



Evolução hidrogeoquímica das águas minerais das Caldas da Cavaca: avaliação preliminar

CARLOS MIGUEL VIEIRA RODRIGUES

Outubro de 2018



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Evolução hidrogeoquímica das águas minerais das Caldas da Cavaca: avaliação preliminar

Carlos Miguel Vieira Rodrigues



isep Instituto Superior de Engenharia do Porto



P. PORTO

2018

(página propositadamente em branco)



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Evolução hidrogeoquímica das águas minerais das Caldas da Cavaca: avaliação preliminar

Carlos Miguel Vieira Rodrigues

1091424

*Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente**, realizada sob a orientação da Doutora Maria José Coxito Afonso, Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP.*

(página propositadamente em branco)

Agradecimentos

Durante o desenvolvimento desta dissertação tive o apoio de muitas pessoas presentes na minha vida, a nível profissional e pessoal. Todas elas foram importantes nesta minha fase académica.

Gostava de começar por agradecer à minha orientadora científica, Doutora Maria José Afonso (DEG|ISEP), por ter aceitado esta proposta. Auxiliou-me e mostrou-se sempre disponível para o esclarecimento de qualquer dúvida, e com isso a possibilidade constante de estar sempre ao meu lado no desenvolvimento da dissertação, bem como nas sugestões de melhoria da tese. Sou também agradecido pelo espírito motivador em todas as reuniões de trabalho durante o desenvolvimento da tese, e por todo o material disponibilizado ao longo do tempo, para a evolução da dissertação. Muito obrigado pela ajuda e igualmente pela paciência!

Ao Centro de Prestação de Serviços Especializados Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada (Labcarga|ISEP) do Instituto Superior de Engenharia do Porto, na pessoa do seu director Prof. Helder I. Chaminé, por todas as facilidades concedidas na utilização dos recursos do laboratório, bem como na partilha de informação cartográfica e bibliográfica fundamental ao desenvolvimento deste trabalho. Ao Prof. Helder I. Chaminé agradeço igualmente as palavras motivadoras proferidas durante o desenvolvimento da dissertação.

Gostaria também de agradecer a toda equipa do Labcarga|ISEP, em particular à Dra. Liliana Freitas, pelo ambiente acolhedor, que ajudou a levar a bom porto esta tese.

Para finalizar, um agradecimento à minha mãe e irmã pelas opiniões, apoio, motivação e paciência e por me terem proporcionado uma viagem à região das Caldas da Cavaca. Agradeço ainda, por terem estado sempre ao meu lado durante o meu trabalho, no qual foram e serão sempre importantes para a minha vida. Se não fosse por elas eu não estaria onde estou hoje... Muito Obrigado!

(página propositadamente em branco)

Palavras-chave

Hidrogeoquímica, águas minerais sulfúreas, Caldas da Cavaca, Centro de Portugal

Resumo

O principal objectivo desta dissertação foi avaliar a evolução hidrogeoquímica das águas minerais das Caldas da Cavaca, para uma melhor compreensão do modelo hidrogeológico conceptual deste sistema hidromineral. Desta forma, foram coligidos numerosos dados hidroquímicos, quer da nascente clássica (Nossa Senhora dos Remédios spring ou Furo Velho), quer de 3 furos (Furo Novo, Furo 2 e Furo 3). Foram compiladas e analisadas 134 análises hidroquímicas no período 1939-2012, incluindo características organolépticas (cheiro, cor e turbidez), diversas propriedades físicoquímicas (temperatura, pH, condutividade eléctrica, sulfuração, etc), os principais catiões e aniões (bicarbonato, fluoreto, sódio, lítio, etc) e os elementos vestigiais (chumbo, tungsténio, boro, etc). Foram igualmente reunidos e discutidos alguns dados isotópicos (oxigénio-18, deutério e trítio). O recurso hidromineral das Caldas da Cavaca está condicionado pela litologia e pelas condições tectónicas. As análises químicas revelaram que as águas minerais das Caldas da Cavaca apresentam uma boa estabilidade química nos últimos 80 anos. Estas águas são orto- a hipertermais, fracamente mineralizadas, de reacção alcalina, sulfídricas, bicarbonatadas sódicas, carbonatadas e muito fluoretadas. Estas características são claramente distintas das águas normais da região. As águas das Caldas da Cavaca são bastante diferentes, em diversos parâmetros, às águas minerais de Entre-os-Rios. Os dados isotópicos permitiram concluir que as águas das Caldas da Cavaca têm uma origem meteórica, com um tempo de residência longo no sistema aquífero, e que são, muito provavelmente, submodernas, com uma recarga anterior a 1952. Na região das Caldas da Cavaca coexistem três sistemas aquíferos, um sistema aquífero superficial, relacionado com os depósitos aluvionares, e um sistema livre a semi-confinado, no maciço alterado e no granito fracturado, ambos com circulação de águas normais, e um sistema aquífero profundo, confinado, controlado por uma estrutura tectónica profunda, no granito são, com circulação de água mineral.

(página propositadamente em branco)

Keywords

Hydrogeochemistry, Sulphurous mineral waters, Caldas da Cavaca, Central Portugal

Abstract

The main goal of this dissertation was to evaluate the hydrogeochemical evolution of the sulphurous mineral waters of Caldas da Cavaca, to a better understanding of the hydrogeological conceptual model of this hydromineral system. To achieve this purpose, hydrochemical data were collected, both from a spring (Nossa Senhora dos Remédios spring or Furo Velho) and 3 boreholes (Furo Novo, Furo 2 and Furo 3). 134 hydrochemical analyses were assembled, including organoleptic characteristics (smell, color, and turbidity), several physico-chemical properties (temperature, pH, electrical conductivity, sulphuration, etc), major cations and anions (bicarbonate, fluoride, sodium, lithium, etc) and minor elements (lead, tungsten, boron, etc) from the 1939-2012 period. Moreover, some isotopical data was gathered and discussed (oxygen-18, deuterium and tritium). The hydromineral resource of Caldas da Cavaca is controlled by lithology and tectonic conditions. Chemical analyses revealed that Caldas da Cavaca mineral waters have a good chemical constancy throughout the last 80 years. These waters have a medium to high temperature, a relatively low mineralization, are clearly alkaline, sulphydric, sodium-bicarbonated, carbonated, and highly fluorinated. These characteristics are different from the normal groundwaters of the region. Caldas da Cavaca mineral waters are, in several parameters, quite different from Entre-os-Rios mineral waters. Isotopic data permitted to conclude that Caldas da Cavaca mineral waters have a meteoric origin, with a long residence time in the aquifer system, and that these waters are, most probably, submodern, recharged prior to 1952. In Caldas da Cavaca region three aquifer systems coexist, a shallow unconfined related to the alluvia cover, and an unconfined to semi-confined aquifer, in the weathered rock mass and in fractured granite, both with normal waters, and a deep confined hydromineral aquifer, clearly controlled by a deep fault zone, in the fresh granite, with mineral water flow.

(página propositadamente em branco)

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Enquadramento, Objectivos e Metodologias | 3 |
| 2. Hidrogeologia Aplicada | 7 |
| 2.1. A água subterrânea e o ciclo hidrológico | 7 |
| 2.2. Aquíferos: conceito e tipos | 10 |
| 3. Características físico-químicas e outras propriedades da água | 19 |
| 3.1. Diagramas hidrogeoquímicos..... | 21 |
| 3.2. Isótopos ambientais: breves noções..... | 23 |
| 4. Águas Minerais..... | 27 |
| 4.1. Tipos Hidrogeoquímicos..... | 29 |
| 5. Caso de Estudo: o recurso hidromineral das Caldas da Cavaca | 39 |
| 5.1. Breve resenha histórica das águas das Caldas da Cavaca | 39 |
| 5.2. Enquadramento geográfico, geomorfológico e geotectónico | 40 |
| 5.3. Hidroclimatologia e recarga | 49 |
| 5.4. Caracterização hidrogeoquímica..... | 50 |
| 5.5. Águas das Caldas da Cavaca versus outras águas sulfúreas..... | 74 |
| 5.6. Águas minerais versus águas normais na área das Caldas da Cavaca..... | 82 |
| 5.7. Origem e idade das águas minerais das Caldas da Cavaca | 84 |
| 5.8. Modelo hidrogeológico conceptual | 85 |
| 6. Conclusões..... | 89 |
| Referências bibliográficas | 93 |

(página propositadamente em branco)

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. O Ciclo Hidrológico (IPQ, 2012). | 8 |
| Figura 2. Tipos de aquíferos de acordo com as suas condições hidráulicas (IPQ, 2012). | 12 |
| Figura 3. Distribuição dos principais sistemas aquíferos em Portugal Continental (adaptado de http://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=4&idItem=3&idSubtem=link1). | 14 |
| Figura 4. Localização das 46 Massas de Água Subterrânea em Portugal Continental e respectivo meio hidrogeológico em que se desenvolvem (APA, 2016). | 15 |
| Figura 5. Exemplo de construção do diagrama de Piper (adaptado de Sanders, 1998). | 22 |
| Figura 6. Exemplo de construção de um diagrama de Stiff (adaptado de http://hidrologia.usal.es/Complementos/Representar_Piper_y_Stiff.pdf). | 22 |
| Figura 7. Diagrama de Schoeller-Berkaloff (Fetter, 2001). | 23 |
| Figura 8. Distribuição e quimismo das águas minerais em Portugal Continental (adaptado de Atlas do Ambiente, http://sniamb.apambiente.pt/atlas/). | 31 |
| Figura 9. Quimismo das ocorrências termiais nas principais unidades geotectónicas de Portugal (IGM, 1998). | 33 |
| Figura 10. Mapa das águas minerais naturais em Portugal Continental (http://www.dgeg.gov.pt/). | 34 |
| Figura 11. Morfologia da área das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011). | 41 |
| Figura 12. Principais bacias hidrográficas na área das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011). | 41 |
| Figura 13. Esboço geomorfológico da área envolvente das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011). | 42 |
| Figura 14. Enquadramento regional da área das Caldas da Cavaca. A) enquadramento morfotectónico regional; B) imagem de satélite (adaptada de Landsat 7 ETM+ 2000/01; bandas 7-4-5 = RGB) e nascentes hidrominerais (adaptadas de Carvalho, 2006); C) relevo sombreado e geologia regional (adaptado de Oliveira et al., 1992); D) declives das vertentes (Teixeira, 2011).. | 43 |
| Figura 15. Esboço geológico (adaptado de Carvalho et al., 2005a) e diagrama de roseta dos lineamentos tectónicos da área das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011). | 44 |
| Figura 16. Esboço hidrogeológico e características das unidades hidrogeológicas definidas para a área das Caldas da Cavaca (adaptado de Teixeira, 2011). | 46 |
| Figura 17. Corte esquemático do Furo Velho (segundo Freire de Andrade, 1935) e perfil esquemático do Furo Novo (Teixeira, 2011). | 47 |
| Figura 18. Corte esquemático do Furo 2 (Teixeira, 2011). | 47 |
| Figura 19. Corte esquemático do Furo 3 (Teixeira, 2011). | 48 |
| Figura 20. Perfil geológico interpretativo da área das Caldas da Cavaca, recriando as condições geológicas do grau de alteração e os principais constrangimentos hidrogeológicos (sobre-elevação vertical de 3 vezes a escala horizontal), (Teixeira, 2011). | 48 |
| Figura 21. Balanço hidrológico sequencial mensal relativo à estação climatológica de Aguiar da Beira para uma capacidade de água utilizável de 150mm (SH – Excedentes hídricos; DH – Déficit hídrico; CS - cedência de água pelo solo; R – Reposição de água no solo), (Teixeira, 2011). | 49 |
| Figura 22. Valores da temperatura da água das Caldas da Cavaca. | 51 |
| Figura 23. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao pH da água das Caldas da Cavaca. | 51 |
| Figura 24. Valores de pH da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012. | 52 |
| Figura 25. Valores de Potencial Redox da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2008.. | 52 |
| Figura 26. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Condutividade Eléctrica da água das Caldas da Cavaca. | 53 |
| Figura 27. Valores de Condutividade Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012. | 53 |
| Figura 28. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Resistividade Eléctrica da água das Caldas da Cavaca. | 54 |
| Figura 29. Valores de Resistividade Eléctrica (Ohm.cm) da água dos 2 furos para o período temporal 2008-2012. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 30. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Resíduo Seco a 180°C da água das Caldas da Cavaca..... | 55 |
| Figura 31. Valores de Resíduo Seco a 180°C (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012. | 55 |
| Figura 32. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Mineralização Total da água das Caldas da Cavaca..... | 56 |
| Figura 33. Valores de Mineralização Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012. | 56 |
| Figura 34. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Alcalinidade Total da água das Caldas da Cavaca..... | 57 |
| Figura 35. Valores de Alcalinidade Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012..... | 57 |
| Figura 36. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Sulfuração Total da água das Caldas da Cavaca. | 58 |
| Figura 37. Valores de Sulfuração Total (mL/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1939-2012..... | 58 |
| Figura 38. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Dureza Total da água das Caldas da Cavaca..... | 59 |
| Figura 39. Valores de Dureza Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012..... | 59 |
| Figura 40. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Sílica da água das Caldas da Cavaca. | 60 |
| Figura 41. Valores de Sílica (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012..... | 60 |
| Figura 42. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Silício Total da água das Caldas da Cavaca. | 61 |
| Figura 43. Valores de Silício Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012. | 61 |
| Figura 44. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Bicarbonato da água das Caldas da Cavaca. | 62 |
| Figura 45. Valores de Bicarbonato (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1986-2012. | 62 |
| Figura 46. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Cloreto da água das Caldas da Cavaca..... | 63 |
| Figura 47. Valores de Cloreto (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012. | 63 |
| Figura 48. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Fluoreto da água das Caldas da Cavaca. | 64 |
| Figura 49. Valores de Fluoreto (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012. . | 64 |
| Figura 50. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Silicato da água das Caldas da Cavaca..... | 65 |
| Figura 51. Valores de Silicato (mg/L) da água dos 2 furos para o período temporal 2008-2012. | 65 |
| Figura 52. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Sulfato da água das Caldas da Cavaca..... | 65 |
| Figura 53. Valores de Sulfato (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012..... | 65 |
| Figura 54. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Hidrogenossulfureto da água das Caldas da Cavaca. | 66 |
| Figura 55. Valores de Hidrogenossulfureto (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1996-2012. | 66 |
| Figura 56. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Sódio da água das Caldas da Cavaca..... | 67 |
| Figura 57. Valores de Sódio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012. | 67 |
| Figura 58. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Potássio da água das Caldas da Cavaca. | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 59. Valores de Potássio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012. . | 68 |
| Figura 60. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Cálcio da água das Caldas da Cavaca..... | 69 |
| Figura 61. Valores de Cálcio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012. | 69 |
| Figura 62. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Magnésio da água das Caldas da Cavaca..... | 70 |
| Figura 63. Valores de Magnésio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012. | 70 |
| Figura 64. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Lítio da água das Caldas da Cavaca..... | 71 |
| Figura 65. Valores de Lítio (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012. | 71 |
| Figura 66. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Azoto amoniacal da água das Caldas da Cavaca. | 72 |
| Figura 67. Valores de Azoto amoniacal (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1996-2012..... | 72 |
| Figura 68. Valores (µg/L) dos elementos vestigiários da água das Caldas da Cavaca para o período temporal 1986-2012. | 73 |
| Figura 69. Diagrama de Piper com a tipologia das águas minerais das Caldas da Cavaca..... | 74 |
| Figura 70. Análise comparativa da temperatura (°C) nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios..... | 76 |
| Figura 71. Análise comparativa do pH nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 76 |
| Figura 72. Análise comparativa do Potencial redox nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios..... | 76 |
| Figura 73. Análise comparativa da condutividade eléctrica nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 77 |
| Figura 74. Análise comparativa do resíduo seco nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 77 |
| Figura 75. Análise comparativa da mineralização total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 78 |
| Figura 76. Análise comparativa da alcalinidade total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios..... | 78 |
| Figura 77. Análise comparativa da sulfuração total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios..... | 79 |
| Figura 78. Análise comparativa da dureza total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 79 |
| Figura 79. Análise comparativa da sílica nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 80 |
| Figura 80. Análise comparativa dos principais aniões nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 81 |
| Figura 81. Análise comparativa dos principais catiões nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios..... | 81 |
| Figura 82. Diagrama de Schoeller-Berkaloff com a tipologia das águas minerais das Caldas da Cavaca e das águas normais da região..... | 82 |
| Figura 83. Diagramas de Stiff representativos das águas minerais e normais da área das Caldas da Cavaca. | 83 |
| Figura 84. Diagrama de $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ relativo às águas minerais e normais das Caldas da Cavaca. | 84 |
| Figura 85. Modelo hidrogeológico conceptual da área das Caldas da Cavaca (adaptado de Teixeira et al., 2011). | 86 |

Índice de quadros

| | |
|--|----|
| Quadro 1. Diferenciação dos diferentes tipos de água subterrânea de acordo com a sua origem (Mook, 2000)..... | 9 |
| Quadro 2. Classificação dos aquíferos quanto à sua estrutura (adaptado de Carvalho & Amador, 2001). | 11 |
| Quadro 3. Síntese das propriedades organolépticas das águas subterrâneas (compilado e adaptado de Domenico & Schwartz, 1998; Custodio & Llamas, 2001; Fetter, 2001 e Mendes & Oliveira, 2004). | 19 |
| Quadro 4. Síntese das principais propriedades físico-químicas das águas subterrâneas (compilado e adaptado de Domenico & Schwartz, 1998; Custodio & Llamas, 2001; Fetter, 2001 e Mendes & Oliveira, 2004). | 20 |
| Quadro 5. Síntese das principais características organolépticas e físico-químicas das águas sulfúreas (compilado e adaptado de Machado, 1988; Calado, 2001; Lima, 2010)..... | 35 |
| Quadro 6. Parâmetros organolépticos e físico-químicos e componentes maioritária (aniões e catiões) e vestigiária analisados nas águas minerais das Caldas da Cavaca. | 50 |
| Quadro 7. Síntese dos principais parâmetros físico-químicos para as águas minerais das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios. | 75 |
| Quadro 8. Dados isotópicos das águas minerais e normais das Caldas da Cavaca e temperatura do reservatório de água mineral (compilado e adaptado de Morais, 2012 e Teixeira et al., 2015)..... | 84 |

(página propositadamente em branco)

Capítulo I

Enquadramento, Objectivos e Metodologias

(página propositadamente em branco)

1. Enquadramento, Objectivos e Metodologias

O presente trabalho enquadra-se no âmbito da unidade curricular “Dissertação/Estágio/Projecto” parte integrante do 2º ano do curso de mestrado em Engenharia Geotécnica e Geoambiente, com duração anual, do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) do Politécnico do Porto.

Esta dissertação de mestrado contou com o apoio do LABCARGA – Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada do ISEP, integrando-se numa das linhas de investigação em recursos hidrominerais em desenvolvimento no LABCARGA|ISEP.

