



**Geoquímica dos ETR no sistema termal das Caldeiras da Ribeira Grande,
S.Miguel, Açores**

***REE geochemistry in the thermal system of Caldeiras da Ribeira Grande,
S.Miguel, Azores***

A. Mateus¹, M. Rosário Carvalho², J. C. Nunes³, J. M. Carvalho⁴

¹ Dep. Geologia e CeGUL, Fac. Ciências Univ. Lisboa, Campo Grande, Lisboa, amateus@fc.ul.pt

² Dep. Geologia e CeGUL, Fac. Ciências Univ. Lisboa, Campo Grande, Lisboa, mdrcarvalho@fc.ul.pt

³ Dep. Geociências Univ. Açores e INOVA, Ponta Delgada, Açores, jcnunes@uac.pt

⁴ Dep. Eng. Geotécnica, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, jmc@tarh.pt

Resumo

As manifestações termais localizadas nas Caldeiras da Ribeira Grande (S. Miguel, Açores) correspondem a expressões superficiais do sistema hidrotermal de alta entalpia que se desenvolve no flanco norte do Vulcão do Fogo. Apresentam dinâmica assinalável, registando variações em curtos intervalos de tempo, conforme denunciado pelas flutuações de composição e débito das emissões gasosas e descargas fluidas.

Neste pólo termal, os fluidos aquosos emergentes são ácidos ($\text{pH} < 3$), exibem temperatura em torno de 70°C e mineralização variável, como resultado da mistura dos vapores/gases profundos com águas superficiais e da progressão dos processos de alteração hidrotermal na envolvente rochosa. Estes fluidos apresentam conteúdos significativos em ETR que, uma vez normalizados relativamente aos condritos, revelam fraccionação relativa em ETR leves, a qual depende da hidrólise intensa experimentada pelas rochas traquíticas envolventes do sistema geotérmico por acção de soluções hidrotermais cuja acidez é condicionada pela oxidação do $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ vulcânico. Variações significativas dos conteúdos em ETR são colocadas em evidência quando se comparam os resultados analíticos obtidos na sequência de diferentes campanhas de amostragem (de 1995 a 2008), denunciando perturbações nos mecanismos envolvidos na solubilidade e transporte daqueles elementos químicos na fase fluida. Estas perturbações deverão relacionar-se com modificações nos percursos de reacção fluido/rocha ou nas proporções de mistura dos fluidos termais profundos com águas superficiais, porquanto não há registo de alterações substantivas dos valores de pH ao longo do tempo.

Palavras chave: Elementos do Grupo Terras Raras, Fluidos termais ácidos, Sistemas geotérmicos, Açores

Abstract

The thermal manifestations located in the Caldeiras da Ribeira Grande (S. Miguel, Azores) correspond to shallow expressions of the high-enthalpy hydrothermal system developing along the northern flank of the Fogo volcano. They show remarkable dynamics, recording changes in short time spans, as indicated by variations in composition and flow of gas emissions and fluid discharges.

In this thermal site, the emerging aqueous fluids are acid ($\text{pH} < 3$), hot ($\approx 70^\circ\text{C}$) and display variable mineralisation, as a result of mixing of deep vapours/gases with superficial waters and of the progression of hydrothermal alteration processes in hosting rocks. These fluids present significant REE contents and their normalised patterns in relation to chondrites indicate considerable LREE fractioning; the latter depends on the intense hydrolysis experienced by trachyte rocks hosting the geothermal system due to the action of hydrothermal solutions whose acidity is controlled by the oxidation of $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ of volcanic origin. Noteworthy variations in REE contents become evident when analytical results gathered after different sampling programmes (from 1995 to 2008) are compared, reflecting disturbances in REE solubility and transport mechanisms in fluid phase. These disturbances should be related to changes in fluid/rock reaction paths or in mixing proportions of deep vapours/gases with superficial waters, since there is no record of notable variations of pH values through time.

Keywords: Rare Earth Elements, Acid thermal fluids, Geothermal systems, Azores

1 Introdução

Os Elementos do Grupo das Terras Raras (ETR) revelam grande potencial como traçadores da evolução físico-química de águas termais, bem como dos processos de interacção fluido/rocha em reservatórios geotérmicos (e.g. Michard et al., 1983; Michard e Albarède, 1986; Hopf, 1993; Wheat et al., 2002; Möller et al., 2003; Wood, 2003, 2006). Trata-se de uma linha de investigação que tem vindo a consolidar o seu percurso nos últimos vinte anos, beneficiando da generalização e contínuo aperfeiçoamento das técnicas analíticas adequadas à determinação dos conteúdos em ETR (não raras vezes no limiar dos limites de detecção), bem como dos avanços recentes sobre o conhecimento da solubilidade das fases minerais portadoras aqueles elementos e estabilidade relativa dos vários complexos em solução sob distintas condições físico-químicas (e.g. Henderson, 1984; Humphris, 1984; Grauch, 1989; Michard, 1989; McLennan, 1994; Gieré, 1996; Lewis et al., 1998; Wood, 2003). Não obstante os progressos registados, muito subsiste por fazer no sentido de melhor compreender as variações manifestadas pelos padrões de concentração normalizada em ETR revelados pelos diferentes componentes do sistema termal em função do comportamento das espécies em solução ou suspensão e das composições admitidas pelas rochas reservatório, fluidos, temperatura, pH e Eh. O presente trabalho procura contribuir para o entendimento da geoquímica dos ETR em sistemas geotérmicos activos, reportando os conteúdos naqueles elementos e discutindo sumariamente os factores que condicionam a sua abundância relativa nas águas termais ácidas das Caldeiras da Ribeira Grande (S. Miguel, Açores).

