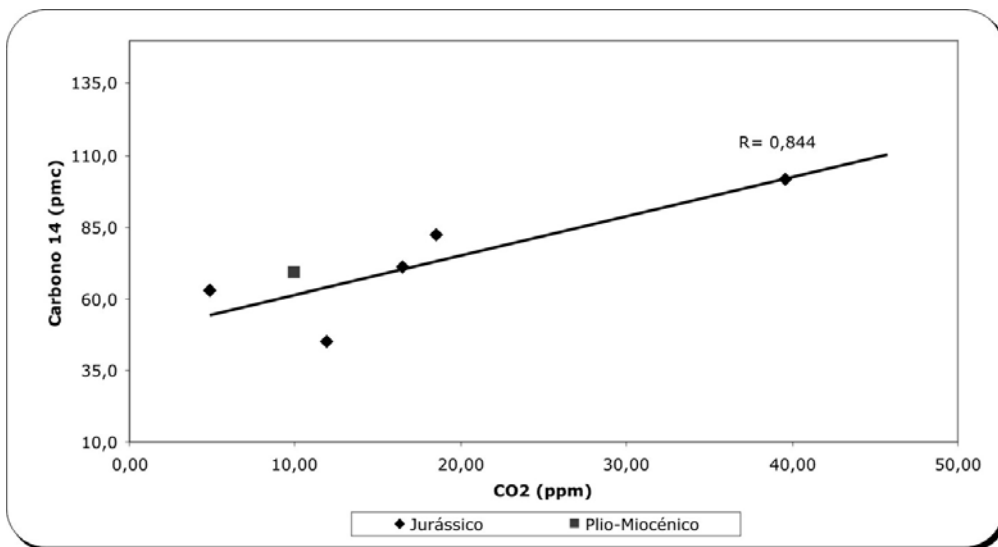


Fig. 11 – Projecção dos teores em  $^{14}\text{C}$  (pmmc) em função da concentração em  $\text{CO}_2$  das águas subterrâneas analisadas (adaptado de Galego Fernandes, 2004).

verifica uma forte correlação entre as fácies hidrogeoquímicas das águas, o tempo de residência das mesmas e a litologia da matriz aquífera, demonstrando a importância fundamental da interacção água-rocha e do tempo de interacção na mineralização das águas analisadas, sendo este o principal fenómeno responsável pela hidrogeoquímica destas águas.

Através dos dados obtidos é possível ainda afirmar a ausência de fenómenos de intrusão salina. Mesmo em situações de aumento dos caudais explorados não se observa descida dos níveis piezométricos significativa conducente a situações de sobreexploração, nem mesmo modificação na composição química das águas e na composição isotópica média. O aquífero da bacia de Sines é composto por águas relativamente recentes, sujeitas a condições climáticas aquando a recarga do aquífero idênticas às actuais.

É ainda de grande importância notar que o trabalho realizado neste estudo permitiu a caracterização isotópica das águas subterrâneas de um dos sistemas aquíferos mais importantes em Portugal Continental, particularmente na região Sul do país.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudo foi desenvolvido no âmbito do projecto de investigação da FCT-POCTI/35258/CTA/2000. Paula Galego Fernandes gostaria de agradecer à FCT pela Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/932/2000. Por fim, gostaríamos ainda de agradecer ao Doutor José Manuel Marques (IST, Lisboa) e ao Prof. Doutor Rafael Fernández Rubio (ETSIM, Madrid) pelas sugestões críticas ao manuscrito original.