A Hidrogeologia é um dos ramos das Geociências que estuda as águas subterrâneas, nomeadamente as águas minerais. O domínio das águas minerais é muito particular no seio das águas subterrâneas e tem uma grande relevância, face à sua especificidade hidrogeoquímica e hidrodinâmica, bem como à sua importância sócio-económica.

As águas minerais são utilizadas, desde tempos remotos, nomeadamente no Império Romano, para diversos fins, entre os quais, os medicinais. Com frequência, muitos centros turísticos cresceram ou crescem em torno de locais onde ocorrem águas minerais.

Portugal é um País rico em águas minerais, estando localizadas grande parte das águas minerais com temperaturas de emergência entre os 20°C e os 76°C nas regiões Norte e Centro do País. Desde o século XVIII que existem estudos científicos, incluindo estudos médico-hidrológicos e de química analítica, sobre as águas minerais em Portugal (e.g., Tavares, 1810; Lopes, 1892; Lepierre, 1930-31; Torres et al., 1930-1935; Contreiras, 1951; Acciaiuoli, 1952/53; Pral, 1965; D’Almeida & Almeida, 1970-1988; Schoeller, 1982; Barata, 1983; Simões Cortez, 2012).

O objectivo deste trabalho é avaliar a evolução hidrogeoquímica das águas minerais das Caldas da Cavaca. A área em estudo foi alvo de uma série de estudos técnico-científicos prévios de índole local e/ou regional, salientando-se os seguintes: Espinha Marques et al. (2004), TARH (2005), Carvalho et al. (2005a), Cerqueira et al. (2006), Espinha Marques (2008a,b), Teixeira et al. (2009a,b, 2010, 2015) e Teixeira (2011).

A concessão hidromineral HM-11 Caldas da Cavaca situa-se na freguesia de Pinheiro da Cortiçada, do Concelho de Aguiar da Beira e do Distrito da Guarda. Tendo em conta a escassez de trabalhos sobre as águas minerais naturais de Portugal continental, é legítimo que este tema seja objecto de uma abordagem mais profunda. Recorrendo, nomeadamente, a técnicas de hidrogeoquímica convencional, pretende-se no presente trabalho obter elementos que contribuam para a melhor definição do modelo hidrogeológico conceptual do sistema hidromineral das Caldas da Cavaca.

Para a concretização deste objectivo geral definem-se os seguintes objectivos específicos:

-
- Caracterizar o quimismo das águas das ocorrências hidrominerais, a nível de elementos maiores, menores e vestigiais;
 - Identificar a origem das águas minerais e a origem das suas mineralizações;
 - Avaliar a evolução hidrogeoquímica destas águas nas últimas cerca de sete décadas.

Em termos metodológicos, o trabalho consistiu, numa fase inicial, numa exaustiva recolha bibliográfica respeitante, entre outros, à geomorfologia, geotectónica, hidroclimatologia, hidrogeologia e hidroquímica. Foi realizada a compilação, uniformização e tratamento dos dados físico-químicos analisados nas últimas 7 décadas. Os resultados apresentados na descrição do caso de estudo correspondem à nascente clássica de Nossa Senhora dos Remédios (ou Furo Velho), e à captação Furo Novo, anteriormente ao ano de 2004. O Furo Velho corresponde à captação de Freire de Andrade (1935, 1938) construída sobre a anterior nascente de Nossa Senhora dos Remédios (Teixeira, 2011). Posteriormente àquela data, os resultados correspondem ao Furo 2 e ao Furo 3.

Da mesma forma, procedeu-se à recolha de informação cartográfica disponibilizada (topográfica, geológica, hidrogeológica, etc.) no sentido de obter uma síntese cartográfica da área em estudo e envolvente, numa base georreferenciada em ambiente de Sistemas de Informação Geográfica (SIG).

Todos os dados foram compilados e tratados em Microsoft®Excel 2016 e a sua análise estatística foi feita recorrendo a este software e com recurso ao programa hidrogeoinformático QualiGraf. Após o processamento, análise e interpretação dos dados, com recurso a diversos diagramas hidrogeoquímicos (Piper, Stiff, etc.), seguiu-se uma análise geoestatística evolutiva dos dados hidroquímicos.

Numa última fase, procedeu-se ao refinamento do modelo hidrogeológico conceptual deste sistema hidromineral.

Capítulo II
Hidrogeología Aplicada

2. Hidrogeologia Aplicada

As questões relacionadas com a água geralmente requerem uma abordagem multidisciplinar, segundo a qual diversos especialistas contribuem em diferentes áreas para entender a situação e conseguir a melhor alternativa, sob determinados critérios. A água é uma das componentes mais importantes do Planeta Terra e sem dúvida essencial à vida. Considera-se, atualmente, que a quantidade total de água na Terra, estimada em cerca de 1.4 milhões de km³, tem permanecido de modo aproximadamente constante durante os últimos 500 milhões de anos.

A água cobre cerca de 71% da superfície da terra na forma líquida, encontrando-se, igualmente, no estado sólido (gelo) nos pólos e em forma de vapor na atmosfera. Os estados líquido e gasoso encontram-se em equilíbrio dinâmico de temperatura e pressão (21-23°C, 1 atm). A água compõe, igualmente, cerca de 75% do corpo humano.

2.1. A água subterrânea e o ciclo hidrológico

Em grande parte da hidrosfera, a água é proveniente da desgaseificação do manto terrestre da Terra, isto é, por via de erupções vulcânicas com uma produção estimada de 1Km³/ano (Mook, 2000).

A água pode-se apresentar sob três formas físicas: sólida, líquida e gasosa, sendo que a existência destes três estados envolve a existência de um sistema no qual seja possível a sua movimentação nos seus diferentes estados. O sistema natural que envolve a circulação da água entre os oceanos e a atmosfera e desta para os continentes, de onde retorna, superficial e subterraneamente aos oceanos e que se denomina por Ciclo Hidrológico ou Ciclo da Água (e.g., Custodio & Llamas, 2001; Press et al., 2004).

No caso da zona atmosférica e superfícies líquidas, são os elementos do clima que irão influenciar esse movimento, os quais são a temperatura e a humidade relativa do ar, o vento e a insolação (Feitosa & Filho, 2000). No subsolo, a gravidade e a densidade da cobertura vegetal são os fatores que irão influenciar ou controlar a água.

Como se pode observar na Figura 1 os elementos principais do ciclo hidrológico são: a precipitação, a evapotranspiração, o escoamento superficial e a infiltração.

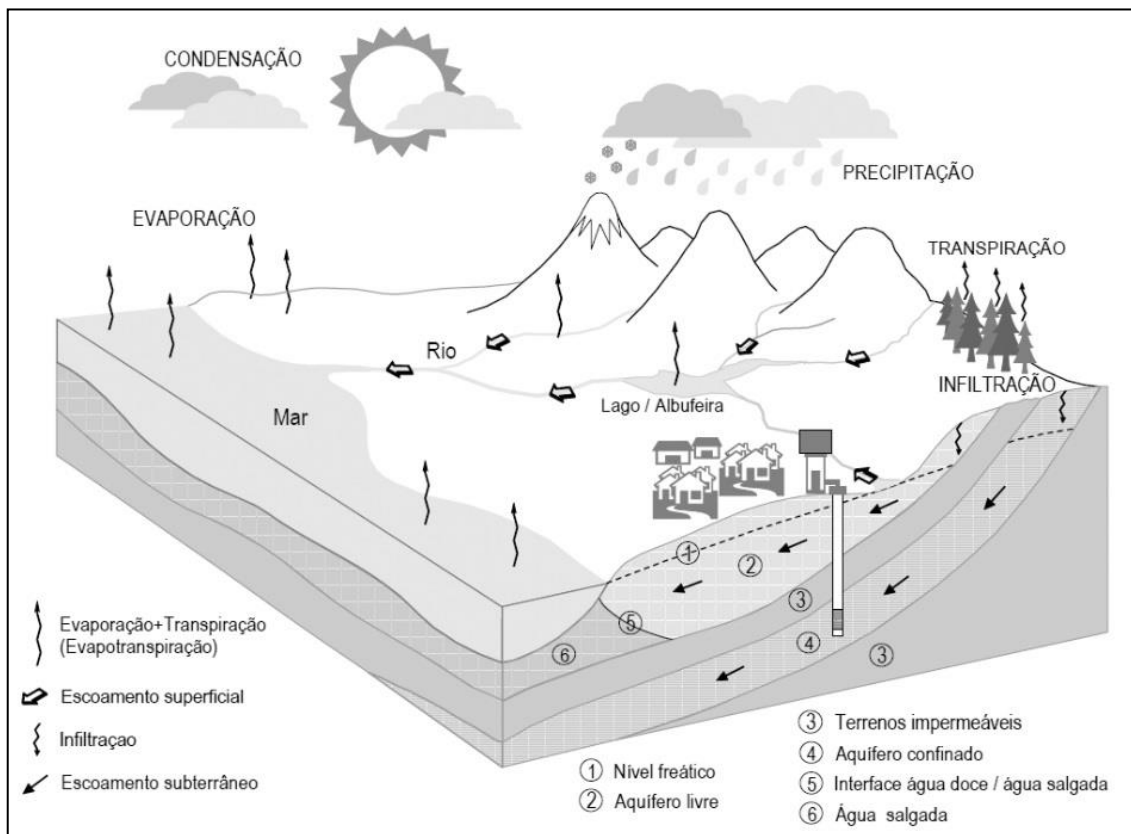


Figura 1. O Ciclo Hidrológico (IPQ, 2012).

O ciclo hidrológico consiste num sistema dinâmico ligado ao movimento e à troca de água nos seus diferentes estados físicos, que ocorre na Hidrosfera, entre os oceanos, as calotes de gelo, as águas superficiais, as águas subterrâneas e a atmosfera. Este sistema permanente ocorre devido à acção do sol, que fornece a energia para elevar a água da superfície terrestre para a atmosfera sob a forma de vapor (Evaporação) originando massas de nuvens, e à gravidade, que faz com que a água condensada caia sob a forma de chuva, neve ou granizo (Precipitação) e que, uma vez na superfície, circule através de linhas de água que se reúnem em rios até atingir os oceanos (Escoamento Superficial) ou se infiltre nos solos e nas rochas, através dos seus poros, fissuras e fracturas (Escoamento Subterrâneo). Desta forma, o Ciclo Hidrológico pode ser descrito da seguinte maneira (e.g., Feitosa & Filho, 2000; Fetter, 2001).

Nem toda a água que precipita alcança a superfície terrestre, porque uma fração, na sua queda, volta a evaporar-se.

A água que se infiltra no solo sofre evaporação directa para atmosfera e é retida pela vegetação existente na superfície terrestre, a qual através da transpiração, a devolve à atmosfera (Evapotranspiração) e ocorre no topo da zona não saturada, ou seja, na zona onde os espaços vazios do solo contêm quer ar quer água. A Evapotranspiração é um fenómeno que implica a passagem das moléculas de água do estado líquido ao gasoso, ou seja, sob a forma de vapor de água. Esse

vapor consiste na evaporação resultante da radiação solar no qual 5/6 dessa água evaporada tem origem nos oceanos. Por outro lado, o vapor de água resultante da transpiração, ocorre devido à perda de água pelas plantas. A água resultante da evapotranspiração atinge num determinado nível da atmosfera, condensando e formando as nuvens. Formam-se gotículas de água em estado líquido, que precipitam quando estão implicadas a determinadas condições. De seguida, no momento em que a água atinge a superfície terrestre, pode infiltrar-se, constituindo as águas subterrâneas, ou escoar superficialmente até atingir um lago ou um rio, sendo que cerca de $\frac{3}{4}$ da água precipitada atinge os oceanos. Existem três círculos distintos sobre as águas infiltradas, que podem permanecer na zona não saturada ou vadosa, continuar a fluir lateralmente à zona não saturada ou fluir até ao nível freático, que corresponde à zona de recarga das águas subterrâneas. A água que faz parte da recarga circula na zona de saturação das águas subterrâneas, ou seja, abaixo do nível freático e pode alcançar os leitos dos rios, formando o fluxo de base.

Em geral toda a água que se encontra abaixo da superfície da Terra é designada por água subterrânea (Feitosa & Filho, 2000) no qual defendem que, na hidrogeologia essa terminologia só se aplica a água que circula na zona saturada, ou seja, somente a fração que se infiltra no subsolo é que dá origem à designada água subterrânea (Carvalho & Amador, 2001).

A água subterrânea é considerada a componente não visível e mais lenta do Ciclo da Água. Então, o tempo que decorre entre a infiltração de uma gota de água da precipitação no terreno até ao seu aparecimento em nascentes, galerias, poços, furos, pode variar entre alguns meses a vários anos e, no caso das águas minerais e termominerais, de circuito lento e profundo, centenas ou milhares de anos.

De acordo com Mook (2000), a água subterrânea que integra o ciclo hidrológico designa-se por água meteórica. No entanto, parte da água subterrânea não faz parte deste ciclo, tendo levado à diferenciação dos diferentes tipos de água subterrânea de acordo com a sua origem (Quadro 1).

Quadro 1. Diferenciação dos diferentes tipos de água subterrânea de acordo com a sua origem (Mook, 2000).

| | |
|---|---|
| Água juvenil ou primitiva | Resulta da degaseificação do manto (Marsily, 1986) |
| Água magmática ou vulcânica | Água que está em equilíbrio com o magma (Carrillo, 1978) |
| Água metamórfica | Água associada a rochas metamórficas, pois refere-se aos fluidos de desidratação durante o metamorfismo (Carrillo, 1978) |
| Água de formação, água intersticial ou água fóssil | Água que fica retida nos poros das rochas, mas pode não corresponder à água presente durante a sua formação (Marsily, 1986) |

2.2. Aquíferos: conceito e tipos

Existe uma gama ampla de formações geológicas com capacidades diferenciadas para armazenar e transmitir a água.

Aquífero é uma formação geológica com capacidade de armazenar e transmitir água de forma razoável, sem impactes ambientais negativos. A exploração das formações aquíferas deve respeitar o princípio de que as actividades humanas devem ser ambientalmente sustentáveis, ou seja, deve ser feita de forma a não comprometer a capacidade das mesmas de fornecerem água em quantidade e qualidade adequada, desde o curto a longo prazo. Tal como as águas superficiais, as águas subterrâneas requerem cuidados para evitar a sua contaminação. O uso crescente pela indústria, agricultura e consumo humano ameaça as formações aquíferas e coloca esse assunto na agenda ambiental do mundo todo.


A classificação dos aquíferos pode ser realizada quanto à sua estrutura, às condições hidráulicas subterrâneas e geológico-estruturais e à sua localização geográfica.

Do ponto de vista da sua estrutura, os aquíferos podem ser classificados em três tipos (e.g., Carvalho & Amador, 2001; González de Vallejo & Ferrer, 2011): porosos, fracturados ou fissurados e cársicos (Quadro 2).

Nos aquíferos porosos, a permeabilidade deve-se à sua porosidade intergranular. Uma vez que a textura do meio é constituída por grãos, esta permite que a água se armazene e circule por entre eles. No entanto, se o material granular for muito fino e/ou argiloso diminuem as características do meio para o armazenamento e transporte de água. Estão, em geral, associados a rochas sedimentares não consolidadas e consolidadas. Este tipo de aquíferos constitui um dos tipos mais importantes, pois armazenam grande quantidade de água por unidade de volume de aquífero.

Quanto aos aquíferos fracturados ou fissurados, estes são caracterizados pela sua permeabilidade se dever a fracturas, diaclases e falhas, em especial se estas se encontrarem abertas. Os aquíferos fraturados estão associados, em geral, a rochas cristalinas.

Quadro 2. Classificação dos aquíferos quanto à sua estrutura (adaptado de Carvalho & Amador, 2001).

| Tipos de Aquífero | | Meio de Circulação | Formações geológicas típicas |
|--------------------------|---|--|--|
| Porosos |  | Poros | Areias e cascalheiras dos depósitos aluvionares |
| Fraturados ou Fissurados |  | Descontinuidades (diaclasses, falhas, etc.) | Granitos, gnaisses, xistos, quartzitos e outras rochas cristalinas |
| Cársicos |  | Cavidades de dissolução de rochas carbonatadas | Calcários e dolomias |

Por fim, os aquíferos cársicos ocorrem quando a circulação da água se realiza por condutas que resultam do alargamento de diaclases por dissolução. As fraturas presentes neste tipo de aquífero podem atingir dimensões importantes (cavidades), podendo formar grandes rios subterrâneos. Estão, em geral, associados a rochas carbonatadas.

De acordo com as condições hidráulicas, os aquíferos podem ser sistematizados em (e.g., Fetter, 2001; Cleary, 2007): livres (não confinados ou freáticos), confinados (ou cativos) e semi-confinados (Figura 2).

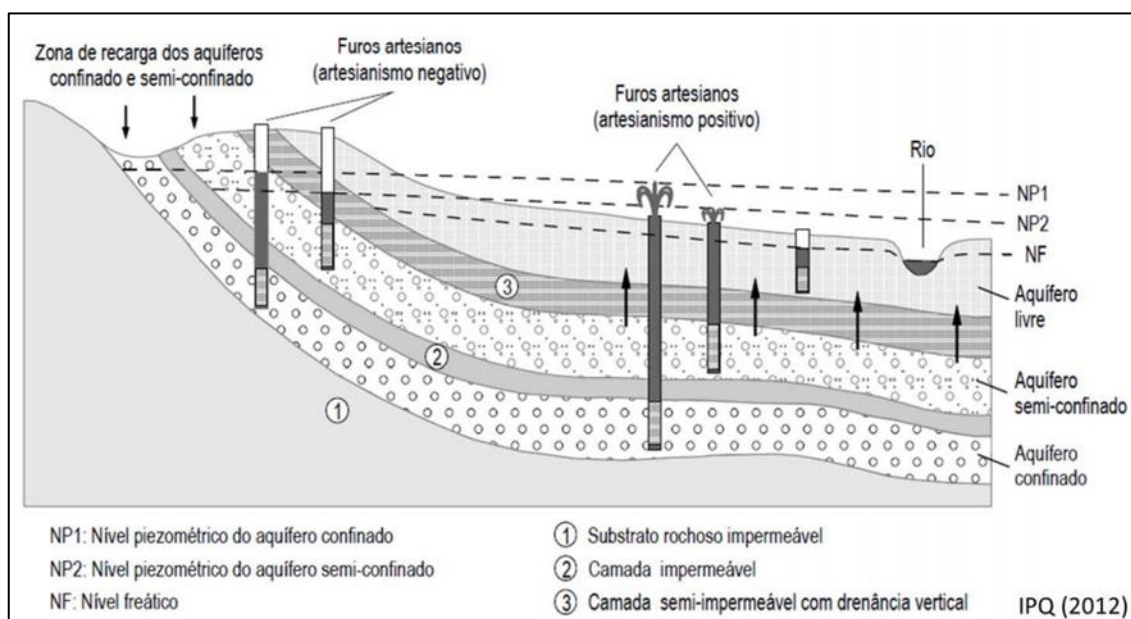


Figura 2. Tipos de aquíferos de acordo com as suas condições hidráulicas (IPQ, 2012).