2. O pólo termal das Caldeiras da Ribeira Grande

As manifestações termais localizadas no pólo das Caldeiras da Ribeira Grande (CRG), tal como as nascentes e emanações gasosas da Caldeira Velha, Pico Vermelho, Ladeira da Velha e Lombadas, correspondem a expressões superficiais do sistema hidrotermal de alta entalpia que se desenvolve no flanco norte do Vulcão do Fogo (Ilha de S. Miguel, Açores) a 700-800 m de profundidade (Fig.1; Forjaz, 1994; Carvalho, 1999; Carvalho et al., 2006). Estas manifestações termais apresentam dinâmica assinalável, registando variações de actividade em curtos intervalos de tempo, conforme denunciado pelas flutuações de composição e débito das emissões gasosas e descargas fluidas. Em CRG, o essencial desta dinâmica pode ser apreciado com base no comportamento dos dois centros fumarólicos principais, um dos quais há muito delimitado artificialmente, confinando-se a um tanque com $\approx 10 \times 30$ m que permite a retenção de fluidos quentes e sedimentos; vertem para esta infra-estrutura águas frias, pluvial e subterrânea (captada pela Câmara Municipal da Ribeira Grande), para além dos fluidos quentes que escorrem do segundo centro fumarólico sempre que o seu débito é elevado. Este último centro não apresenta qualquer tipo de delimitação artificial e forma uma "boiling mud-pool" aproximadamente circular ($\approx 3,5$ m de diâmetro) com uma exurgência principal descentrada e em torno da qual as emanações se tornam progressivamente menos húmidas, passando a "steaming-ground"; a distribuição das acumulações de sedimentos argilosos nos domínios externos da "mud-pool", bem como dos precipitados superficiais, permite ainda documentar a migração, desactivação ou activação episódica de diferentes zonas de escape no centro fumarólico ao longo do tempo.

Como resultado da monitorização sismo-vulcânica (Ferreira, 1994), prospecção geotérmica (Truesdell et al., 1984; Silva et al., 1985) e de muitos outros trabalhos de investigação empreendidos no pólo termal CRG (e.g. Ferreira, 1994, Capaccioni et al., 1993 dados não publicados; Carvalho, 1999; Cruz e França, 2006; Terroso, 2005; Freire, 2006; Carvalho e Mateus, 2008; Mateus et al., 2009) conclui-se que: (1) as fumarolas observadas resultam da ascensão de vapor hidrotermal e gases de origem vulcânica; (2) a fracção seca das emissões é dominada por CO_2 , com percentagem molar superior a 98%, fazendo-se acompanhar por quantidades acessórias de H_2S , H_2 , N_2 e CH_4 ; (3) o fluido termal emergente revela temperatura $\approx 70^\circ\text{C}$ (embora ocasionalmente possa atingir $\approx 90^\circ\text{C}$), $\text{pH} < 3$ (condicionado pela oxidação do H_2S vulcânico) e mineralização variável (apresentando condutividade eléctrica entre 185 e 8300 $\mu\text{S}/\text{cm}$), como resultado da mistura dos vapores/gases profundos com águas superficiais (proporção aproximada de 3:1) e dos distintos graus de alteração hidrotermal da envolvente rochosa; e que (4) a formação de depósitos de natureza argilosa com espessura muito variável e mineralogia dominada por caulinite \pm alunite(-jarosite) é fortemente influenciada pela hidrólise extrema em condições ácidas e oxidantes dos feldspatos constituintes das rochas

traquíticas hospedeiras do sistema geotérmico. Mais se conclui que o sistema apresenta vulnerabilidade elevada, alterando as suas características sempre que ocorram (i) oscilações da composição e quantidade de vapor ascendente, (ii) perturbações nas proporções de mistura com as águas superficiais e (iii) variações que afectem a permeabilidade do meio rochoso, perturbando as condutas do fluido ascendente.



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)

3. Amostragem e metodologias analíticas

Em Abril de 2008 colheram-se várias amostras de fluido termal e águas de nascente, posteriormente sujeitas a caracterização detalhada (Carvalho e Mateus, 2008). De entre as diversas análises realizadas, procedeu-se à determinação dos conteúdos em ETR em cinco amostras do fluido retido no tanque e uma da descarga principal na "boiling mud-pool"; todas as amostras foram filtradas *in situ*, recorrendo a filtros de 0,45 μm de diâmetro de poro e acidificadas com ácido nítrico ultra puro. Os conteúdos em ETR foram também medidos em quinze amostras de sedimentos (onze colhidos no tanque e quatro na "mud-pool") após respectiva liofilização, quarteamento e pulverização. Igualmente se determinaram os conteúdos em ETR em seis exemplares de rocha vulcânica (dois deles obtidos em afloramento suficientemente afastado do pólo termal CRG, não manifestando qualquer efeito imputável a alteração hidrotermal) preparados para o efeito de acordo com os procedimentos usuais de corte, trituração, quarteamento, moagem e pulverização. Para todas as amostras de fluido, as concentrações em ETR foram obtidas por ICP-MS com limites de detecção 0,001 $\mu\text{g/L}$ no Activation Laboratories Ltd (Canadá); as análises de sedimento e rocha foram realizadas neste mesmo laboratório recorrendo a FUS-MS com os limites de detecção indicados na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites de detecção para ETR em rochas e sedimentos