*Recibido: 18/5/2005*  
*Aceptado: 14/7/2005*

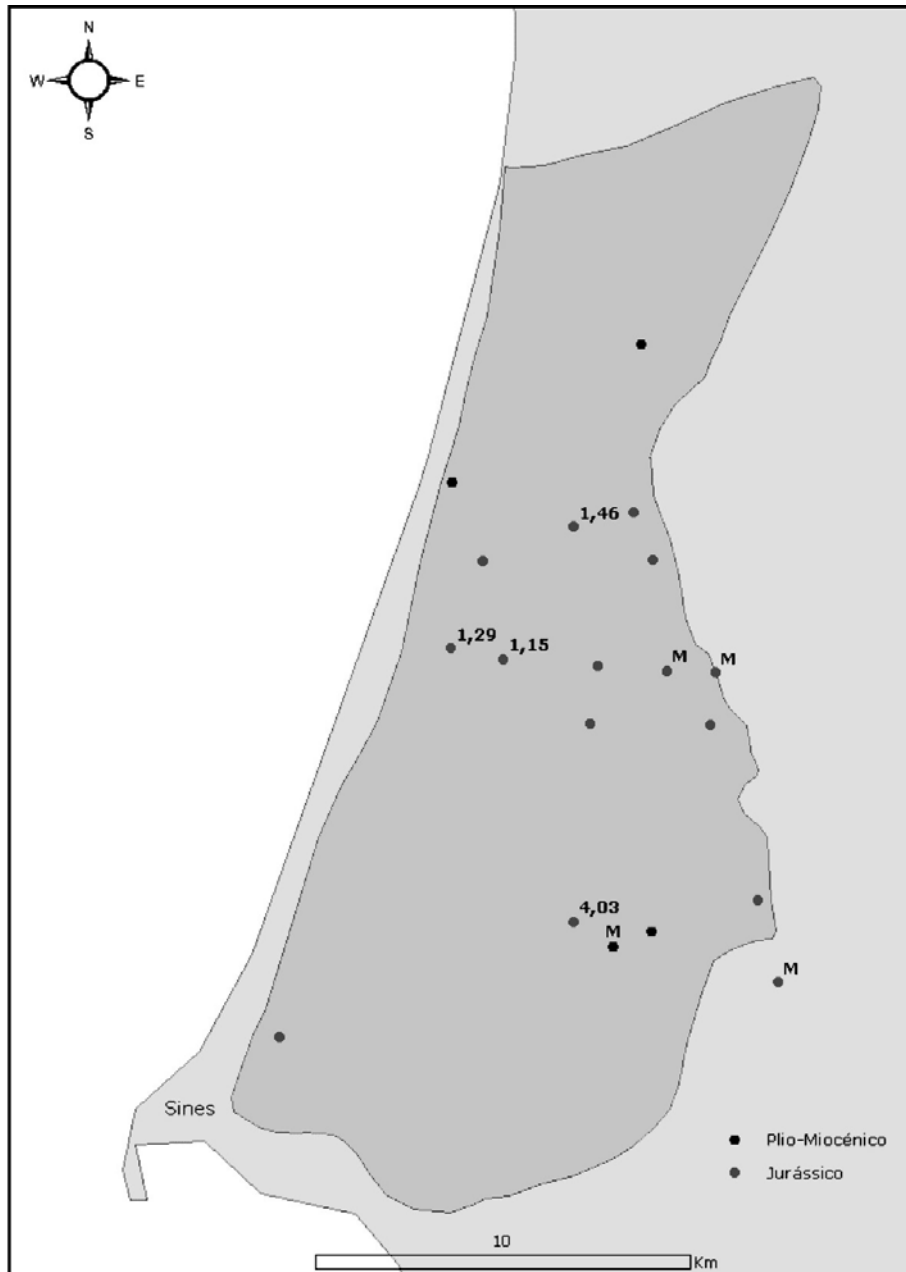


Fig. 12 – Distribuição espacial dos valores de *idade aparente* (ka) obtidos através dos teores em  $^{14}\text{C}$  no sistema aquífero da Bacia de Sines. Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Eocénico e Plio-Miocénico (adaptado de GALEGO FERNANDES, 2004).

## REFERÊNCIAS

- CARREIRA, P.M.; BARBOSA, T.; VALÉRIO, P. & ARAÚJO, M.F. (2003). Teores em trítio nas águas de precipitação em Portugal Continental: variabilidade e factores condicionantes. *Actas IV Congresso Ibérico de Geoquímica*, XIII Semana de Geoquímica, Coimbra, pp. 353-335
- CRAIG, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133 (3465): 1702-1703.
- FONTES, J.Ch. (1981). Palaeowaters. In: *Stable Isotopes Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. International Atomic Energy Agency, *Technical Reports Series* Vienna, 210: 273-302.
- FONTES, J. Ch & GARNIER, J. M. (1979). *Determination of the initial  $^{14}\text{C}$  activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach*. *Water Resources Research*, 15, 2: 399-413.
- GALEGO FERNANDES, P. (2004). *Estudo hidrogeológico dos sistemas aquíferos Sado-Sines: evolução hidrogeoquímica e isotópica*. FCUL, Universidade de Lisboa, 213 pp. Tese de Doutoramento.
- GAT, J.R.; MOOK, W.G. & MEIJER, H.A.J. (2000). Atmospheric water. In: *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications* (W.G. Mook eds.) IHP-V Technical Documents in Hydrology. UNESCO – IAEA, 2, 39: 1-113.
- GONFIANTINI, R. (1981). *The  $\delta$ -notation for expressing stable isotope ratio variations*. In *Stable Isotope Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. International Atomic Energy Agency. *Technical Reports Series*, Vienna, 210: 35-84.
- GONFIANTINI, R. (1994). *Folhas de apoio às aulas de Hidrologia Isotópica*. Université de Paris Sud. (inédito).
- GONFIANTINI, R.; ARÁGUAS-ARÁGUAS, L.; ROZANSKI, K. (1990). Tritium in precipitation: comparison between the years of high tritium (1963-67) and recent years. *Bulletin of Radiation Protection*, 13, 1: 1-6.
- I.A.E.A. (1976). *Procedure and technique critique for tritium enrichment by electrolysis at LAEA laboratory*. Technical Procedure, Vienna nº19: 30 p.
- I.A.E.A. (1981). *Sampling of water for  $^{14}\text{C}$  analysis*. International Atomic Energy Agency. Isotope Hydrology Laboratory. Vienna, 7 p.
- INVERNO C., (1993). *Estratigrafia (substrato hercínico)*. In Notícia explicativa da folha 42-C Santiago do Cacém, Carta geológica 1/50 000, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- LUCAS, L.L. & ÜNTERWEGER, M.P. (2000). Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *J.Res. Natl. Inst. Technol.* 105: 541-549.
- MANUPPELA, G. (1983). O Dogger de Santiago do Cacém. *Comunicações Serviços Geológicos Portugal*, Lisboa, 69, 1: 47-61.
- MANUPPELLA, G. & MOREIRA, J.(1989). Calcários e dolomitos das área de Melides: Santiago do Cacém. *Estudos, Notas e Trabalhos*, D.G.G.M., 31: 79-94.
- MAZOR, E. (1997). *Chemical and isotopic groundwater hydrology: the applied approach*, ed. Marcel Dekker Inc., U.S.A., 413 p.
- PAYNE, B., (1983). Introduction. In Guidebook on nuclear techniques in hydrology. International Atomic Energy Agency. *Technical Reports Series*, Vienna, 91: 1-18.
- ROZANSKI, K; GONFIANTINI, R.; ARÁGUAS-ARÁGUAS, L. (1991). Tritium in the global atmosphere: Distribution patterns and recent trends. *Journal of Physics G: Nuclear Particle Physics*, 17: 5523-5536.
- SOARES, A.M.M. (1989). *O efeito de reservatório oceânico nas águas costeiras de Portugal Continental*. ICEN-LNETI, p. 41-49.