Num aquífero livre, o nível da água encontra-se no seio da formação permeável, sendo a água libertada por drenagem gravítica, estando a superfície freática à pressão atmosférica. Possui uma grande capacidade de armazenamento e o raio de influência é, em geral, pouco extenso. Nestes aquíferos, o nível da água varia de acordo com a quantidade de precipitação, sendo o tipo de aquífero mais comum e mais explorado pelos Homem. São porém também os aquíferos que apresentam maiores problemas de contaminação.

Quanto ao aquífero confinado, este encontra-se limitado inferior e superiormente por formações impermeáveis a semi-permeáveis. A água encontra-se a uma pressão superior à pressão atmosférica, pelo que quando se realiza um furo para extração, a água ascende até à superfície piezométrica, dando origem a um furo artesiano. Se a água atingir a superfície topográfica, o furo denomina-se como repuxante. São aquíferos com baixa capacidade de armazenamento e com raios de influência mais extensos que nos aquíferos livres.

O aquífero semi-confinado é constituído por materiais permeáveis e impermeáveis. A parte superior é constituída por formações semi-permeáveis que permitem a passagem da água de outros aquíferos superiores ao semi-confinado. Face a uma bombagem, este tipo de aquífero terá raios de influência com valores intermédios entre os livres e os confinados.

Em termos de localização geográfica, os aquíferos podem ser classificados como interiores ou continentais, se essa ligação for realizada aos rios e lagos, e costeiros, se mantiverem uma ligação hidráulica com o mar (Carvalho & Amador, 2001). Relativamente aos aquíferos interiores ou continentais, estes podem alimentar um rio (rio efluente) ou serem alimentados por este (rio

influyente). No caso dos aquíferos costeiros, a água do aquífero está em contacto com a água do mar.

O nível da água nos aquíferos é variável e é influenciado por diversos factores, a saber: i) a precipitação ocorrida, ii) os efeitos de maré nos aquíferos costeiros, iii) a extracção de água subterrânea, iv) a evapotranspiração, v) a variação súbita da pressão atmosférica (sobretudo no Inverno) e vi) as alterações do regime de escoamento de rios influentes (recarregam os aquíferos). Por outro lado, o volume de água que pode ser armazenado num aquífero depende de factores climáticos, tipo de estruturas da rocha e topografia do terreno. No caso do clima são os volumes de precipitação e de evaporação pelo facto de estes condicionarem o crescimento da vegetação, à escorrência e à infiltração.

Em 1997 foram definidos em Portugal Continental 58 sistemas aquíferos distribuídos pelas 4 Unidades Hidrogeológicas de Portugal (Almeida et al., 2000): Maciço Antigo, Orla Ocidental, Orla Meridional ou Algarvia e Bacia do Tejo-Sado (Figura 3). No Maciço Antigo foram individualizados 10 sistemas aquíferos, correspondendo fundamentalmente a formações aquíferas fracturadas. Na Orla Ocidental foram definidos 27 sistemas aquíferos constituídos, essencialmente, por formações porosas e cársticas. Na Orla Meridional foram individualizados 17 sistemas aquíferos constituídos essencialmente, por formações porosas e cársticas. Na Bacia do Tejo-Sado foram definidos 4 sistemas aquíferos constituídos essencialmente, por formações porosas.

Actualmente são definidas em Portugal Continental 46 Massas de Água Subterrânea (Figura 4). Uma Massa de Água Subterrânea é um meio espacial que integra águas subterrâneas de um ou mais aquíferos.

Sistemas Aquíferos

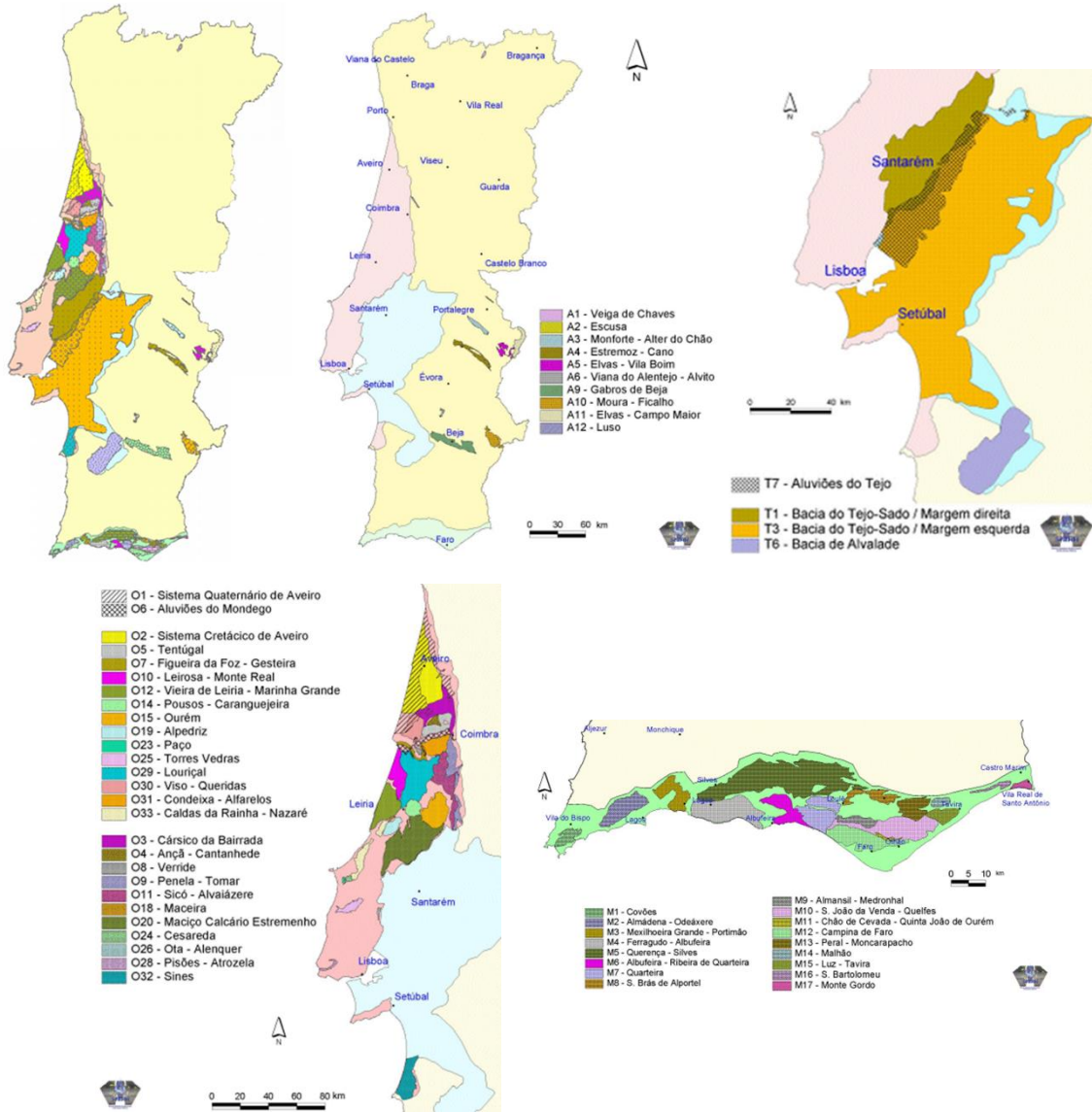


Figura 3. Distribuição dos principais sistemas aquíferos em Portugal Continental (adaptado de <http://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=4&idItem=3&idSubtem=link1>).

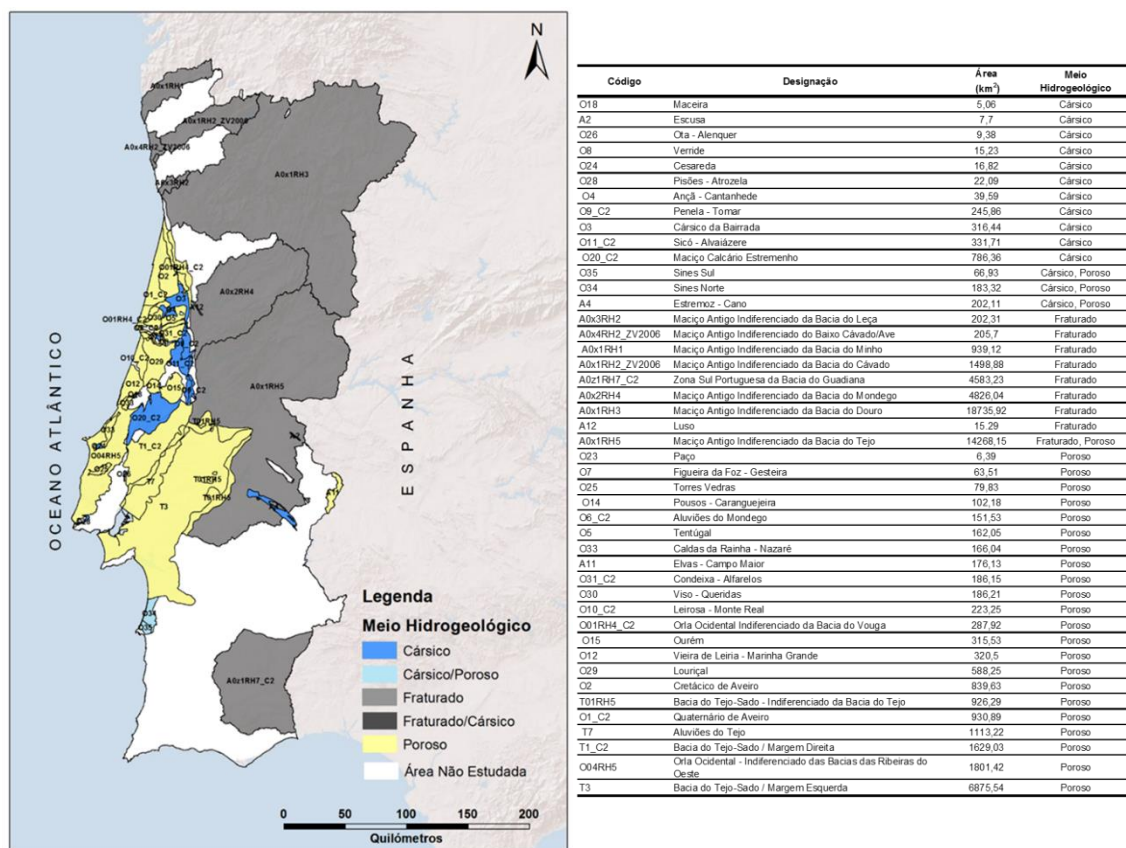


Figura 4. Localização das 46 Massas de Água Subterrânea em Portugal Continental e respectivo meio hidrogeológico em que se desenvolvem (APA, 2016).

Capítulo III

Características físico-químicas e outras propriedades da Água

3. Características físico-químicas e outras propriedades da água

Propriedade físico-química é toda e qualquer propriedade da matéria. Matéria é tudo que ocupa lugar no espaço e tenha massa. Contudo, a física moderna entende a matéria e a energia como dois aspetos de uma mesma natureza.

A adequabilidade da água subterrânea para diversos fins pode ser avaliada através, nomeadamente, das características organolépticas e físico-químicas. Estas propriedades ajudam, igualmente, a compreender os diversos sistemas aquíferos, em particular a sua tipologia geológica, a relação entre os diversos sistemas, os mecanismos de recarga/descarga e, ainda, a interação águas superficiais-águas subterrâneas. No Quadro 3 e no Quadro 4 apresenta-se uma síntese dos principais parâmetros organolépticos e físico-químicos das águas subterrâneas “normais”, para a qual contribuíram, em particular, os trabalhos de Domenico & Schwartz (1998), Custodio & Llamas (2001), Fetter (2001) e Mendes & Oliveira (2004).

Quadro 3. Síntese das propriedades organolépticas das águas subterrâneas (compilado e adaptado de Domenico & Schwartz, 1998; Custodio & Llamas, 2001; Fetter, 2001 e Mendes & Oliveira, 2004).

| PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|----------------------|---------------|------------------|---------|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------|
| Cor (mg/L Pt-Co) | Corresponde à capacidade de absorver certas radiações do espectro visível. É uma propriedade devida a substâncias que a água contém em solução ou suspensão, orgânicas (ácidos húmicos - cor amarelada) ou inorgânicas (ferro - cor avermelhada; manganês - cor negra; cobre - cor azul). A água subterrânea é em geral incolor. Embora a coloração da água produza um efeito negativo sobre o consumidor, não é a cor nem a ausência dela que garante a sua boa qualidade. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Turvação ou Turbidez | Esta propriedade pode ser entendida como a dificuldade da água para transmitir a luz. É devida à presença em suspensão de materiais diversos, tais como, argila, areia, matéria orgânica e inorgânica, organismos microscópicos, bactérias de ferro e contaminação microbiana; a água subterrânea é geralmente límpida, excepto em casos particulares após chuvas intensas. A turvação transmite à água um aspecto nebuloso e com ela podem ocorrer aromas e sabores desagradáveis. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Aroma ou Cheiro (por diluições sucessivas, com uma água inodora, a 12º e 25ºC) | Conjunto das sensações recebidas pelo órgão olfactivo, ao detectar substâncias voláteis presentes na água, que podem ser, por exemplo, de origem biológica, de actividades industriais ou minerais presentes na água. Nas águas subterrâneas pode sentir-se o cheiro a ovos em putrefacção (“ovos podres”) em virtude do sulfureto de hidrogénio ou odor a peixe na presença de compostos de enxofre. No estado puro é inodora. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sabor ou Gosto | <p>Trata-se de uma propriedade organoléptica seletiva, no caso das águas para consumo humano, e depende do tipo de sais e outros sólidos dissolvidos.</p> <p>Para medir o sabor dilui-se a água a analisar com água destilada e experimenta-se até que nenhum sabor seja perceptível. Expressa-se o resultado em número de maior diluição que ainda dá um sabor.</p> <p>Os componentes químicos responsáveis pela alteração do sabor da água encontram-se sintetizados no quadro seguinte (adaptado de Feitosa & Filho, 2000).</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Componentes químicas</th> <th>Sabor da água</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cloreto de sódio</td> <td>Salgado</td> </tr> <tr> <td>Sulfato de sódio</td> <td>Ligeiramente salgado</td> </tr> <tr> <td>Bicarbonato de sódio</td> <td>Ligeiramente salgado a doce</td> </tr> <tr> <td>Carbonato de sódio</td> <td>Amargo e salgado</td> </tr> <tr> <td>Cloreto de cálcio</td> <td>Fortemente amargo</td> </tr> <tr> <td>Sulfato de cálcio</td> <td>Ligeiramente amargo</td> </tr> <tr> <td>Sulfato de magnésio</td> <td>Ligeiramente amargo em saturação</td> </tr> <tr> <td>Cloreto de magnésio</td> <td>Amargo e doce</td> </tr> <tr> <td>Gás carbónico livre</td> <td>Picante</td> </tr> </tbody> </table> | Componentes químicas | Sabor da água | Cloreto de sódio | Salgado | Sulfato de sódio | Ligeiramente salgado | Bicarbonato de sódio | Ligeiramente salgado a doce | Carbonato de sódio | Amargo e salgado | Cloreto de cálcio | Fortemente amargo | Sulfato de cálcio | Ligeiramente amargo | Sulfato de magnésio | Ligeiramente amargo em saturação | Cloreto de magnésio | Amargo e doce | Gás carbónico livre | Picante |
| Componentes químicas | Sabor da água | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cloreto de sódio | Salgado | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sulfato de sódio | Ligeiramente salgado | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bicarbonato de sódio | Ligeiramente salgado a doce | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Carbonato de sódio | Amargo e salgado | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cloreto de cálcio | Fortemente amargo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sulfato de cálcio | Ligeiramente amargo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sulfato de magnésio | Ligeiramente amargo em saturação | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cloreto de magnésio | Amargo e doce | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gás carbónico livre | Picante | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Compilado e adaptado de Domenico & Schwartz (1998); Feitosa & Filho (2000); Custodio & Llamas (2001); Fetter (2001); Mendes & Oliveira (2004) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Quadro 4. Síntese das principais propriedades físico-químicas das águas subterrâneas (compilado e adaptado de Domenico & Schwartz, 1998; Custodio & Llamas, 2001; Fetter, 2001 e Mendes & Oliveira, 2004).

| PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|---|---|---|---------------------------------|---------------|-------------------|-------|-------------|-----------|---------|-------|-----------|---------|------------------|-----------|---------|-------|-----|----------|------------|------------|-----------|------------------|-------------------------|--------|-----------|-------------------------|--|---------------------|---------------|--------|-------------|---------|-------|---------|------|-------|------------|
| Temperatura (°C) | pH (Escala Sorensen) | Sólidos Dissolvidos Totais, SDT (mg/L) | Alcalinidade Total (mg/L) | Dureza total (mg/L) | Condutividade elétrica (µS/cm) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>As principais fontes de calor são a radiação solar e o gradiente químico, embora esta também possa resultar das reações químicas exotérmicas ou das desintegrações radioactivas. A temperatura das águas subterrâneas mantém-se pouco variável ao longo do ano e corresponde às temperaturas atmosféricas do lugar, acrescidas do produto da profundidade pelo gradiente geotérmico (em média, 1°C/33m). A água subterrânea, com excepção de algumas águas minerais, tem normalmente valores mais ou menos constantes entre 12° e 15°. A temperatura influencia a viscosidade da água e a capacidade de absorção de gases. Um dos efeitos mais importantes que a temperatura pode ter sobre a qualidade da água diz respeito às consequências que tem a nível da solubilidade dos sais e dos gases, da dissociação de substâncias dissolvidas, aumentando a condutividade, e, também, a nível da determinação de alguns parâmetros (tais como o pH). As temperaturas podem variar dentro dos valores apresentados no quadro seguinte (adaptado de Schöeller, 1962).</p> | <p>É uma medida do número de íons H⁺, correspondendo ao logaritmo decimal negativo da actividade hidrogeniónica (pH = -log(H⁺)). A água tem o apêndice de dissolver e reagir com substâncias orgânicas e inorgânicas, pois é quimicamente muito activa, podendo as substâncias dissolvidas alterar o equilíbrio de dissociação, alterando o pH. A escala varia entre 0 a 14, sendo as soluções ácidas, definidas por valores abaixo de 7 e as soluções básicas por valores acima de 7 e 14. O pH da água é influenciado pela sua origem e pela natureza geológica dos terrenos atravessados.</p> | <p>Corresponde ao peso total das substâncias dissolvidas na água, incluindo matéria orgânica, mineral e outras substâncias inorgânicas, volúveis ou não, por unidade de volume. Pode ser estimado a partir da condutividade eléctrica da água. As águas doces apresentam teores que variam geralmente entre 50 e 1500 mg/L. O seu valor será superior ao residuo seco (RS) e pode ser calculado a partir da seguinte expressão: SDT = RS + 0,5 HCO₃.</p> | <p>Medida da capacidade da água para neutralizar ácidos. Corresponde à presença de sais de ácidos fracos, bases fortes e bases fracas, destacando-se, entre outros, os bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos.</p> | <p>Reflecte a presença na água de, nomeadamente, metais alcalino-terrosos (compostos de cálcio e magnésio); o Zinco, o Estrôncio, o Ferro ou o Alumínio podem ser igualmente levados em conta na aferição da dureza. Deste modo, a natureza das formações geológicas influencia a dureza da água. Em regiões carbonatadas predominam as águas duras e, por outro lado, em regiões graníticas, encontram-se águas macias. A classificação da água de acordo com a sua dureza encontra-se no quadro seguinte (adaptado de Mendes & Oliveira, 2004).</p> | <table border="1"> <tr> <th>Condutividade eléctrica (µS/cm)</th> <th>Mineralização</th> <th>Qualidade da água</th> </tr> <tr> <td>< 100</td> <td>Muito fraca</td> <td>Excelente</td> </tr> <tr> <td>100-200</td> <td>Fraca</td> <td>Excelente</td> </tr> <tr> <td>200-400</td> <td>Pouco accentuada</td> <td>Excelente</td> </tr> <tr> <td>400-600</td> <td>Média</td> <td>Bom</td> </tr> <tr> <td>600-1000</td> <td>Importante</td> <td>Utilizável</td> </tr> <tr> <td>1000-1500</td> <td>Muito importante</td> <td>Dificilmente utilizável</td> </tr> <tr> <td>> 1500</td> <td>Excessiva</td> <td>Não utilizável na regra</td> </tr> </table> | Condutividade eléctrica (µS/cm) | Mineralização | Qualidade da água | < 100 | Muito fraca | Excelente | 100-200 | Fraca | Excelente | 200-400 | Pouco accentuada | Excelente | 400-600 | Média | Bom | 600-1000 | Importante | Utilizável | 1000-1500 | Muito importante | Dificilmente utilizável | > 1500 | Excessiva | Não utilizável na regra | <table border="1"> <tr> <th>Dureza total (mg/L)</th> <th>Tipos de água</th> </tr> <tr> <td>70-135</td> <td>Muito macia</td> </tr> <tr> <td>135-200</td> <td>Macia</td> </tr> <tr> <td>200-350</td> <td>Dura</td> </tr> <tr> <td>> 350</td> <td>Muito dura</td> </tr> </table> | Dureza total (mg/L) | Tipos de água | 70-135 | Muito macia | 135-200 | Macia | 200-350 | Dura | > 350 | Muito dura |
| Condutividade eléctrica (µS/cm) | Mineralização | Qualidade da água | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| < 100 | Muito fraca | Excelente | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100-200 | Fraca | Excelente | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 200-400 | Pouco accentuada | Excelente | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 400-600 | Média | Bom | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600-1000 | Importante | Utilizável | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1000-1500 | Muito importante | Dificilmente utilizável | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| > 1500 | Excessiva | Não utilizável na regra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Dureza total (mg/L) | Tipos de água | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 70-135 | Muito macia | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 135-200 | Macia | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 200-350 | Dura | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| > 350 | Muito dura | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Silício (H4SiO4) (mg/L)</p> <p>Resultado da meteorização dos silicatos (feldspatos e micas) e das rochas que contêm sílica solúvel. O pH tem um papel importante na sua precipitação e o CO₂ na sua solubilização.</p> | <p>Carbono Orgânico Total (mg/L)</p> <p>Da indicação das substâncias orgânicas presentes na água, exprime-se em carbono. Nas águas subterrâneas correspondem ao somatório do CO₂ livre e o combinado. O CO₂ combinado pode estar repartido pelas espécies químicas HCO₃⁻ e CO₃²⁻.</p> | <p>Alumínio (Al³⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da meteorização dos silicatos, nomeadamente feldspatos e micas e minerais de argila. Em águas naturais a sua concentração é baixa, excepto para valores extremos de pH. A presença de sílica em elevadas quantidades contribui para o aumento de alumínio dissolvido. A concentração média do alumínio nas águas naturais é cerca de 0,01 mg/L.</p> | <p>Amónio (NH₄⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da redução dos nitratos, da degradação da matéria orgânica e do intercâmbio iónico.</p> | <p>Ferro (Fe²⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da meteorização dos silicatos ferromagnesianos, nomeadamente biotita, sulfretos e óxidos de ferro. A sua solubilidade depende do potencial redox, solubiliza e precipita com facilidade. As águas naturais contêm teores diminuídos de ferro pelo que a sua presença deve-se, na maioria dos casos, a lixiviações do solo ou a poluição industrial.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Cálcio (Ca²⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da meteorização dos silicatos, nomeadamente das plagioclases, da dissolução de rochas carbonatadas, da concentração da água da chuva e do intercâmbio iónico. Principal responsável pela dureza da água.</p> | <p>Magnésio (Mg²⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da meteorização dos silicatos ferromagnesianos, nomeadamente anfíboles e micas, da dissolução de rochas carbonatadas, da mistura com a água do mar e do intercâmbio iónico. Responsável pela dureza da água.</p> | <p>Sódio (Na⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da meteorização dos silicatos, nomeadamente dos feldspatos, da mistura com a água do mar, da concentração da água da chuva e do intercâmbio iónico.</p> | <p>Amónio (NH₄⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da redução dos nitratos, da degradação da matéria orgânica e do intercâmbio iónico.</p> | <p>Potássio (K⁺) (mg/L)</p> <p>Resultado da meteorização dos silicatos, nomeadamente dos feldspatos-potássicos, da dissolução de evaporitos potássicos. Tende a ser fixado irreversivelmente pelos minerais de argila, pelo que o seu teor nas águas subterrâneas é normalmente baixo.</p> | <p>Bicarbonato (HCO₃⁻) e Carbonato (CO₃²⁻) (mg/L)</p> <p>O bicarbonato resulta da dissolução do CO₂ atmosférico ou do solo, da hidratação dos silicatos e da dissolução dos calcários. O carbonato é função do pH e do conteúdo de CO₂. Em águas naturais doces, a quantidade do carbonato é muito baixa que a do bicarbonato. O carbonato só excede o bicarbonato para pH igual ou superior a 10.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Nitrato (NO₃⁻) (mg/L)</p> <p>Produto da oxidação do amónio ou da redução dos nitratos. Na água, em condições oxidantes normais, a conversão dos nitratos é quase imediata. Qualquer acumulação reflecte a existência de processos inibidores da formação dos nitratos.</p> | <p>Nitrato (NO₃⁻) (mg/L)</p> <p>Produto da oxidação do azoto atmosférico, por processos de nitrificação e decomposição da matéria orgânica. É muito móvel e pode ser oriundo das camadas superficiais do solo.</p> | <p>Cloreto (Cl⁻) (mg/L)</p> <p>Resultado da concentração no solo da água da chuva, bem como da mistura com a água do mar em regiões costeiras. Muito solúvel e estável em solução, logo, normalmente, não precipita. Não sofre oxidação nem redução. Pode ser oriundo da lixiviação de rochas evaporíticas (e.g., o sal-gema).</p> | <p>Sulfato (SO₄²⁻) (mg/L)</p> <p>Resultado da concentração no solo da água da chuva, bem como da oxidação de sulfuretos presentes nas rochas e da dissolução de minerais sulfatados (e.g., gesso).</p> | <p>Fluoreto (F⁻) (mg/L)</p> <p>Resultado da alteração de minerais, tais como a fluorite e a apatite.</p> | <p>Fosfato (PO₄³⁻) (mg/L)</p> <p>Resultado da biodegradação de substâncias orgânicas e lavagem de solos, ou de resíduos e efluentes industriais, domésticos e agrícolas. Os fosfatos são rapidamente absorvidos pelo solo e têm uma mobilidade muito baixa na água subterrânea.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Compilado e adaptado de Domenico & Schwartz (1998); Fetter & Filho (2000); Custodio & Llamas (2001); Fetter (2001); Mendes & Oliveira (2004)

3.1. Diagramas hidrogeoquímicos

Com o objectivo de resumir toda a informação química e averiguar variações temporais, espaciais e realçar a relação entre os iões de uma ou mais amostras de água recorre-se a diagramas hidrogeoquímicos (e.g., Sanders, 1998; Custodio & Llamas, 2001; Fetter, 2001). Destacam-se seguidamente quatro dos principais tipos de diagramas: Piper (diagrama triangular), Stiff (diagrama poligonal), Schoeller-Berkaloff (diagrama semi-logarítmico) e Wilcox.

O Diagrama de Piper é representado através de 2 triângulos equiláteros nos quais se representam oito elementos. Cada um dos vértices representa 100% do(s) componente(s) considerado(s) e os seus lados estão divididos em 100 partes iguais. Normalmente a concentração é expressa em meq/L e os iões seleccionados são: nos aniões, o HCO₃, o CO₃, o SO₄ e o Cl e, no domínio dos catiões, o Na, o K, o Ca e Mg. Este tipo de diagramas apresenta um inconveniente, pois despreza os restantes iões. Existe ainda um campo central romboidal, onde se podem projetar os pontos obtidos nos dois triângulos (Figura 5). Este diagrama é importante pois permite projetar um grande número de amostras; saber se uma água tem uma mistura de dois ou mais componentes; determinar se uma água é derivada de outra por adição de um determinado constituinte e, ainda, classificar a fácies hidrogeoquímica de uma água (e.g., cloretada sódica, bicarbonatada cálcica).

O Diagrama de Stiff é constituído por quatro retas paralelas, igualmente espaçadas, e intersectadas centralmente por uma reta vertical. Do lado esquerdo dispõem-se os catiões (Na, K, Ca, Mg e Fe) e do lado direito os aniões (Cl, HCO₃, SO₄ e o CO₃), expressos em % meq/L ou em meq/L. A união das extremidades permite delimitar um polígono característico da água analisada (Figura 6). Este tipo de representação facilita a visualização da fácies hidrogeoquímica das águas, permite comparar rapidamente diferentes amostras e é ideal para representar as análises hidrogeoquímicas em mapas.

No Diagrama de Schoeller-Berkaloff, as concentrações dos diversos aniões e catiões são representadas, em meq/L, em papel semi-logarítmico (Figura 7). Este modo de representação é bastante flexível uma vez que permite reduzir e aumentar o número de elementos representados, de acordo com os objetivos da análise.

Por último, o Diagrama Wilcox é utilizado para a classificação da água para fins agrícolas, sendo uma das formas de avaliar se a água é ou não apropriada para a irrigação. As variáveis utilizadas neste diagrama são a condutividade elétrica e a taxa de adsorção de sódio.

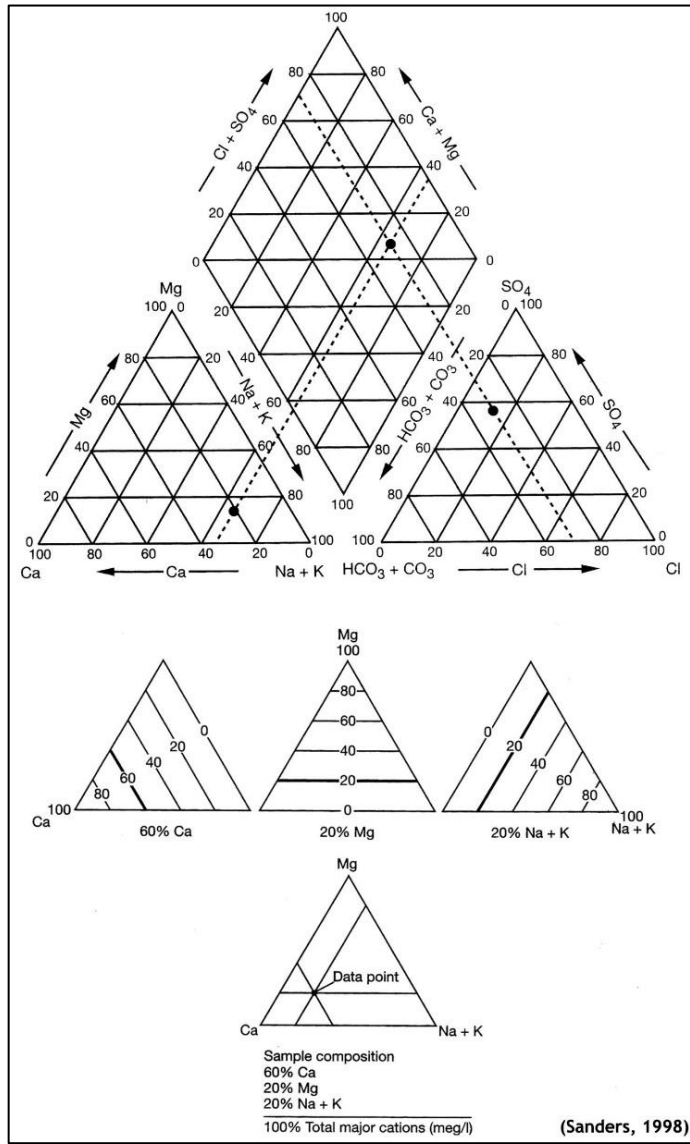


Figura 5. Exemplo de construção do diagrama de Piper (adaptado de Sanders, 1998).

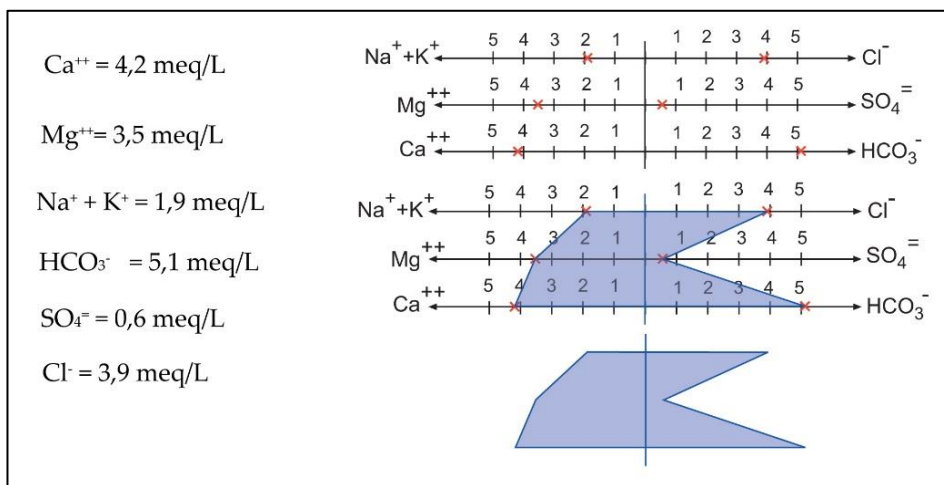


Figura 6. Exemplo de construção de um diagrama de Stiff (adaptado de http://hidrologia.usal.es/Complementos/Representar_Piper_y_Stiff.pdf).

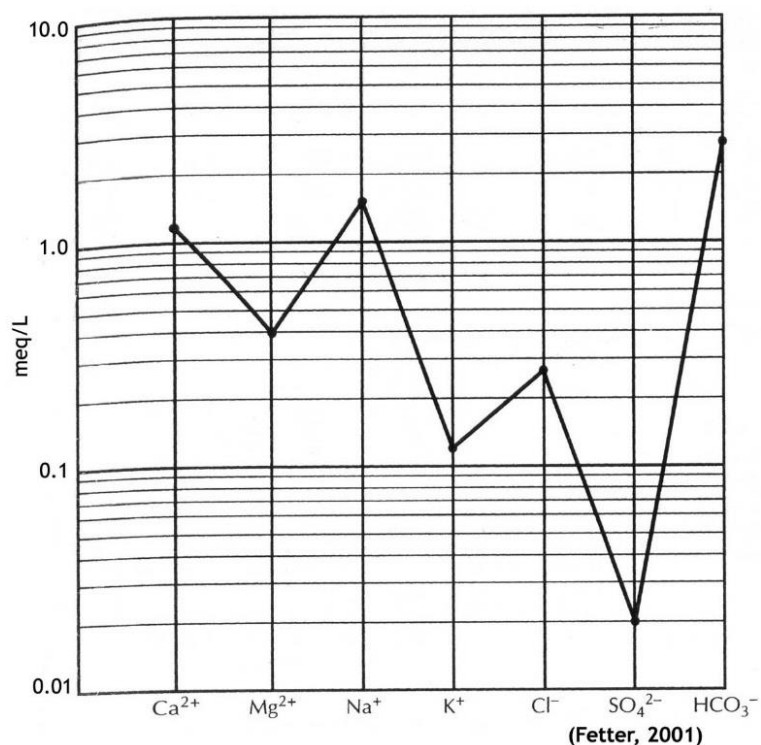


Figura 7. Diagrama de Schoeller-Berkaloff (Fetter, 2001).

3.2. Isótopos ambientais: breves noções

A composição dos isótopos naturais na precipitação, em particular os isótopos estáveis de oxigénio, oxigénio-18 (¹⁸O), e hidrogénio, deutério (²H), e o isótopo radioactivo de hidrogénio, trítio (³H), é de extrema importância, quer em termos de investigações climatológicas, quer nos estudos que dizem respeito aos recursos hídricos superficiais e subterrâneos.

Assim, o conhecimento do oxigénio-18 na precipitação permite determinar a origem da água subterrânea. Além disso, este isótopo permite estimar a altitude da(s) área(s) de recarga das águas subterrâneas.

Por seu turno, a relação entre o oxigénio-18 e o deutério permite avaliar se a água subterrânea tem ou não origem a partir da infiltração directa da precipitação.

Para além disso, as variações de trítio na precipitação podem ser usadas como traçador para a medição de taxas de infiltração locais (e.g., Clark & Fritz, 1997; Mook, 2006).

Capítulo IV
Águas Minerais

4. Águas Minerais

Desde a antiguidade que o Homem usa as águas termais, quer para alcançar o bem-estar físico, quer psicológico, observando-se actualmente a transformação das estâncias termais em locais privilegiados para a recuperação de energias face à desgastante rotina diária.

O termalismo tem sofrido intensas transformações ao longo das últimas décadas. Transitou de acessível a uma cultura mais popular, que misturava quer elementos lúdicos quer terapêuticos, a um produto procurado por um sector mais elitista da sociedade. Apesar destas transformações, o produto turístico veio a cair em esquecimento devido à diminuição da procura decorrente da crescente busca por férias na praia. Tudo isto levou a um acentuado empobrecimento das economias termais e, conseqüentemente, da sua capacidade de renovar e modernizar os seus equipamentos e, sobretudo, a sua oferta (Ramos, 2005).

A história das termas portuguesas começa desde os vestígios arqueológicos romanos às estruturas do início da Nacionalidade e o primeiro e mais antigo hospital termal do mundo fundado no final do século XV. No entanto, o grande legado remonta aos séculos XIX e XX, justificado pela realização de um maior número de investimentos e onde o termalismo representou uma atividade importante no contexto das sociedades, quer a nível da saúde, quer como estratégia económica de afirmação de uma pequena localidade ou de consolidação de um aglomerado urbano maior (Mangorrinha & Pinto, 2009).