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Ppm
0,05	0,1	0,02	0,05	0,01	0,005	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,005	0,01	0,002

4. Resultados

Os resultados analíticos obtidos para os fluidos termais amostrados em CRG são reportados na Tabela 2, onde figuram também alguns dos parâmetros determinados *in situ* em Abril de 2008. Na Tabela 3 apresentam-se, para efeitos de comparação, os conteúdos em ETR revelados pelos fluidos colhidos neste pólo termal na sequência de trabalhos empreendidos nos anos de 1995 (Carvalho, 1999), 2002 e 2006 (Acciaoli et al., 2007), e em Fevereiro de 2008 no âmbito do Projecto INOGAZ (PTDC/CTE-GIN/68851/2006); de notar que os procedimentos de amostragem e de análise usados nestes trabalhos são perfeitamente comparáveis aos praticados no presente estudo. Os conteúdos em ETR determinados para os sedimentos e rochas constam, por sua vez, da Tabela 4; a este propósito importa sublinhar que as rochas vulcânicas analisadas correspondem a traquitos, exceptuando o exemplar com referência CRG-R1 que representa um piroclasto fortemente alterado.

Em termos gerais e conforme esperado, as abundâncias relativas de ETR nas águas termais são muito diferentes entre si, contrastando também de forma assinalável com os conteúdos exibidos pelos sedimentos e rochas hidrotermalmente alteradas. Sobressaem, igualmente, diferenças significativas de concentração em ETR nas águas termais ao longo do tempo, cujo

significado importa discutir. No sentido de interpretar estes resultados analíticos, identificando as principais tendências de comportamento geoquímico para os ETR nos vários componentes do sistema termal (fluidos, sedimentos e rochas), normalizaram-se os valores de concentração indicados nas três tabelas relativamente aos condritos, usando para o efeito os conteúdos reportados em Boynton (1984).

Tabela 2 – Concentrações em ETR nas águas termais de CRG

Abril 2008	Tanque					Fumarola
	T1	T2	T3	T4	T9	CRG-2
T (°C)	35,5	35,6	34,2	35,3	28,8	70,2
pH	5,53	4,21	4,02	3,57	4,27	2,82
Conduct. (µS/cm)	377	215	222	196,5	160,8	3300
Eh (mV)	189	251	263	281	249	364
Unidades µg/L						
La	1,39	4,14	0,432	0,753	0,289	33,9
Ce	2,98	8,4	0,969	1,51	0,55	85,6
Pr	0,377	0,985	0,131	0,176	0,065	11,6
Nd	1,51	3,74	0,584	0,702	0,264	48,6
Sm	0,281	0,663	0,139	0,132	0,06	10,3
Eu	0,02	0,048	0,014	0,012	0,006	1,21
Gd	0,19	0,508	0,107	0,11	0,059	9,14
Tb	0,024	0,064	0,015	0,016	0,008	1,46
Dy	0,106	0,26	0,076	0,076	0,035	7,45
Ho	0,016	0,039	0,014	0,013	0,007	1,27
Er	0,045	0,101	0,034	0,032	0,017	3,49
Tm	0,005	0,011	0,004	0,004	0,002	0,449
Yb	0,033	0,064	0,029	0,023	0,014	3,07
Lu	0,004	0,008	0,004	0,003	0,002	0,426

Tabela 3 – Concentrações em ETR nas águas termais de CRG obtidas em outros estudos

	Fumarola 1995	Fumarola 2002	Fumarola 2006	Fumarola Fev2008	Tanque Fev2008
T (°C)			70.3	66.2	44.2
pH		2.3	2.42	2.91	2.89
Conduct. (µS/cm)		3030	2160	878	753
Eh (mV)			526	522	566
Unidades µg/L					
La	68.062	28.000	21.100	6.100	2.310
Ce	223.640	81.410	56.200	17.000	6.370
Pr	30.945	13.280	8.010	2.510	0.984
Nd	126.279	61.000	33.200	10.500	4.310
Sm	26.741	12.530	7.590	2.430	1.130
Eu	3.210	1.230	0.827	0.276	0.109
Gd	26.787	8.200	6.270	2.320	1.030
Tb	3.937	1.590	0.863	0.363	0.148
Dy	21.466	6.760	4.030	1.840	0.666
Ho	3.377	1.190	0.692	0.320	0.112
Er	9.493	3.120	1.880	0.865	0.282
Tm	1.316	0.450	0.226	0.107	0.032
Yb	9.162	2.670	1.590	0.719	0.199
Lu	1.300	0.400	0.220	0.100	0.027

Tabela 4 – Concentrações em ETR nos sedimentos e rochas

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
SEDIMENTOS														
<i>Tanque</i>														
CRG-L1A	351	567	54.8	164	29.7	2.08	22.5	3.82	22.7	4.49	13.5	1.98	12.3	1.72
CRG-L1B	329	539	52.1	164	29.3	2.16	22.2	3.73	22.1	4.27	13	1.96	11.8	1.64
CRG-L2A	331	530	50.2	149	26.3	1.86	19.6	3.33	20.1	4.07	12.1	1.82	11.2	1.55
CRG-L2B	362	595	58.2	176	32.4	2.15	24.8	4.14	24.7	4.93	14.5	2.15	13.1	1.78
CRG-L3A	337	548	52.6	160	29.2	1.93	21.6	3.73	22	4.34	13	1.94	12	1.66
CRG-L3B	350	569	54.9	169	30.3	1.97	22.7	3.79	22.8	4.56	13.6	2.02	12.3	1.73
CRG-L4B	335	538	51.5	155	28.4	1.95	21	3.54	21.3	4.18	12.6	1.89	11.5	1.6
CRG-L4A	318	514	48.6	144	25.8	1.87	19.6	3.34	20	3.96	12	1.8	11.3	1.53
CRG-L6A	316	479	43.3	130	22.6	1.67	16.3	2.79	16.7	3.38	10.2	1.53	9.48	1.34
CRG-L6B	294	470	44.2	137	23.8	1.78	17.9	3.07	18.3	3.65	11	1.66	10.1	1.42
CRG-L7	254	392	35.2	100	17.9	1.57	13.3	2.33	14.1	2.88	8.67	1.32	8.35	1.15
<i>Fumarola</i>														
CRG-LC1	228	354	31.4	83	14.1	1.37	9.8	1.69	10.5	2.11	6.45	1.01	6.29	0.898
CRG-LC2A	205	307	25.1	62.5	8.92	1.11	5.21	0.94	5.83	1.21	3.82	0.61	4	0.581
CRG-LC3	348	553	50.8	144	25.2	1.74	18.9	3.21	19.5	4.02	11.9	1.76	11.1	1.56
CRG-LC4	217	305	22.9	54.4	8	0.694	5.56	1.07	6.97	1.47	4.71	0.768	5	0.721
ROCHAS														
CRG-R1	226	295	20.2	40.7	5.29	0.334	3.21	0.69	4.94	1.14	3.93	0.686	4.68	0.707
CRG-R2	137	267	26.7	86.1	16.6	0.964	11.8	2.04	12.2	2.44	7.29	1.15	7.42	1.03
CRG-R3	91.3	167	15.9	50.7	9.9	1.2	7.65	1.35	8.49	1.78	5.47	0.883	5.72	0.813
CRG-R4	156	299	31.6	105	21	1.63	15.1	2.51	15	2.95	8.63	1.32	8.29	1.12
CRG-R5	117	207	21.3	68.2	13.7	1.23	10.5	1.83	11.1	2.27	6.91	1.07	6.56	0.909
CRG-P2C	60.2	97.1	8.67	25	4.5	0.452	3.26	0.53	3.23	0.67	2.09	0.34	2.21	0.306

5. Discussão

Os padrões de concentração normalizada em ETR (Fig. 2) consubstanciam a forte afinidade geoquímica entre os dois tipos de fluido amostrados no pólo CRG e fornecem informações adicionais sobre os processos condicionantes da sua composição. Efectivamente, o fluido colhido na exsurgência fumarólica revela conteúdos elevados em ETR (10^{-2} a 10^{-1} vezes os condritos), contrastando com os seus equivalentes diluídos no tanque, para os quais as concentrações nos mesmos elementos se posicionam entre $\approx 10^{-4}$ a 10^{-2} vezes os condritos. Os padrões de concentração normalizada manifestam ainda claro paralelismo e seguem os documentados na literatura para fluidos geotérmicos ácidos ricos em SO_4^{2-} , manifestando declive negativo e uma pequena mas distinta anomalia negativa em Eu que separa os subconjuntos [La-Sm] e [Gd-Lu]. Estas características denunciam a vincada dependência dos processos de alteração das rochas encaixantes, concorrendo para a fraccionação de ETR leves por fluidos com pH entre 2 e 4, cuja acidez é, na sua essência, imputável a oxidação do H_2S vulcânico (e.g. Wood, 2003; 2006). Nestas circunstâncias adquire especial interesse a comparação com resultados analíticos obtidos em outras campanhas de amostragem.

Em Fevereiro de 2008, no âmbito do Projecto INOGAZ (PTDC/CTE-GIN/68851/2006), colheram-se amostras da fumarola e do tanque, cujos conteúdos normalizados em ETR se encontram projectados na Fig. 3. Não obstante os padrões de concentração normalizada seguirem um traçado similar aos determinados para as amostras colhidas em Abril do mesmo ano, certo é que os conteúdos elementares são mais baixos para a exsurgência fumarólica e comparativamente mais elevados para o fluido retido no tanque. Tal implica o estabelecimento de condições propícias à alteração dos factores que governam a fraccionação e/ou o transporte dos ETR em curto intervalo de tempo (entre Fevereiro e Abril de 2008). Por outras palavras, a diminuição dos conteúdos em ETR na exsurgência fumarólica pode ser devida a flutuações dos

valores de pH no fluido (suficientes para afectar os mecanismos de fraccionção) ou modificações nos percursos de reacção fluido/rocha que (temporariamente?) impediram a formação de coloides e/ou de complexos iónicos necessários ao seu transporte em solução (e permitindo a fixação em fases minerais neoformadas?). Dado que a acidez destes fluidos tem permanecido no intervalo de pH entre 2 e 3 (pelo menos desde que há registo fidedigno das determinações de acidez), reflectindo essencialmente a oxidação do H_2S vulcânico, então a quebra registada pelos conteúdos em ETR pode ser interpretada como o resultado de perturbações nos mecanismos de solubilidade e transporte destes elementos químicos na fase fluida; e tal pode ser atribuído a modificações relativamente subtis e heterogéneas nas proporções de mistura dos fluidos termais profundos com águas superficiais (conduzindo a diluições, oscilações de Eh e de temperatura), porquanto processos como a despressurização