O conceito de “água mineral” não é universal em todo o mundo, uma vez que existem várias definições nas quais estão envolvidos, principalmente, dois critérios: um estritamente geológico e hidrogeoquímico e outro utilitarista, no qual sobressai uma utilidade (Carvalho, 2006).

No primeiro critério, o conceito de água mineral é empregue quando alguns dos seus componentes forem superiores aos considerados normais para as águas subterrâneas, tais como: mineralização total > 1000 mg/L, CO₂ livre > 1000 mg/L, sulfuração total > 1 mg/L, flúor > 2 mg/L, lítio > 1 mg/L, sílica > 50 mg/L, entre outros (Calado, 1995).

Relativamente ao segundo critério, uma água mineral é aquela que, por qualquer especificidade físico-química, se distingue das águas “normais” de uma dada região (e.g., Moret, 1946; Schoeller, 1982; Albu et al., 1997; LaMoreaux, 2001). Estas água são, normalmente, de circulação profunda e/ou de circuito hidrogeológico longo. As propriedades mais distintivas mais frequentes são a mineralização e/ou as temperaturas elevadas e ainda outras características específicas, tais como o pH, a sulfuração, a sílica, o CO₂ (Carvalho, 2006; Carvalho et al., 2007).

As “águas minerais” têm originado discussões entre os diversos autores relativamente à sua origem (Schoeller, 1962; Hem, 1970; Franko et al., 1975; Apello & Postma, 2005; Nordstrom & Munoz, 1994; Calado, 2001).

De acordo com Carvalho (2006), as “águas minerais” “... estão contidas em aquíferos naturalmente protegidos de agentes poluidores e que, por esta razão, podem ser consumidas sem tratamento.”.

Em síntese, uma água mineral é um recurso oriundo de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possui uma composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, sendo muitas delas destinadas para fins medicinais.

Constituindo a temperatura um dos critérios de diferenciação das águas minerais, de acordo com a convenção adotada no “Atlas dos Recursos Geotérmicos da Europa” (CEC, 1988), toda a água cuja temperatura de emergência exceda os 20°C designa-se por “termal”. Contudo, muitos especialistas preferem indexar a temperatura da água à temperatura média anual do ar na região da ocorrência, considerando-a termal quando ultrapassa a temperatura do ar. De acordo com White (1957), são consideradas termais as águas que excedem em 5°C ou mais a temperatura média do ar. Por outro lado, para Schöeller (1962) são termais aquelas que excedem em mais de 4°C. Segundo Calado (1995, 2001), quando uma água é, simultaneamente, termal e mineral designa-se por “termomineral”, e “acrototermal” se for “termal” mas com um total de substâncias dissolvidas insignificante.

Segundo Carvalho (2006), uma água mineral pode, igualmente, designar-se como “medicinal”, com fins terapêuticos, ou “industrial”, se esta serve como matéria-prima para a extração de substâncias úteis contidas na água (sais, gases, etc.). Porém, uma água mineral também é aceite como tal se detiver, simplesmente, grande qualidade para ser consumida como bebida, pelos seus efeitos benéficos para a saúde humana. É, fundamentalmente, com base neste valor de uso que a maior parte dos países fixa a definição de água mineral para efeitos jurídico-administrativos.

Em Portugal, até 1990, a água mineral estava ligada à água minero-medicinal (Calado, 1995, 2001; Carvalho, 2002). Assim, na primeira lei sobre águas minerais (Decreto de 1892, publicado no Diário do Governo nº225, de 5 de Outubro), o termo “água mineral” era sinónimo de “água minero-medicinal”, significando que a água deveria ter propriedades terapêuticas. Face a isto, estas águas apenas eram ministradas em balneários, embora também pudessem ser vendidas engarrafadas (em farmácias), ou ser objeto de extração de sais, também estes para uso medicinal. Este critério foi mantido no Decreto nº5787-F, de 10 de Maio de 1919 e, futuramente, no Decreto-Lei nº15401, inserido no Diário do Governo de 17 de Abril de 1928, se bem que a partir de então também se admitisse o engarrafamento para consumo corrente. A noção recurso hidromineral, que por vezes se confunde com o de água mineral está descrito na legislação Portuguesa (Decreto-Lei nº 90/90, de 16 de Março, artigo 3º) da seguinte forma: recursos hidrominerais são águas que têm interesse económico devido às suas características físico-químicas, estando incluídas nesta categoria as águas minerais naturais e as águas minero-industriais. Desta forma, e tal como está descrito no documento, uma água mineral natural é uma água bacteriologicamente própria, de circulação

profunda, com particularidades físico-químicas estáveis na origem dentro da gama de flutuações naturais, de que resultam propriedades terapêuticas ou simplesmente efeitos favoráveis à saúde; por seu turno, as águas minero-industriais são águas naturais subterrâneas que permitem a extração económica de substâncias nelas contidas. Por seu turno, no Decreto-Lei nº156/98, de 6 de Junho, artigo 2º, uma água mineral natural passa a ser compreendida como água de circulação subterrânea, considerada bacteriologicamente própria, com características físico-químicas estáveis na origem, dentro da gama de flutuações naturais, de que podem eventualmente resultar efeitos favoráveis à saúde e que se distingue da água de beber comum: (i) pela sua pureza original; (ii) pela sua natureza, caracterizada pelo teor de substâncias minerais, oligoelementos ou outros constituintes (Carvalho, 2002).

4.1. Tipos Hidrogeoquímicos

As águas minerais são constituídas por uma certa mineralização que as diferencia das outras águas subterrâneas. A constituição deste tipo de águas, durante o processo de interação água-rocha, depende de fatores tais como o tempo de residência da água no subsolo e do gradiente geotérmico (Calado, 1995, 2001).

De acordo com Franko et al. (1975), alguns elementos presentes na água apenas são explicáveis admitindo uma origem a grandes profundidades, sendo, por isso, de origem juvenil. Por seu turno, Scholler (1962), Hem (1970), Nordstrom & Munoz (1994), Appelo & Postma (2005), admitem que a mineralização provém de um conjunto de fenómenos mais ou menos complexos de interação “H₂O – gases – rocha”, nomeadamente reações de equilíbrio químico durante o percurso subterrâneo. Considera-se, na classificação genética, que existe uma regularidade universal na distribuição dos diferentes tipos de água mineral, observando-se características semelhantes quando são idênticas as condições geoquímicas e geológico-estruturais (Ivanov, 1979). Desta forma, existem três situações que possibilitam explicar a mineralização da água (e.g., Ivanov, 1979; Fernández-Rubio, 2005):

Vulcanismo ativo recente

Águas muito quentes mineralizadas que ocorrem devido à influência de gases vulcânicos e termometamórficos. As águas minerais caracterizam-se pela presença de gases, tais como CO₂+H₂S ou CO₂+N₂;

Processos magmáticos ou termometamórficos profundos

Nestes processos são produzidos quantidades de CO₂ que se introduz na água subterrânea de origem e composição química primária diferentes. Nestes casos, a composição gasosa da água é representada, sobretudo, pelo CO₂;

Ausência de magmatismo e de processos termometamórficos

Neste caso a mineralização da água resulta, especialmente, da dissolução dos minerais que formam a rocha e de reações bioquímicas. Assim, os gases dominantes são os mesmos da atmosfera, ou os devidos às reações bioquímicas (e, eventualmente, termoquímicas), tais como CH₄, H₂S, CO₂ e N₂.

Assim, como se pode constatar pelos autores referidos previamente, estes assumem pontos de vista diferentes no que respeita ao quimismo das águas minerais. A classificação dos aquíferos onde ocorrem águas minerais tende a seguir a classificação das águas neles contidos (e.g., Herculano de Carvalho et al., 1961; Curto Simões, 1993; Calado, 1995).

Calado (1995) propôs para Portugal Continental nove modelos hidrogeoquímicos de forma a dar uma imagem global da relação entre as características físico-químicas da água e as condições geológicas regionais, a saber: sulfúrea sódica; gasocarbónica; bicarbonatada sódica; bicarbonatada cálcica e/ou magnésiana; cloretada sódica; cloretada sódica em ambiente metalífero; sulfatada cálcica em ambiente evaporítico; sulfatada cálcica em ambiente metalífero; oxidrilada (Figura 8).

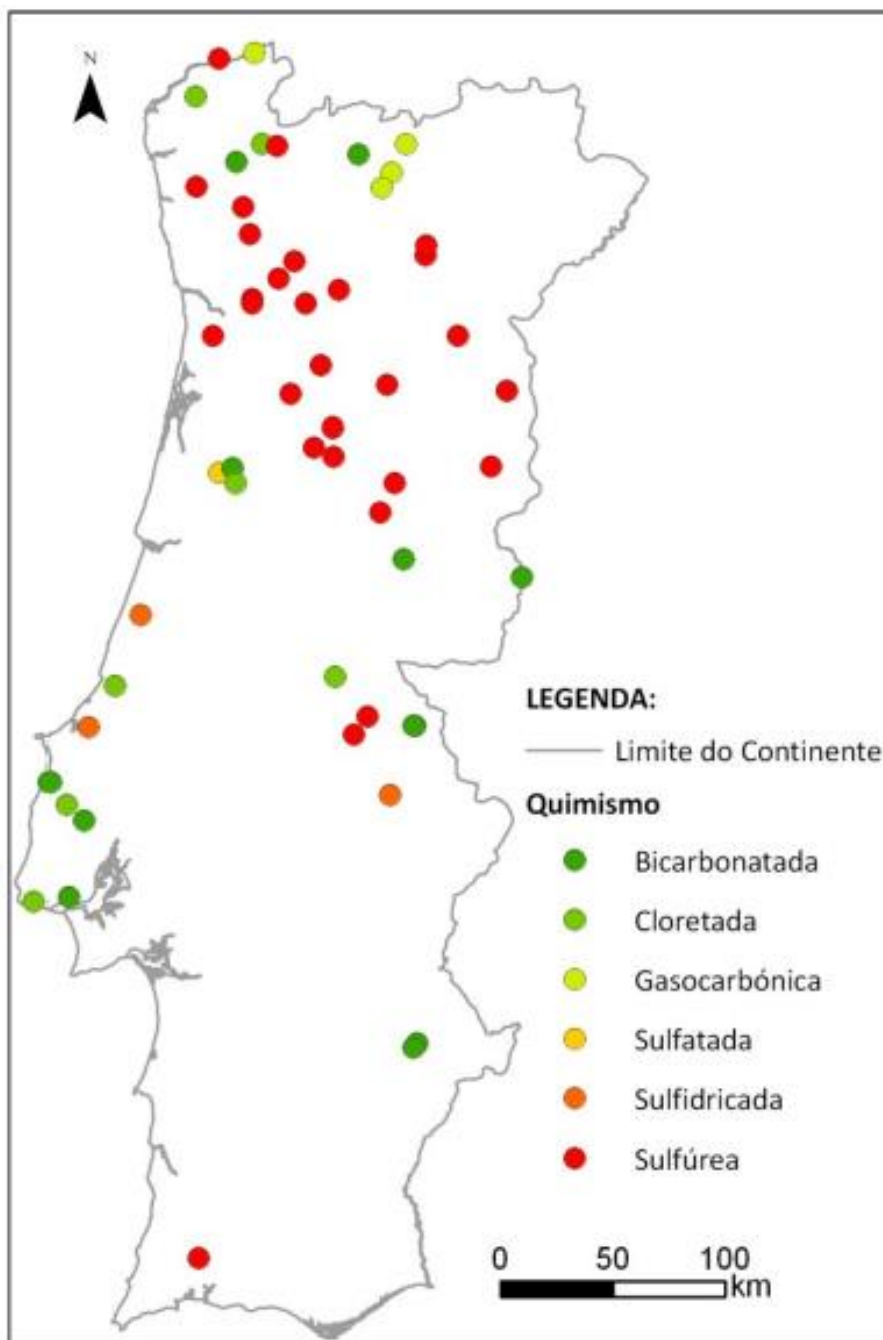


Figura 8. Distribuição e quimismo das águas minerais em Portugal Continental (adaptado de Atlas do Ambiente, <http://sniamb.apambiente.pt/atlas/>).

As águas sulfúreas sódicas, são designadas, igualmente, por sulfúreas alcalinas (Calado, 1995, 2001). Distinguem-se, normalmente, pelo seu cheiro característico a “ovos podres”, devido ao facto de conterem formas reduzidas de enxofre, mas também por um conjunto de características que as diferenciam de outras águas com cheiro idêntico.

As águas gasocarbónicas distinguem-se através das suas concentrações de CO₂ livre que excede 500 mg/L, para além de outras características, em especial: um pH ligeiramente ácido, entre 6 e 7; a sua temperatura, constituindo águas frias, com exceção das Caldas de Chaves, que apresentam uma

temperatura de 75°C; uma mineralização total muito elevada, superior a 1 g/L; são bicarbonatadas sódicas, com exceção das águas de Melgaço, que é bicarbonatada cálcica; apresentam teores de flúor superiores a 1 mg/L, com exceção das águas de Melgaço.

As águas classificadas como Bicarbonatada, Cloretada e Sulfatada são aquelas nas quais o ião bicarbonato, o ião cloreto e o ião sulfato, representam, respetivamente, mais de 50% do total dos meq/L do grupo aniónico de que fazem parte.

As águas classificadas como Sódica, Cálcica e Magnésiana, o significado é o mesmo, mas para o grupo catiónico.

A designação "Ambiente metalífero" foi criada para realçar águas com grandes concentrações de elementos metálicos, tais como o cobre, o chumbo e o zinco. Neste ambiente, as águas sulfatadas cálcicas são extremamente ácidas.

As águas Sulfatadas cálcicas em ambiente evaporítico, correspondem a sistemas aquíferos associados a formações diapíricas (sal-gema e gesso), tais como constituem exemplo as águas de Monte Real e da Curia.

A designação Oxidrilada diz respeito apenas à água mineral de Cabeço de Vide, face às suas características excepcionais (e.g., Marques et al., 2004, 2008): pH de cerca de 11.5; água sulfúrea alcalina; os aniões dominantes são o oxidrilo (OH⁻) e o cloreto e o principal catião é o sódio.

O grupo químico Sulfidricada refere-se a uma sobrecarga de algumas águas cloretadas sódicas e sulfatadas cálcicas de zonas sedimentares e metassedimentares. Ambas podem apresentar o mesmo cheiro a gás sulfídrico que as sulfúreas sódicas, distinguindo-se destas por outras características físico-químicas.

A distribuição das ocorrências termais nas principais unidades geotectónicas de Portugal Continental encontram-se identificadas na Figura 9.

No Maciço Hespérico as principais nascentes minerais estão localizadas em nós tectónicos situados em corredores de depressão geomorfológica, nas proximidades de linhas de água permanentes ou semi-permanentes, constituindo armadilhas hidrogeológicas (Carvalho, 2006; Carvalho et al., 2007); aqui predominam as águas bicarbonatadas e cloretadas, sendo a maioria águas sulfúreas, com valores de pH em geral superiores a 8.

Na Orla Meso-Cenozóica Ocidental e Meridional ocorrem, principalmente, águas cloretadas e bicarbonatadas sódicas, podendo também ocorrer águas sulfatadas cálcicas. Os valores de pH são próximos da neutralidade.

Como se pode observar pela Figura 8 e Figura 9, as ocorrências de águas sulfúreas são particularmente representativas, localizando-se maioritariamente na Zona Centro Ibérica.

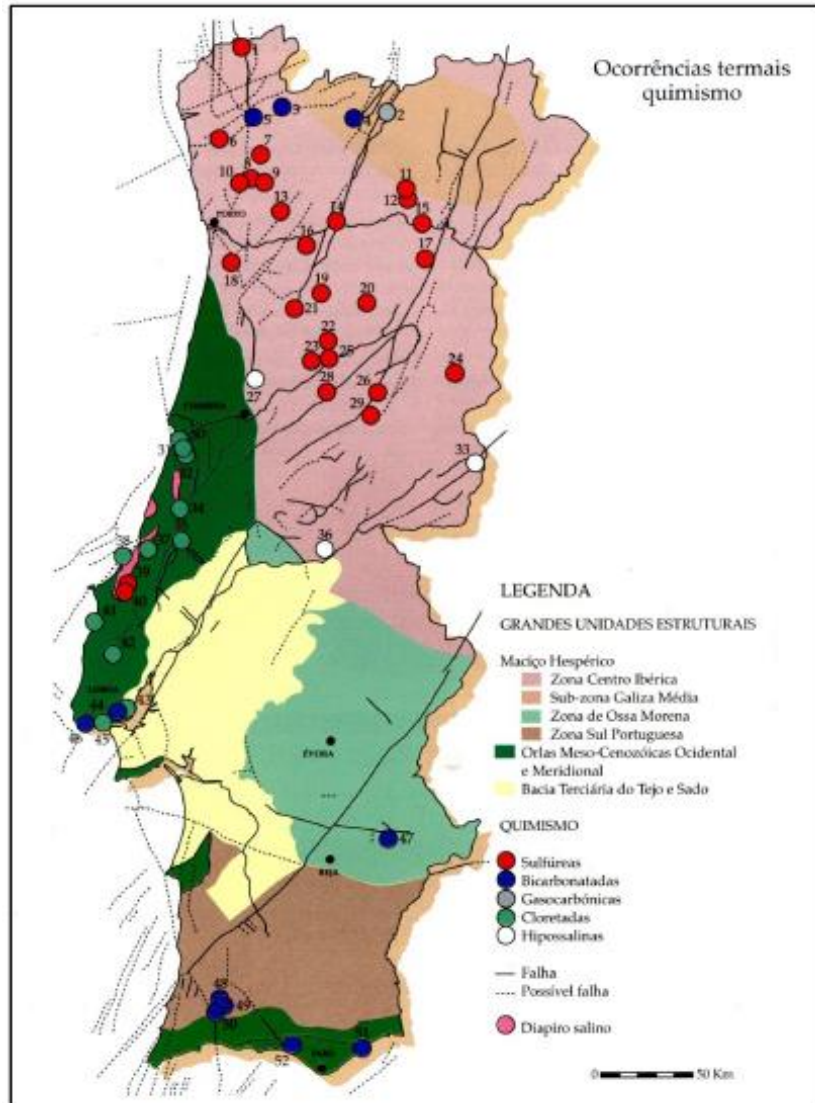


Figura 9. Quimismo das ocorrências termais nas principais unidades geotectónicas de Portugal (IGM, 1998).

Na figura 10 apresentam-se as concessões de água mineral natural em Portugal Continental, para diversos fins, engarrafamento, termalismo e/ou geotermia.

Face aos objectivos desta dissertação, apresenta-se no Quadro 6 uma síntese das principais características organolépticas e físico-químicas das águas sulfúreas, caracterização essa que foi apoiada nos trabalhos de Canto Machado (1988), Calado (2001) e Lima (2010).