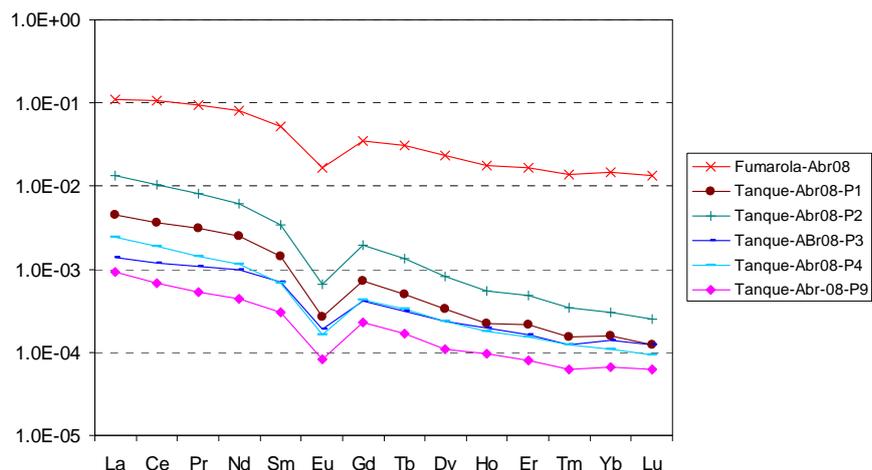


Fig. 2 – Padrões de concentração normalizada das águas termais colhidas em Abril de 2008.

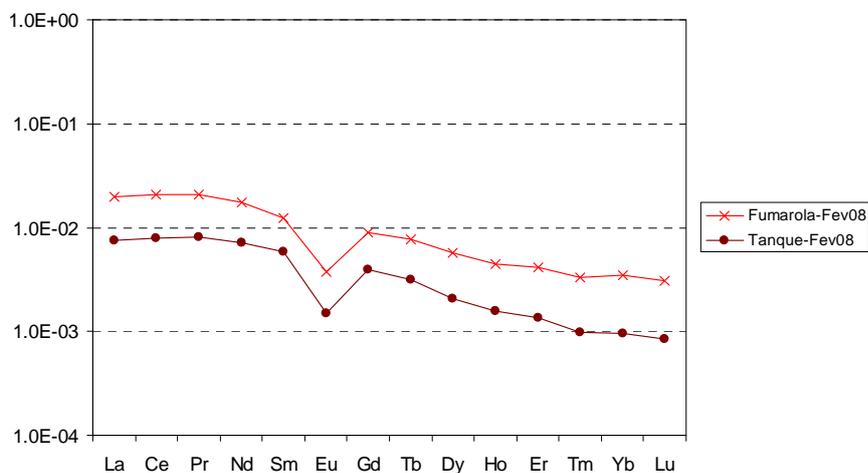


Fig. 3 – Padrões de concentração normalizada das águas termais colhidas em Fevereiro de 2008.

súbita do sistema geotérmico se traduziriam, inevitavelmente, por mudanças substantivas de pH e temperatura, entre outras.

Alterações equivalentes, embora em sentido contrário e com magnitude inferior, poderão explicar o incremento de concentração relativa no fluido retido no tanque, cuja assinatura química global não é indiferente à escorrência oriunda do centro fumarólico não delimitado e à pluviosidade (ambas variáveis no tempo), admitindo manutenção das características químicas da água de nascente que alimenta o tanque com caudal relativamente constante.

Comparando agora os resultados analíticos obtidos para a exsurgência fumarólica em 1995, 2006, Fev08 e Abr08 (Fig. 4), verifica-se que entre 1995 e Fev08 o fluido registou quebra acentuada dos conteúdos em ETR, recuperando em Abr08 para valores ligeiramente acima dos

obtidos em 2006. O traçado destes padrões normalizados de concentração, por analogia com o reportado por Wood (2006) para o sistema Taupo (Nova Zelândia), permite excluir a possibilidade da acidez dos fluidos termais ser devida à introdução de voláteis ácidos magmáticos. Deste modo, e uma vez mais, os dados disponíveis permitem convergir para a interpretação de que acidez do fluido é essencialmente devida à oxidação do H_2S vulcânico; assim, o acentuado decréscimo dos conteúdos em ETR nos fluidos termais da fumarola entre 1995 e 2006 volta a denunciar a possibilidade de ter ocorrido perturbações nos mecanismos de solubilidade e transporte destes elementos químicos na fase fluida; tal é compatível com os enriquecimentos relativos em ETR revelados pelos sedimentos acumulados no tanque e *mudpool*.

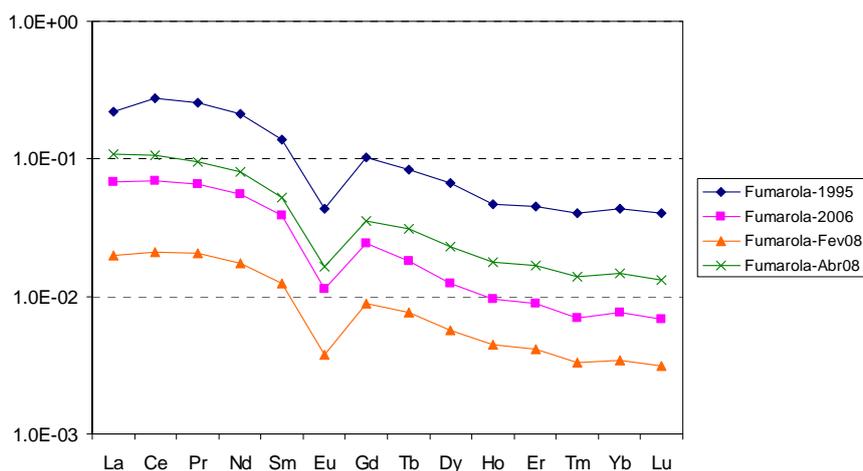


Fig. 4 – Comparação dos padrões de concentração normalizada para águas termais colhidas em diferentes ocasiões.

A Fig. 5 permite comparar os padrões de concentração normalizada em ETR para o fluido termal da fumarola e sedimentos adjacentes. Para além do claro contraste existente entre os valores de concentração (o sedimento revelando conteúdos 10^3 a 10^4 vezes superiores) e da anomalia negativa em Eu, verifica-se que os braços [La-Sm] e [Gd-Lu] assumem traçado distinto: nos sedimentos, as TR leves são abundantes, denunciando fraccionação significativa em relação às TR pesadas; estas últimas, experimentam fraccionação incipiente apenas no fluido, conforme sugerido pelo declive negativo do padrão respectivo.

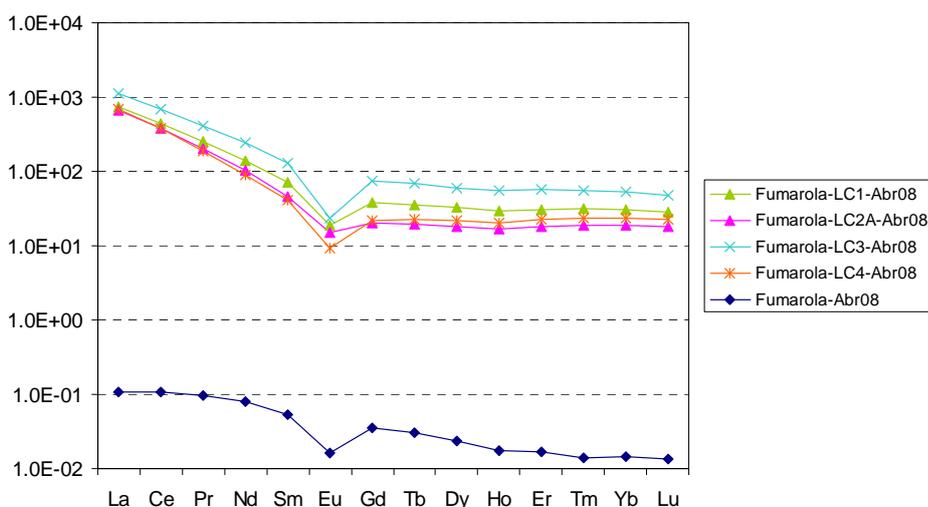


Fig. 5 – Padrões de concentração normalizada para os sedimentos colhidos junto à exurgência fumarólica (LCn) e sua comparação com o padrão obtido para o fluido termal neste local.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado na interpretação dos padrões de concentração normalizada em ETR para os sedimentos acumulados no tanque, porquanto os fluidos residentes nesta infra-estrutura são análogos aos emergentes na fumarola, embora manifestando diferenças composicionais que se explicam em função da diluição por mistura com águas pluviais e de nascente (Fig. 6). Não obstante esta semelhança, salienta-se o facto dos valores de concentração em ETR nos sedimentos acumulados no tanque serem 10^4 vezes superiores aos do fluido termal e, conseqüentemente, equivalentes ou ≈ 10 vezes acima dos conteúdos admitidos pelos sedimentos junto a fumarola. O contraste composicional existente entre os dois tipos de sedimentos sugere então que parte do enriquecimento em ETR revelado pelas acumulações retidas no tanque se pode ficar a dever a processos tardios de decantação ou floculação que, por razões hidrodinâmicas ou mistura com águas frias, se estabelecerão com maior dificuldade na "boiling mud-pool".

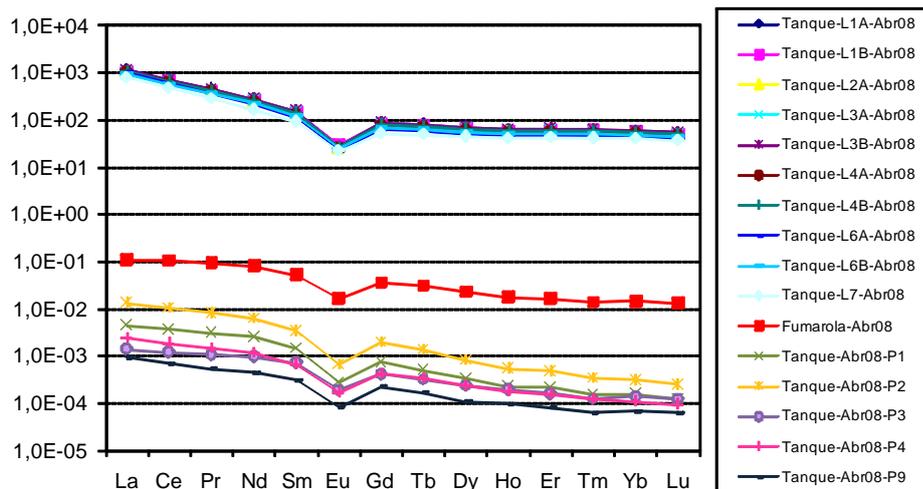


Fig. 6 – Padrões de concentração normalizada para os sedimentos colhidos no tanque (L1) e sua comparação com os padrões obtidos para as águas termais.