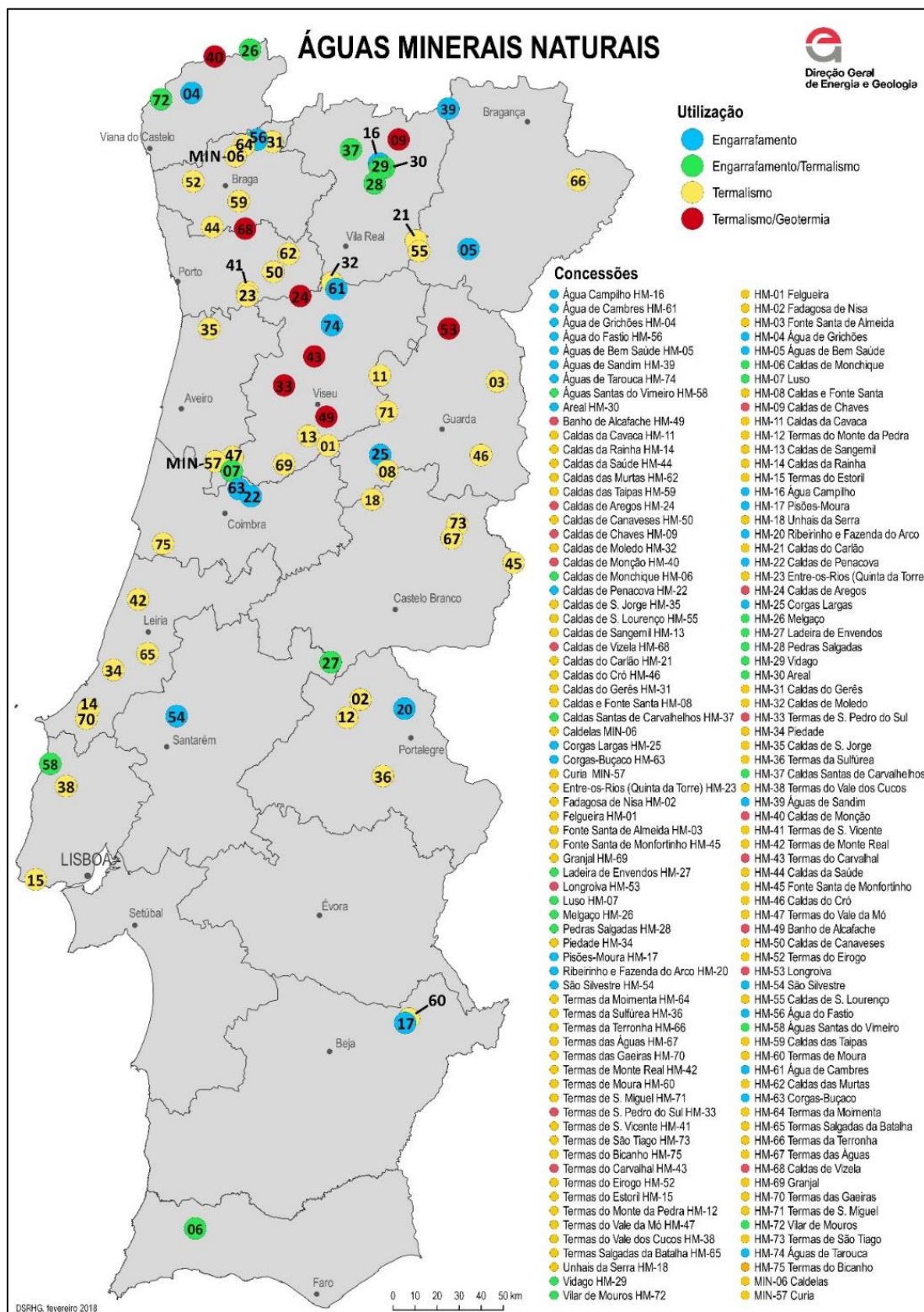


Figura 10. Mapa das águas minerais naturais em Portugal Continental (<http://www.dgeg.gov.pt/>).

Quadro 5. Síntese das principais características organolépticas e físico-químicas das águas sulfúreas (compilado e adaptado de Canto Machado, 1988; Calado, 2004; Lima, 2010).

| CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS SULFÚREAS | | | |
|--|---|--|---|
| Características organolépticas | Temperatura (T) | pH | Parâmetros radioativos (Ra) |
| A característica mais marcante destas águas é o seu odor fétido, originado pela presença de gás sulfúrico (H ₂ S). A cor é normalmente incolor e a aparência em geral límpida. Contudo, associadas a estas águas mais o desenvolvimento de uma microbiagem saboniforme e filamentosa (biofilmes) e colônias de bactérias filamentosas cuja vida depende do enxofre a longo do percurso da água após a saída da nascente, conferindo-lhe um aspecto opalescente. | Estas águas são as que registam temperaturas de emergência mais elevadas, apresentando grande parte destas temperaturas superiores à média anual do ar da região e muitas delas são superiores a 20°C. As águas de S. Pedro do Sul são as mais quentes de entre as sulfúreas, com um valor que ronda os 69°C, seguidas da antiga nascente nº 1 de Lameiros - Vizeu, cujos valores apontaram para 65°C. | Francamente alcalina, na maioria dos casos entre 8 e 9,5, com uma mediana de 8,64. Podem ser superiores a 10 (e.g., Estarleda, pH = 10,6). | Estas águas possuem normalmente um Eh negativo, apresentando as águas de Mação, S. Vicente e Caldas de Canaveas as condições mais redutoras, com valores de -418 mV, -381 mV e -35,6 mV, respectivamente. |
| Mineralização total | Clareza | Sulfureação total | Radioatividade |
| Valores moderados, situando-se a maioria no intervalo 200-600 mg/L. As águas das Caldas da Saúde registam um valor acima de 600 mg/L, sendo os valores mais baixos assinalados na Fonte Santa de Mantegãos (169 mg/L), nas Caldas de Mantegãos (180 mg/L) e nas águas de Bravões (195 mg/L). | Estas águas libertam gases tais como o oxigénio (O ₂), o dióxido de carbono (CO ₂), o gás sulfúrico (H ₂ S) e o sulfureto de hidrogénio, (H ₂ S) e o azoto (N ₂). Esse fenómeno pode ser observado pela formação de pequenas bolhas só sendo, no entanto, visível quando a água brota à superfície ou em poços pouco profundos. O azoto é o gás dominante na solução. | Nas águas vulgares não há S ²⁻ (H ₂ S), mas nas águas sulfúreas é uma característica fundamental, nas quais a mediana é de 2,1 mg/L. Destacam-se as concentrações elevadas de S. Vicente, com 26,2 mg/L de Entre-os-Rios (nauro Barbôzelo), com 25,7 mg/L, e de Nascentes da Curveira, com 22,7 mg/L. | O envelope ocorre essencialmente sob duas espécies dominantes: o sulfidato ou hidrogenossulfato (HS ⁻) e o sulfato (SO ₄ ²⁻). O sulfidato corresponde ao envelope no seu estado mais reduzido (2), menos álgico, maioritariamente, sob a forma de hidrogenossulfato (HS ⁻), mas com sulfato (SO ₄ ²⁻) diminuto. Excepto nas águas de Vicente, Entre-os-Rios e Curveira onde o efeito se deve às concentrações de envelope reduzido. Os valores de concentração mais elevados registaram-se nas águas de Penedo de Enafre, Caldas da Saúde, Mosquito, Enraf/Far das Castanheirinhas, com valores entre 30 a 36 mg/L. Por outro lado, as águas de S. Vicente, Entre-os-Rios (nauro Barbôzelo), Curveira, Caldas de Monchique e Popo de Enafre oscilam entre 20 a 30 mg/L. |
| Componente maioritária | | | |
| Bicarbonato (HCO ₃ ⁻) | Fluoretos (F ⁻) | Sulfatos (SO ₄ ²⁻) | Cloratos (ClO ₃ ⁻) |
| As águas são abundantemente bicarbonatadas, sendo o bicarbonato superior a 50% do total de meq/L do grupo. No caso das águas minerais de Caldas da Saúde os valores rondam os 91 mg/L. | O fluoretos é o segundo ou terceiro anião mais abundante. Em geral as águas sulfúreas apresentam concentrações elevadas, em geral entre 10 e 25 mg/L. De acordo com a classificação do Instituto de Hidrologia de Lisboa (Herculano de Carvalho et al., 1961), todas as águas são fluorizadas (Fluor > 1 mg/l). Exceptuam-se a água da Nascente do Banho de Santa Cruz com 0,9 mg/L. | O intervalo de valores apresenta uma grande variação, entre 0,2 mg/L nas Caldas de Covaca e 105,2 mg/L em Penedo de Enafre. O valor mais elevado foi registado no ponto de coleta de 209 mg/L. As concentrações mais elevadas, são Penedo de Enafre, com 102,2 mg/L, Mosquito, com 73,0 mg/L e Caldas da Saúde, com 58,8 mg/L. | O clorato é o segundo ou terceiro anião mais abundante. Realmente as águas coloradas, de acordo com as águas das Caldas de S. Jorge, onde foi registado o valor de clorato de 209 mg/L. |
| Componente menoritária | | | |
| Bromo (Br) | Iodo (I) | Selénio (Se) | Chumbo (Pb) |
| Surge em concentrações inferiores a 1 mg/L, no entanto, identificou-se o valor de 1,25 mg/L na água das Caldas de S. Jorge. | A maior parte das águas apresenta concentrações inferiores a 0,003 mg/L. Acima deste valor foram registadas Caldas de Arcozelo (0,004 mg/L), Alvalade (0,006 mg/L), Fedeiros do Monte da Pedra (0,013 mg/L) e a Fedeiros de Mação (0,024 mg/L). | As águas de Caldas do Malhada, Fonte Santa de Almeida e Fedeiros de Nisa registam valores de 0,003 mg/L. As restantes águas registam um valor inferior a 0,0002 mg/L. | Em ambientes hidrotermais são encontradas concentrações que variam entre 0,3 a 0,7 mg/L (Lima, 2010). |
| Vanádio (V) | Níquel (Ni) | Ársenico (As) | Chumbo (Pb) |
| O vanádio existe em três estados de oxidação e depende do pH do Enafre o seu comportamento em solução varia, o que leva à presença de concentrações muito baixas. Em águas ácidas parte atinge concentrações na ordem dos 70 µg/L. Nas águas ácidas apresentam concentrações inferiores a 0,005 mg/L. | As águas de Caldas do Malhada, Fonte Santa de Almeida e Fedeiros de Nisa registam valores de 0,003 mg/L. As restantes águas registam um valor inferior a 0,0002 mg/L. | Nas águas sulfúreas apresentam concentrações baixas (cerca de 0,54 ppb) excepto em ambientes de elevada capacidade de oxidação (100 a 200 ppb). Geralmente apresentam concentrações inferiores a 0,001 mg/L. No entanto, nas águas de S. Pedro do Sul foi registado o valor de 0,008 mg/L. | Nas águas sulfúreas apresentam concentrações muito inferiores a 3 mg/L. Exceptuam-se as águas da Toca (Alpedrinha, Fundão), que registaram 3 mg/L. |
| Componente menoritária | | | |
| Bromo (Br) | Iodo (I) | Selénio (Se) | Chumbo (Pb) |
| Surge em concentrações inferiores a 1 mg/L, no entanto, identificou-se o valor de 1,25 mg/L na água das Caldas de S. Jorge. | A maior parte das águas apresenta concentrações inferiores a 0,003 mg/L. Acima deste valor foram registadas Caldas de Arcozelo (0,004 mg/L), Alvalade (0,006 mg/L), Fedeiros do Monte da Pedra (0,013 mg/L) e a Fedeiros de Mação (0,024 mg/L). | As águas de Caldas do Malhada, Fonte Santa de Almeida e Fedeiros de Nisa registam valores de 0,003 mg/L. As restantes águas registam um valor inferior a 0,0002 mg/L. | Em ambientes hidrotermais são encontradas concentrações que variam entre 0,3 a 0,7 mg/L (Lima, 2010). |
| Vanádio (V) | Níquel (Ni) | Ársenico (As) | Chumbo (Pb) |
| O vanádio existe em três estados de oxidação e depende do pH do Enafre o seu comportamento em solução varia, o que leva à presença de concentrações muito baixas. Em águas ácidas parte atinge concentrações na ordem dos 70 µg/L. Nas águas ácidas apresentam concentrações inferiores a 0,005 mg/L. | As águas de Caldas do Malhada, Fonte Santa de Almeida e Fedeiros de Nisa registam valores de 0,003 mg/L. As restantes águas registam um valor inferior a 0,0002 mg/L. | Nas águas sulfúreas apresentam concentrações baixas (cerca de 0,54 ppb) excepto em ambientes de elevada capacidade de oxidação (100 a 200 ppb). Geralmente apresentam concentrações inferiores a 0,001 mg/L. No entanto, nas águas de S. Pedro do Sul foi registado o valor de 0,008 mg/L. | Nas águas sulfúreas apresentam concentrações muito inferiores a 3 mg/L. Exceptuam-se as águas da Toca (Alpedrinha, Fundão), que registaram 3 mg/L. |

Compilado e adaptado de Machado (1988); Calado (2004); Lima (2010).

Capítulo V

Caso de Estudo: o recurso hidromineral das Caldas da Cavaca

5. Caso de Estudo: o recurso hidromineral das Caldas da Cavaca

5.1. Breve resenha histórica das águas das Caldas da Cavaca

A resenha histórica que seguidamente se apresenta seguiu de perto a descrição apresentada em Bastos et al. (2008).

Em 1867, o regedor da Cortiçada informou haver uma nascente no sítio da Cavaca, nem quente nem fria (in Acciaiuoli, 1944).

Lopes (1892) referenciou também esta nascente através de uma notícia recebida: *“Encontra-se ali uma nascente de água minero-medicinal, que me dizem sulfúrea.”*

A Sociedade Propaganda de Portugal (1918), numa listagem de águas e termas portuguesas – indicações gerais para uso dos banhistas e turistas, quando se refere ao local da nascente, informa da existência de um balneário, que deveria ser bastante rudimentar: *“Brotam na propriedade do Sr. Ovídio de Apoim, tendo como gerente do balneário o Sr. Manuel Bernardo.”*

Em 1924 foi concedida a exploração a Fernando da Silva Lares, “o grande impulsionador das Caldas da Cavaca – de 1916 a 1957”, tendo sido publicado o seu contrato de concessão no Diário da República, III série, nº 67, de 21 de Março.

Em 1935 foi encomendado um estudo de novas captações, do qual ficou encarregue o Engenheiro Carlos Bento Freire de Andrade (Freire de Andrade, 1935, 1938). Nessa ocasião é descoberta uma banheira talhada na rocha no local de uma emergência de água, com um rudimentar aproveitamento dos gases libertados da água, sobre a qual escreveu este engenheiro geólogo: *“Possivelmente atribuída aos romanos, já se tinha utilizado um processo [para retenção dos gases], [...] pois a escavação em forma de banheira estava rodeada por uma espessa camada de caulino mais ou menos puro, que cobria a superfície do terreno”*. Freire de Andrade (1938) descreve a nascente da seguinte forma: *“Brotam no fundo de um poço de alvenaria de secção rectangular com 0,90 x 1 m e de uns 2,40 m de profundidade e, segundo informações, assente sobre o granito [...] Ao actual nível de captagem a nascente tem um caudal diário 98,5 m³ [...] Provavelmente será necessário aumentar o caudal, visto o proprietário pensar em colocar no futuro balneário cerca de 18 banheiras”*. Este balneário apenas seria concretizado em finais da década de 1940, ocasião na qual constrói a Fonte dos Remédios, adaptando os velhos balneários a zona técnica termal, onde se encontrava a grande caldeira de aquecimento.

Nas décadas seguintes, as Caldas da Cavaca sobreviveram sobretudo pela sua valência terapêutica na cura de doenças hepáticas e intestinais.

Em 1983, o neto do fundador, Fernando Emílio, vendeu a propriedade e concessão à Câmara Municipal de Aguiar da Beira.

Em 27 de Agosto de 2003, o Jornal “Nova Guarda” publicou um artigo com o título “Autarquias apostam no termalismo como fonte de desenvolvimento”, abordando os projectos para várias termas do distrito. Relativamente às Caldas da Cavaca, noticiava uma parceria entre a Câmara Municipal de Aguiar da Beira e o INATEL para a recuperação destas termas, num projecto que pretendia realizar, além do balneário termal, um hotel, casas de apoio, piscinas e campos de ténis. Este protocolo com o INATEL seria assinado a 19 de Janeiro de 2005, tendo ficado concluído o balneário em Fevereiro desse ano.

O concessionário da concessão hidromineral HM-11 Caldas da Cavaca foi, entre 2004 e 2012, a Câmara Municipal de Aguiar da Beira.

A exploração da concessão hidromineral encontra-se suspensa desde 1995, devido, principalmente, à realização de obras de remodelação do balneário termal. As águas minerais das Caldas da Cavaca são principalmente recomendadas para doenças do fígado e intestino, por ingestão, doenças de pele e reumáticas, por banhos de imersão, e doenças respiratórias, por inalação (e.g., Pral 1965; D’Almeida & Almeida, 1970-1988).

5.2. Enquadramento geográfico, geomorfológico e geotectónico

A área das Caldas da Cavaca localiza-se no município de Aguiar da Beira, distrito de Guarda (Centro de Portugal). O acesso às Caldas da Cavaca, próximo às localidades de Pinheiro e da Cavaca, é realizado a partir de Aguiar da Beira, pela estrada secundária E.N.587-2, localizando-se as Caldas da Cavaca a cerca de 7 km de Aguiar da Beira.

Em termos geomorfológicos, a região enquadra-se na área planáltica das Beiras, com altitudes compreendidas entre 750 e 850 m, caracterizada pela existência de elevações, tais como as da serra da Lapa (953 m, no v.g. do Facho) e da serra do Pereiro (951 m no v.g. do Pereiro), entre outras (Teixeira et al., 1972). No entanto, a área envolvente das Caldas da Cavaca distingue-se pela existência de altitudes inferiores às referidas, entre os 520 e os 765 m. Destacam-se o v.g. de Penedo do Homem (765 m), localizado a cerca de 2,3 km para NNW do estabelecimento termal, e o v.g. da serra Alta (745 m), localizado a 2,6 km para SSE do estabelecimento termal (Teixeira, 2011). Esta região enquadra-se na unidade geomorfológica dos Planaltos Centrais (Brum Ferreira, 1978; Feio & Daveau, 2004) na região do Norte da Beira. De acordo com estes autores, os Planaltos Centrais e a Meseta Ibérica tiveram, em certa medida, uma evolução geomorfológica comum. Contudo, o soerguimento desta unidade geomorfológica favoreceu a génese de um relevo mais irregular do que o da restante Meseta. De acordo com mesmos autores, podem definir-se vários níveis de aplanamento para esta área, embora a dissecação tenha criado vales vincados que retalham geometricamente o relevo, os quais reflectem a intensa fracturação da região (Teixeira, 2011), (Figura 11).