Neste contexto, cabe ainda apreciar o comportamento dos ETR nas rochas vulcânicas envolventes do sistema geotérmico, comparando-o com o que caracteriza o fluido termal amostrado na fumarola. Para o efeito e em conformidade com o que foi realizado para os fluidos e sedimentos, normalizaram-se os valores de concentração medidos para os ETR relativamente aos condritos, obtendo-se os padrões normalizados de concentração patentes na Fig. 7. Nesta base, verifica-se que os conteúdos em ETR nas diferentes rochas se posicionam 10^2 a 10^3 vezes acima dos valores que caracterizam o fluido termal.

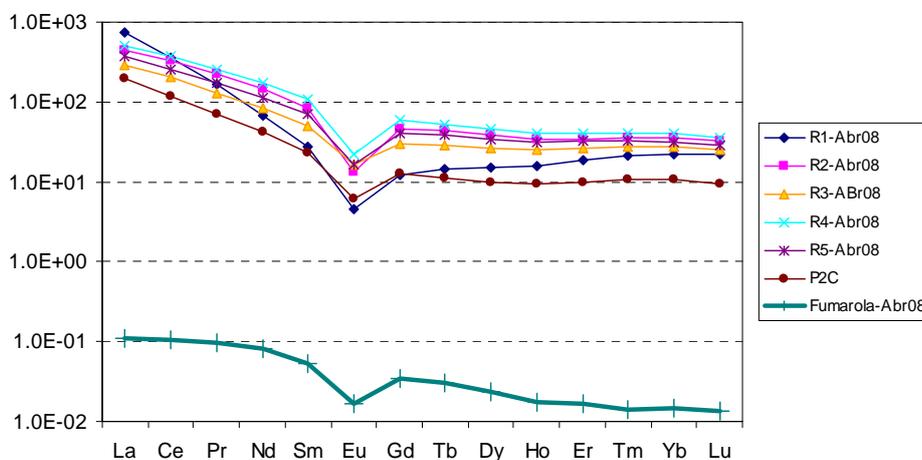


Fig. 7 – Padrões de concentração normalizada para as rochas colhidas em Abril de 2008 junto à exsurgência fumarólica (R1, R2, R3 e P2C) e longe da mesma (R4 e R5).

Não obstante o traçado obtido para as diferentes amostras manifestar uma semelhança generalizada (reflectindo afinidade geoquímica), existem diferenças que importa precisar e interpretar:

- (1) Todas as amostras revelam padrões que apresentam anomalia negativa em Eu, denunciando a manutenção de condições redox propícias à conservação de Eu^{2+} ;
- (2) O padrão para CRG-R1 traduz maior fraccionação em ETR leves e pesadas; por outras palavras, em comparação com os traquitos, a rocha piroclástica manifesta maior enriquecimento em ETR (especialmente em La, Ce, Tm, Yb, Lu) e não deverá ser volumetricamente significativa no domínio rochoso onde o fluido adquiriu a sua assinatura geoquímica, pois este último tende a seguir o comportamento exibido pelas rochas de natureza traquítica;
- (3) Nos traquitos, a quantidade relativa de ETR varia de forma inversa com a intensidade da alteração hidrotermal; i.e. quanto mais forte é a alteração, menor a concentração global em ETR e, em especial, do subgrupo [Gd-Lu], conforme testemunhado pelo exemplar CRG-P2C; no subgrupo [La-Sm] as taxas de empobrecimento não são equivalentes para todos os elementos, havendo condições para que a rocha alterada retenha proporcionalmente maiores quantidades de La e Ce;
- (4) A comparação dos padrões obtidos para CRG-P2C e fluido termal revela, por último, que os mecanismos de fraccionação activos durante a alteração hidrotermal das rochas traquíticas conduzem a maiores empobrecimentos do subgrupo [Gd-Lu].

6. Conclusões

O presente estudo, tomando como referência as várias componentes do sistema CRG, corrobora o uso potencial dos ETR como traçadores dos processos de interacção fluido/rocha e evolução físico-química dos fluidos termais com eles relacionados. Efectivamente, tal como acontece com muitos fluidos termais ácidos e sulfatados associados a sistemas geotérmicos activos, os que emergem nas CRG apresentam conteúdos significativos em ETR; os seus padrões de concentração normalizada relativamente aos condritos, revelando declive negativo e uma pequena mas distinta anomalia em Eu, reflectem fraccionação relativa em ETR leves, a qual depende da intensidade de alteração experimentada pelas rochas traquíticas por acção de fluidos cuja acidez acentuada ($\text{pH} < 3$) é condicionada pela oxidação do $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ vulcânico.

Variações significativas dos conteúdos em ETR, assinaláveis em curtos intervalos de tempo, deverão reflectir perturbações nos mecanismos envolvidos na solubilidade e transporte destes elementos químicos na fase fluida, pois, de acordo com os registos existentes, parecem não haver alterações substantivas dos valores de pH ao longo do tempo (geralmente compreendido entre 2 e 3). Estas perturbações deverão assim relacionar-se com modificações nos percursos de reacção fluido/rocha ou nas proporções de mistura dos fluidos termais profundos com águas superficiais. Processos tardios de decantação ou floculação podem, adicionalmente, concorrer para enriquecimentos relativos em ETR dos sedimentos acumulados no tanque, em comparação com os depositados na "boiling mud-pool".

Agradecimentos

São devidos agradecimentos ao 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), assim como ao Projecto INOGAZ (PTDC/CTE-GIN/68851/2006) pela disponibilização dos resultados analíticos obtidos para as amostras de fluido colhidas na campanha de Fevereiro de 2008.

Referências

- Acciaoli, M.H., Serrano, P., Rodrigues, B., 2007, Interacção geosférica em ilhas oceânicas: os Vulcões do Fogo (Açores) e Fogo (Cabo Verde), Projecto Intergeofogos (POCTI-35614-CTA-99), Relatório Final. Univ. Aveiro, Aveiro.
- Boynnton, W.V., 1984, Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.), Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, pp. 63-114.
- Carvalho, M.R., 1999, Hidrogeologia do Maciço Vulcânico de Água de Pau/Fogo (S. Miguel – Açores). Tese de doutoramento, Univ. Lisboa, Lisboa, 445 pp.

- 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", 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 Research 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. Univ. Açores, Ponta Delgada, 183 pp.
- Forjaz, V.H., 1994, Geologia económica e aplicada da ilha de S. Miguel (Açores): recursos vulcano-geotérmicos. Tese de doutoramento, Univ. Açores, Ponta Delgada, 599 pp.
- Freire, P., 2006, Águas minerais da Ilha de S. Miguel (Açores): caracterização hidrogeológica e implicações para a monitorização vulcanológica. Tese de mestrado, Univ. Açores, Ponta Delgada, 272 pp.
- Gieré, R., 1996, Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. Mineralogical Society Series 7, 105-150.
- Grauch, R.I., 1989, Rare earth elements in metamorphic rocks. Reviews in Mineralogy 21, 147-167.
- Henderson, P., 1984, General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In Henderson, P. (Ed.), Rare earth element geochemistry, Amsterdam, Elsevier, pp. 1-32.
- Hopf, S., 1993, Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand. J. Geochem. Explor. 47, 333-357.
- Humphris, S.E., 1984, The mobility of the rare earth elements in the crust. In: Henderson, P. (Ed.), Rare earth element geochemistry, Amsterdam, Elsevier, pp. 317-342.
- Lewis, A.J., Komminou, A., Yardley, B.W.D., Palmer, M.R., 1998, Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. Geochim. et Cosmochim. Acta 62, 657-663.
- Mateus, A., Carvalho, M.R., Nunes J.C., Carvalho, J.M., (2009), Formação do fluido termal e das lamas associadas à pluma de vapor ácido das Caldeiras da Ribeira Grande (S. Miguel, Açores). In: J.C. Nunes, J.M. Carvalho, R.F. Rubio (Eds.), Termalismo e Águas Engarrafadas, Encontro Internacional de Termalismo e Turismo Rural, III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, INOVA, Ponta Delgada, pp. 279-288.
- McLennan, S.M., 1994, Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect. Geochim. et Cosmochim. Acta 53, 745-750.
- Michard, A., 1989, Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. Geochim. et Cosmochim. Acta 53, 745-750.
- Michard, A., Albarède, F., 1986, The REE content in some hydrothermal fluids. Chem. Geol. 55, 51-60.
- Michard, A., Albarède, F., Michard, A., Minster, J.F., Charlou, J.L., 1983, Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N). Nature 303, 795-797.
- Möller, P., Dulski, P., Morteani, G., 2003, Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and vapour of Larderello-Travale geothermal field, Tuscany (Central Italy). Geochim. et Cosmochim. Acta 67, 171-183.
- Nunes, J.C., 2004, Geologia. In: Forjaz, V.H. (Ed.), Atlas Básico dos Açores. Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada, pp. 60-62.
- Silva, A.M.R., Duffield, W.A., Muffler, P., 1985, Geothermal Studies of Agua de Pau Volcano, São Miguel, Azores. Transactions 9, 395-399.
- Terroso, D.G.F., 2005, Argilas/lamas e águas termais das Furnas (Açores) avaliação das propriedades físicas e químicas relevantes para utilização em peloterapia. Tese de Mestrado em Minerais e Rochas Industriais, Universidade de Aveiro, Aveiro, 97 pp.
- Truesdell, A.H., Nehring, N.L., Janik, C.J., 1984, Final Report: Geochemical study of thermal fluids from São Miguel Island, Azores. USGS-USAID Azores Geothermal Project. TA Grant 150-001 (BIVD), PASA no POR-0001-P-IC-2123-00, USDI, Geological Survey, 16 pp.
- Wheat, C.G., Mottl, M.J., Rudnicki, M., 2002, Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. Geochim. et Cosmochim. Acta 66, 3693-3705.
- Wood, S.A., 2003, The geochemistry of rare elements and yttrium in geothermal waters. In: Simmons, S.F., Graham, I. (Eds.), Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth, Society of Economic Geology Special Publication 10, pp. 133-158.
- Wood, S.A., 2006, Rare element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. J. Geochemical Exploration 89, 424-427.