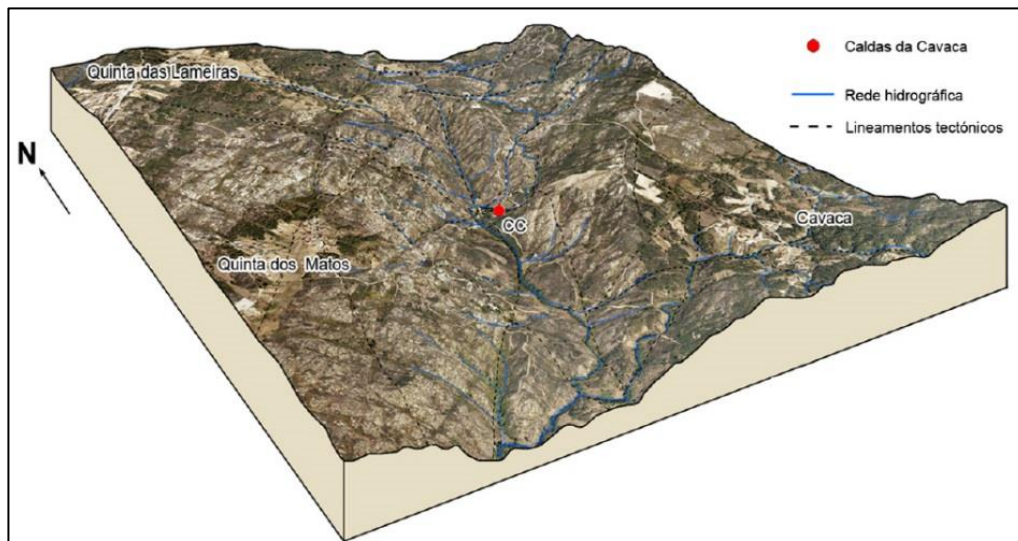


Figura 11. Morfologia da área das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011).

A rede de drenagem na região das Caldas da Cavaca pertence à sub-bacia do rio Dão que por sua vez está integrada na bacia hidrográfica do rio Mondego (Figura 12). Desta forma, a generalidade das linhas de água aproveita lineamentos de fraqueza estrutural, pelo que a maioria dos entalhes correspondem a vales controlados tectonicamente (Teixeira, 2011).

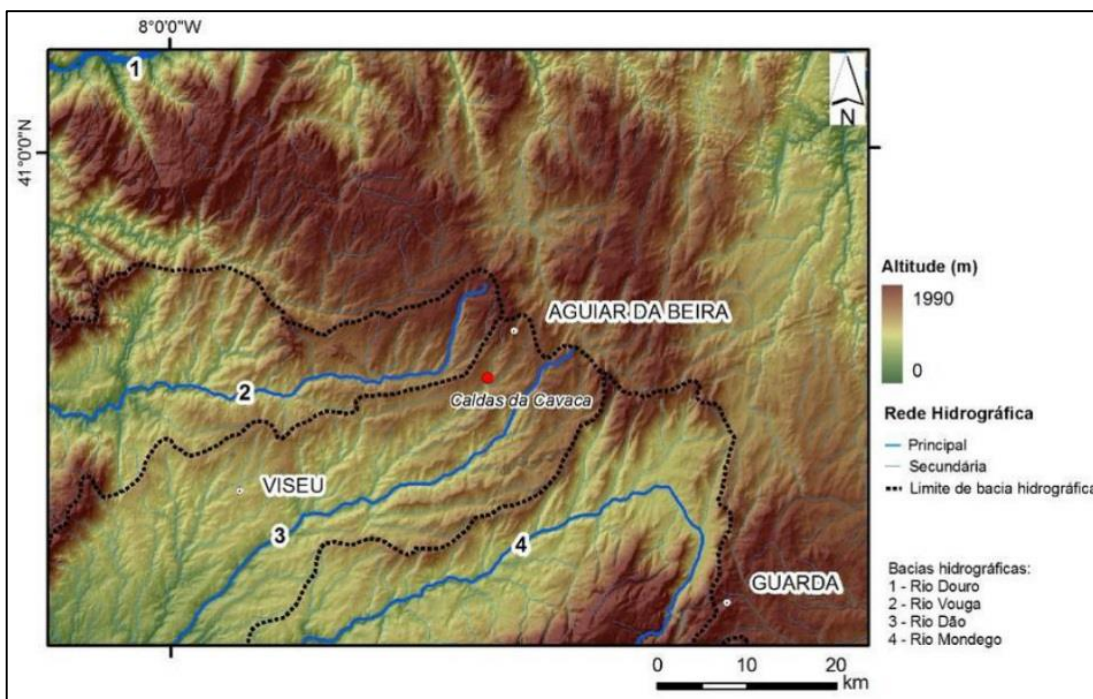


Figura 12. Principais bacias hidrográficas na área das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011).

As Caldas da Cavaca localizam-se no vale tectónico da Ribeira de Côja, de orientação geral NNE-SSW, a uma altitude da ordem dos 530 m. Na área das termas este vale é moderadamente

encaixado, apresentando encostas de perfil convexo e caracterizando-se por desníveis que rondam os 150- 200 m (Figura 13). Na área envolvente às termas, os declives são, em geral, suaves a moderados (0° - 5° e 5° - 15°). Os declives mais acentuados da área estão localizados nas vertentes do vale da Ribeira de Côja, e surgem normalmente ligados a afloramentos rochosos de granito são a pouco alterado (Teixeira, 2011).

Os cursos de água desempenham neste região um papel relevante, condicionando a morfologia, através do aproveitamento das linhas mais frágeis do maciço, criando vales encaixados, e com vertentes abruptas, especialmente na margem direita da ribeira da Côja (Teixeira, 2011).

Em termos geológicos, as Caldas da Cavaca assentam num maciço granítico, o qual faz parte de uma faixa de granitóides Variscos, com orientação geral NW-SE, que se estende desde o Alto Minho – Sul da Galiza até às Beiras (Dias et al., 2000). Estes granitóides inserem-se, do ponto de vista geotectónico regional, na Zona Centro-Ibérica (ZCI) e na Zona da Galiza – Trás-os-Montes (ZGTM) do Maciço Ibérico (Ribeiro et al., 1990b; Ribeiro et al., 2007).

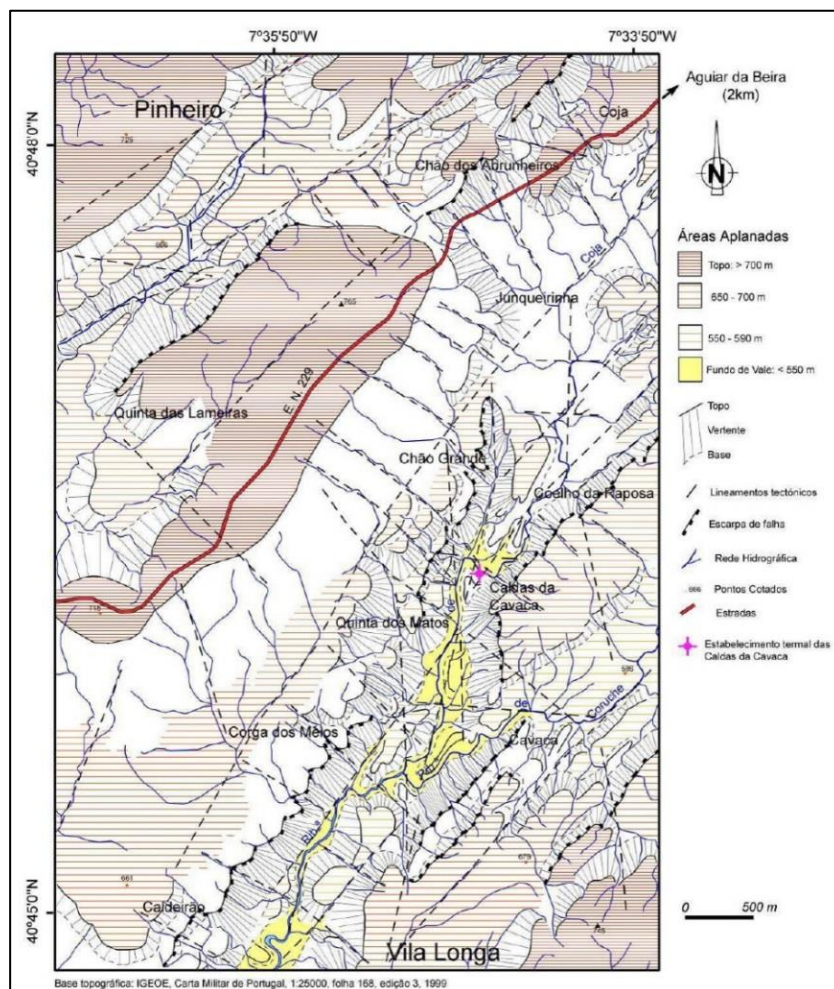


Figura 13. Esboço geomorfológico da área envolvente das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011).

Esta região localiza-se no domínio entre duas importantes megaestruturas regionais (Figura 14), a falha de Verín-Régua-Penacova e a falha de Bragança-Vilariça-Manteigas (Cabral, 1995). As estruturas regionais mais significativas correspondem a falhas e a zonas de esmagamento orientadas, mais frequentemente, segundo NNE-SSW a NE-SW e, discretamente, segundo NW-SE a W-E.

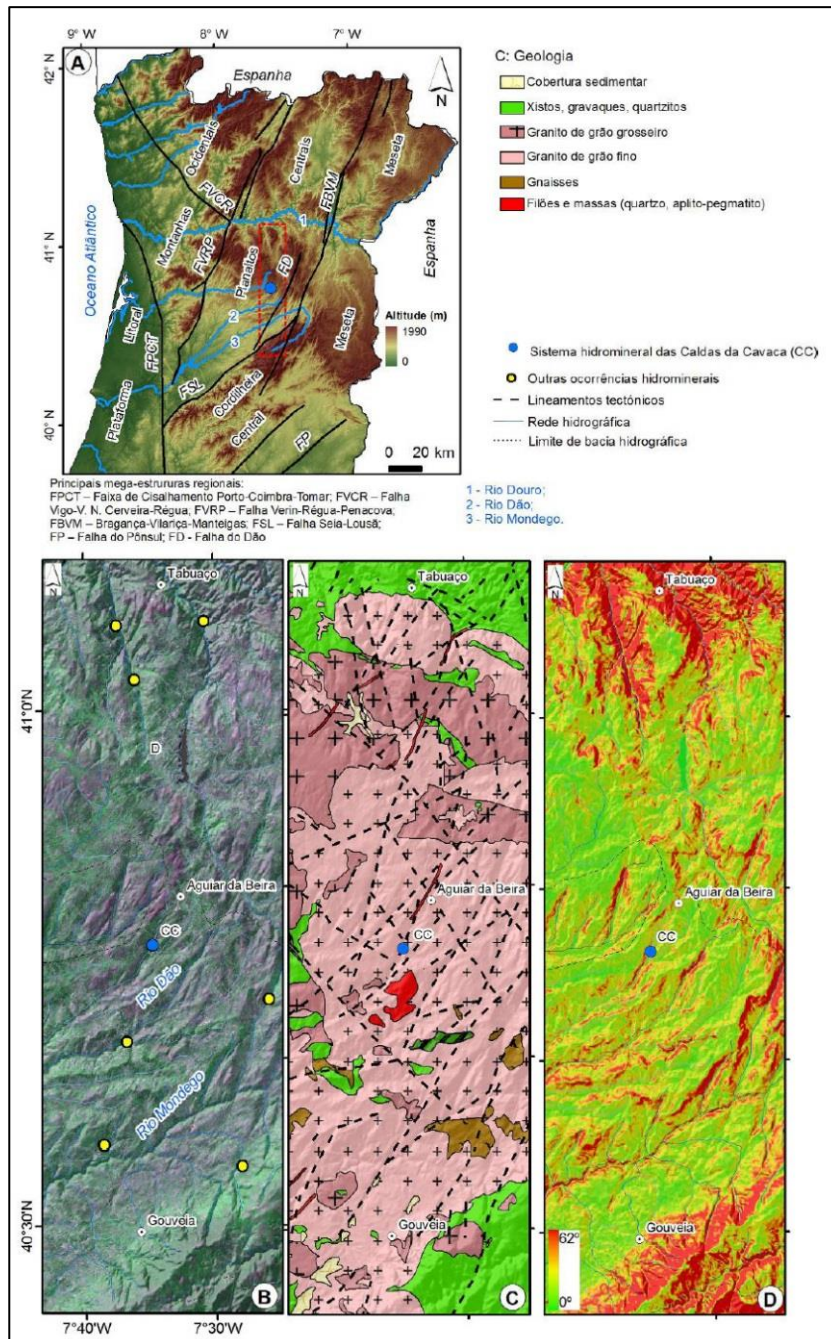


Figura 14. Enquadramento regional da área das Caldas da Cavaca. A) enquadramento morfotectónico regional; B) imagem de satélite (adaptada de Landsat 7 ETM+ 2000/01; bandas 7-4-5 = RGB) e nascentes hidrominerais (adaptadas de Carvalho, 2006); C) relevo sombreado e geologia regional (adaptado de Oliveira et al., 1992); D) declives das vertentes (Teixeira, 2011).

Na área envolvente das Caldas da Cavaca ocorrem, essencialmente, rochas granitóides, no seio das quais se instalaram numerosos filões e massas de quartzo, de rochas aplito-pegmatíticas, bem como filões de rochas básicas (doleritos). Os filões orientam-se segundo a direcção NE-SW e, mais raramente, segundo N-S ou NW-SE. Os sistemas de estruturas frágeis presentes na área envolvente ao maciço das Caldas da Cavaca condicionam a morfologia, especialmente no que diz respeito ao padrão da rede de drenagem. O granito das Caldas da Cavaca apresenta, em afloramento, uma cor cinzenta clara, sendo porfiróide, de duas micas e de grão grosseiro a médio. Aflora na região, a cerca de 2 km para Sul das Caldas da Cavaca, outra fácies granítica caracterizada por ser predominantemente biotítica, porfiróide e de grão médio (Figura 15).

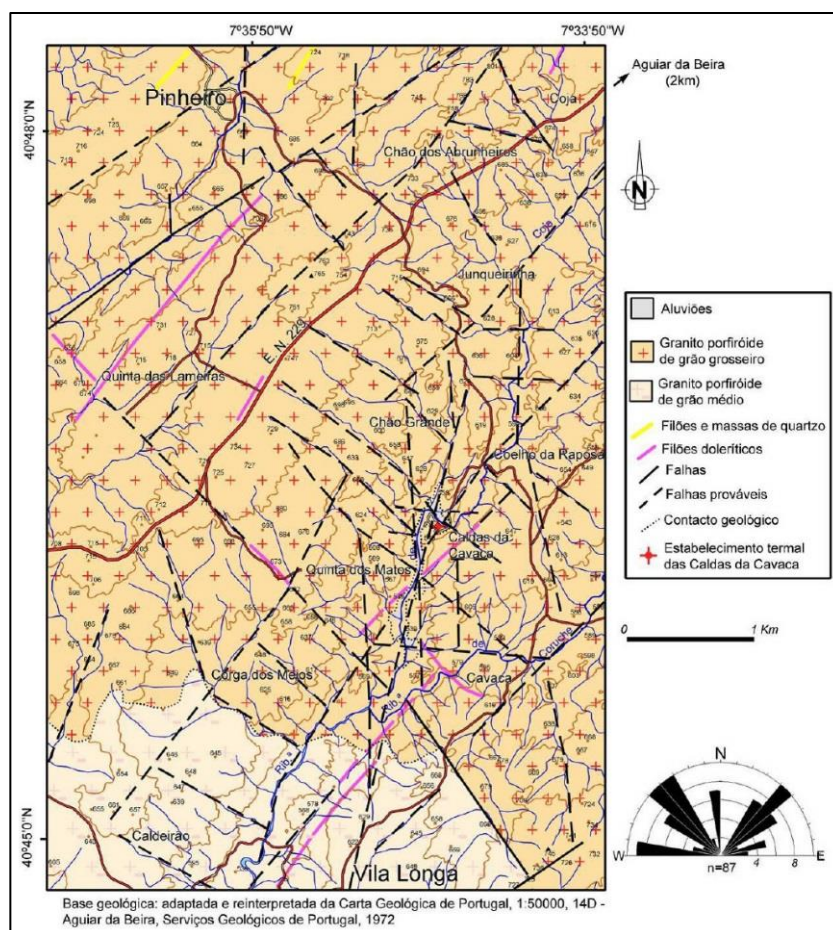


Figura 15. Esboço geológico (adaptado de Carvalho et al., 2005a) e diagrama de roseta dos lineamentos tectónicos da área das Caldas da Cavaca (Teixeira, 2011).

O relevo granítico da área envolvente às Caldas da Cavaca contrasta com a área aplanada e exígua, na qual se localizam os depósitos aluvionares, com espessuras inferiores a 5 m, das Caldas da Cavaca. Estes depósitos são constituídos, no geral, por materiais argilo-arenosos, representando, à escala local, um importante papel hidrogeológico (Carvalho et al., 2005a). Tais depósitos ocorrem ao longo da Ribeira de Côja e constituem bons solos agrícolas.

Nos filões, destacam-se os filões de rochas básicas, do tipo dolerítico, de tonalidade escura esverdeada quando não alterados, os quais denunciam a presença de fracturação profunda, que pode representar um papel importante em termos hidrogeológicos (Teixeira, 2011).

Em termos hidrogeológicos, apresenta-se na Figura 16 um esboço hidrogeológico da área das Caldas da Cavaca, bem como as características das unidades hidrogeológicas locais identificadas (Teixeira, 2011). Na área das Caldas da Cavaca foram identificados três tipos de aquíferos (Carvalho et al., 2005a): i) um aquífero livre e superficial instalado na cobertura aluvionar; ii) um aquífero granítico, descontínuo, livre a semi-confinado; iii) um aquífero hidromineral profundo de ciclo longo, confinado, correspondente às águas minerais das Caldas da Cavaca.

O aquífero livre está associado às aluviões da Ribeira de Côja, constituídas essencialmente por areias e lodos. Apresenta uma permeabilidade intersticial e uma ligação hidráulica à rede hidrográfica.

O aquífero livre a semi-confinado granítico apresenta permeabilidade fissural, podendo apresentar permeabilidade intersticial nas áreas mais alteradas do maciço (Carvalho et al., 2005a). A circulação de águas normais é descontínua, e ocorre, também, a pequenas profundidades.

Por fim, o aquífero hidromineral profundo, de águas sulfúreas sódicas, parece estar associado à permeabilidade fissural do maciço granítico, em profundidade (Carvalho et al., 2005a; Carvalho, 2006). Esta permeabilidade acrescida está, possivelmente, associada a um nó tectónico originado pela intersecção entre duas famílias principais de descontinuidades: uma de orientação N-S a NNE-SSW, inclinando aparentemente 70°-80° para W, e outra, com orientação NW-SE com inclinação subvertical. Em termos hidrodinâmicos, este é o único aquífero para o qual se conhecem alguns parâmetros: fluxo subvertical na zona de descarga; caudais de exploração unitários da ordem de 1-4 L/s; transmissividades na gama de 45-135 m²/dia; condutividade hidráulica na ordem de 2 m/dia; e coeficiente de armazenamento avaliado em 10⁻⁴ (Carvalho et al., 2005a; Teixeira et al., 2010).

As captações de água mineral Furo Velho e Furo Novo (Figura 17) não fazem parte, actualmente, o Plano de Exploração da Concessão Hidromineral HM-11 Caldas da Cavaca.

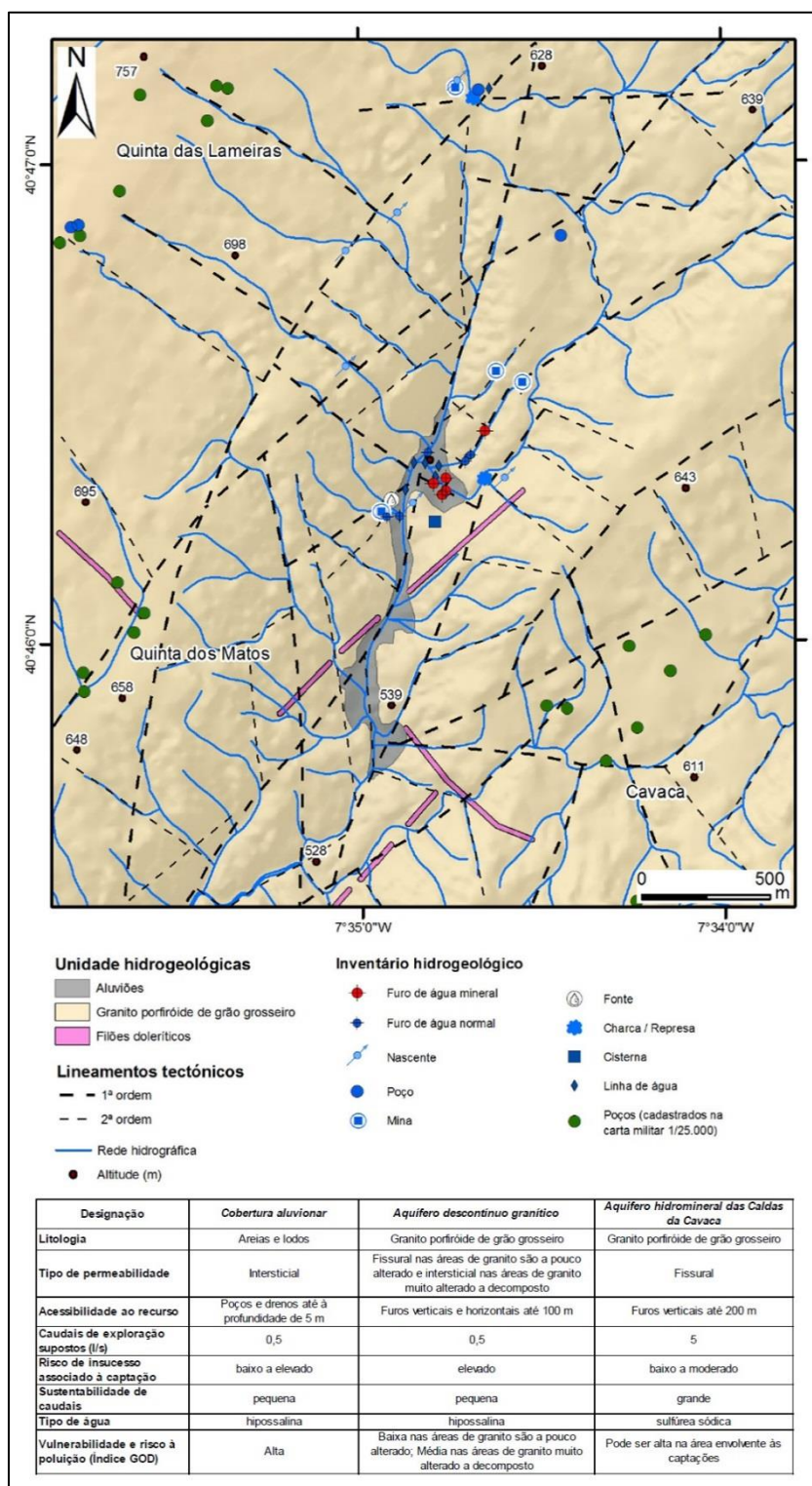


Figura 16. Esboço hidrogeológico e características das unidades hidrogeológicas definidas para a área das Caldas da Cavaca (adaptado de Teixeira, 2011).

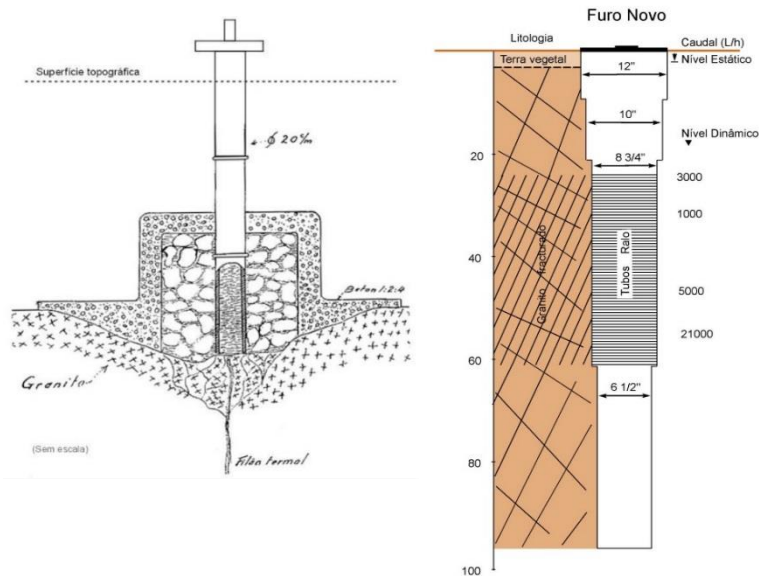


Figura 17. Corte esquemático do Furo Velho (segundo Freire de Andrade, 1935) e perfil esquemático do Furo Novo (Teixeira, 2011).

As captações Furo 2 e Furo 3 foram ambas realizadas em 2006 (Figura 18 e Figura 19), sendo, actualmente, apenas o Furo 3 a captação principal de água mineral nas Caldas da Cavaca. O Furo 3 está localizado no fundo do vale da Ribeira de Côja (Figura 20), intersectando a camada aluvionar nos metros iniciais e atingindo a profundidade máxima de 220 m na rocha granítica.

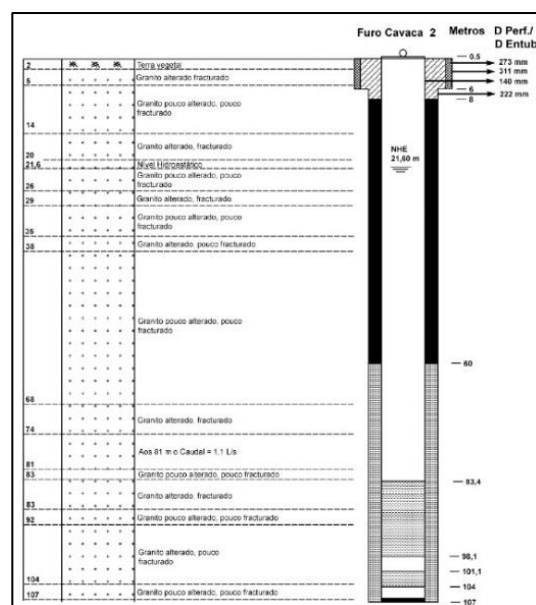


Figura 18. Corte esquemático do Furo 2 (Teixeira, 2011).

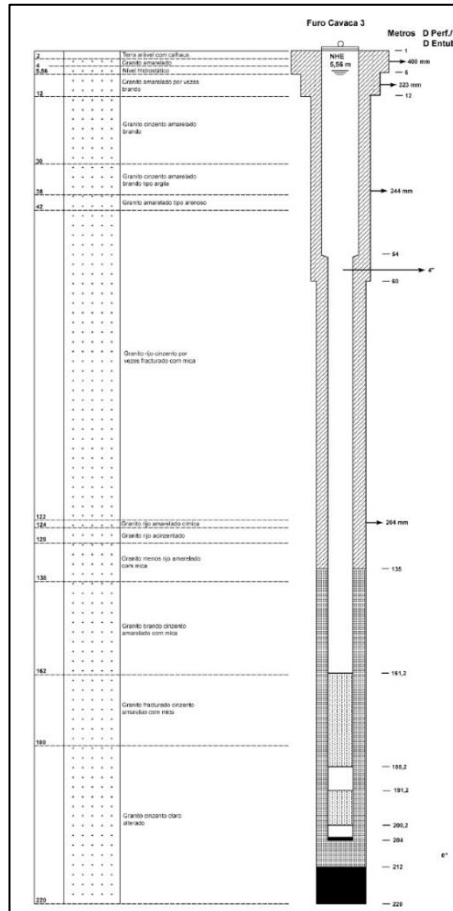


Figura 19. Corte esquemático do Furo 3 (Teixeira, 2011).

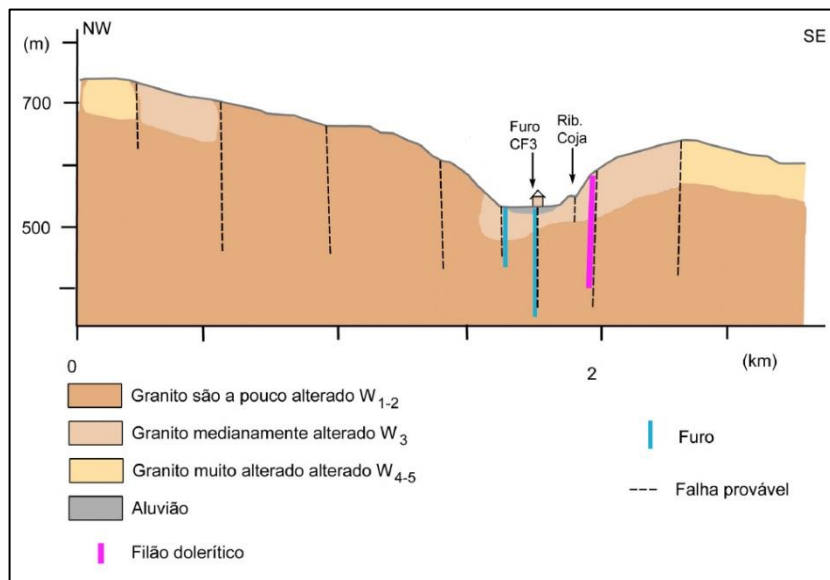


Figura 20. Perfil geológico interpretativo da área das Caldas da Cavaca, recriando as condições geológicas do grau de alteração e os principais constrangimentos hidrogeológicos (sobre-elevação vertical de 3 vezes a escala horizontal), (Teixeira, 2011).

5.3. Hidroclimatologia e recarga

De acordo com a classificação de Köppen–Geiger (e.g., Peel et al., 2007), a área das Caldas da Cavaca classifica-se como Cfb, correspondendo a um clima temperado húmido, com um Verão temperado. A temperatura média anual do ar é de 13°C, com um valor mínimo no mês de Janeiro (6,2°C) e um valor máximo no mês de Julho (20,2°C).

Por seu turno, a precipitação média anual na região é de 1252,4 mm, atingindo um valor máximo em Janeiro (189,0 mm) e um valor mínimo em Julho (16,1 mm).

O balanço hidrológico sequencial mensal foi realizado através do método de Thornthwaite & Mather (1955), considerando uma capacidade utilizável de 150 mm (Figura 21). De acordo com este balanço, existe um défice hídrico de Junho a Setembro, em especial em Julho e Agosto, com um valor total de 117 mm. Quanto aos excedentes hídricos, estes concentram-se nos meses de Dezembro a Maio, totalizando um valor global de 743 mm (Teixeira, 2011; Teixeira et al., 2015).

A recarga subterrânea anual estimada é cerca de 175 mm, correspondendo a 14% da precipitação média anual (Carvalho et al. 2005a; Teixeira et al., 2015).

| Termos do Balanço Hidrológico | OUT | NOV | DEZ | JAN | FEV | MAR | ABR | MAI | JUN | JUL | AGO | SET | TOTAL |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| P | 112,6 | 149,4 | 178,8 | 189 | 155,2 | 136,9 | 101,2 | 88,7 | 50,9 | 16,1 | 18,2 | 55,4 | 1252,4 |
| T | 13,7 | 9,6 | 6,8 | 6,2 | 7,2 | 9,8 | 11,9 | 14,3 | 18,1 | 20,2 | 20,0 | 17,8 | |
| J _i | 4,5 | 2,7 | 1,6 | 1,4 | 1,7 | 2,7 | 3,7 | 4,8 | 6,9 | 8,1 | 8,0 | 6,7 | 52,9 |
| N | 11,2 | 10,0 | 9,4 | 9,7 | 10,6 | 12,0 | 13,3 | 14,4 | 15,0 | 14,7 | 13,7 | 12,5 | 146,5 |
| ETP | 56,8 | 30,2 | 18,3 | 16,6 | 20,1 | 38,5 | 53,8 | 77,4 | 107,8 | 126,8 | 116,6 | 87,8 | 750,8 |
| P - ETP | 55,8 | 119,2 | 160,5 | 172,4 | 135,1 | 98,4 | 47,4 | 11,3 | -56,9 | -110,7 | -98,4 | -32,4 | 501,6 |
| L | | | | | | | | | -56,9 | -167,6 | -266,0 | -298,4 | -298,4 |
| S _{ap} | 76,3 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 102,7 | 49,1 | 25,5 | 20,5 | |
| ΔS _{ap} | 55,8 | 73,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | -47,3 | -53,6 | -23,6 | -4,9 | 0,0 |
| ETR | 56,8 | 30,2 | 18,3 | 16,6 | 20,1 | 38,5 | 53,8 | 77,4 | 98,2 | 69,7 | 41,8 | 60,3 | 581,8 |
| DH | 0,0 | | | | | | | | 9,5 | 57,1 | 74,8 | 27,4 | 168,9 |
| SH | | 45,6 | 160,5 | 172,4 | 135,1 | 98,4 | 47,4 | 11,3 | | | | | 670,6 |

P: precipitação (mm); T: temperatura (°C); J_i: índice de calor mensal; N: nº máximo de horas de sol para a latitude 40°N; ETP: evapotranspiração potencial (mm); L: perda de potencial de água; S_{ap}: armazenamento de água no solo (mm); ΔS_{ap}: variação do armazenamento de água no solo (mm); ETR: evapotranspiração real (mm); DH: défice hídrico; SH: superavit hídrico

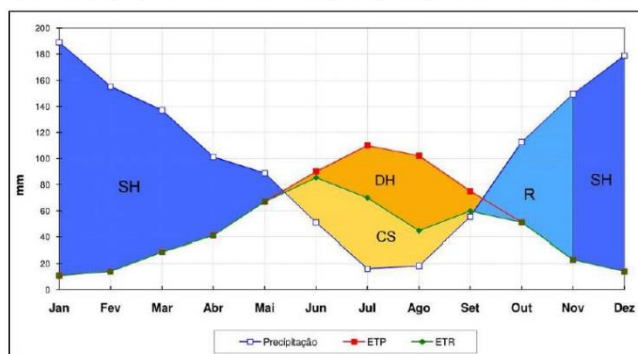


Figura 21. Balanço hidrológico sequencial mensal relativo à estação climatológica de Aguiar da Beira para uma capacidade de água utilizável de 150mm (SH – Excedentes hídricos; DH – Déficit hídrico; CS - cedência de água pelo solo; R – Reposição de água no solo), (Teixeira, 2011).

5.4. Caracterização hidrogeoquímica

Neste capítulo iremos aprofundar o estudo hidrogeoquímico convencional das águas minerais das Caldas da Cavaca recorrendo aos dados disponíveis do Furo Velho (ou Nascente de Nossa Senhora dos Remédios), Furo Novo, Furo 2 e Furo 3.

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados adoptar-se-ão as seguintes siglas: Furo Velho – CFV, Furo Novo – CFN, Furo 2 – CF2 e Furo 3 – CF3. Os parâmetros analisados encontram-se sintetizados no Quadro 6.

Quadro 6. Parâmetros organolépticos e físico-químicos e componentes maioritária (aniões e catiões) e vestigiária analisados nas águas minerais das Caldas da Cavaca.

| Parâmetros organolépticos | Parâmetros físico-químicos globais | Componente maioritária (mg/L) | | Componente vestigiária (µg/L) |
|---------------------------|--|--|--|--|
| | | Aniões | Catiões | |
| Cheiro Cor Turvação | Temperatura da água (°C); pH; Potencial Redox (V); Condutividade Eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); Resistividade eléctrica (ohm.cm); Resíduo seco a 180°C (mg/L); Mineralização Total (mg/L); Alcalinidade Total (mg/L); Sulfuração Total (mL/L); Dureza Total (mg/L); Sílica (mg/L); Silício Total (mg/L) | Bicarbonato; Carbonato; Cloreto; Fluoreto; Nitrato; Nitrito; Silicato; Sulfato; Brometo; Hidrogenossulfureto | Lítio; Sódio; Potássio; Magnésio; Cálcio; Ferro; Azoto amoniacal | Berílio; Boro; Alumínio; Vanádio; Crómio; Manganês; Cobalto; Níquel; Cobre; Zinco; Arsénio; Selénio; Rubídio; Estrôncio; Ytrio; Zircónio; Nióbio; Molibdénio; Prata; Cádmio; Estanho; Antimónio; Telúrio; Césio; Bário; Tântalo; Tungsténio; Mercúrio; Tálcio; Chumbo; Bismuto; Urânio |

No que diz respeito às análises compreendidas entre 1939 e 2012, apresentam-se seguidamente os principais parâmetros organolépticos e físico-químicos, nas suas componentes maioritária (aniões e catiões) e vestigiária.

CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS

Relativamente aos parâmetros organolépticos, as águas apresentam de forma sistemática uma aparência límpida, um cheiro a gás sulfídrico, um depósito nulo e são incolores.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS GLOBAIS

Relativamente aos diagramas de caixa e fio apresentados na maioria das análises, ressalva-se o facto de estes terem sido construídos não considerando os valores atípicos (“outliers”).

Temperatura

Relativamente à temperatura, apenas foi possível obter 6 valores, tal como se pode observar na Figura 22, constatando-se que a temperatura mediana é de 29,3°C. Destaca-se o furo CF2, com a temperatura mais baixa, 23,4°C, e o furo CF3, que apresenta o valor mais elevado, 31,2°C.

Uma vez que a temperatura média anual do ar nesta região é de 13°C, e de acordo com o critério de Schöeller (1962), as águas classificam-se como hipertermais.

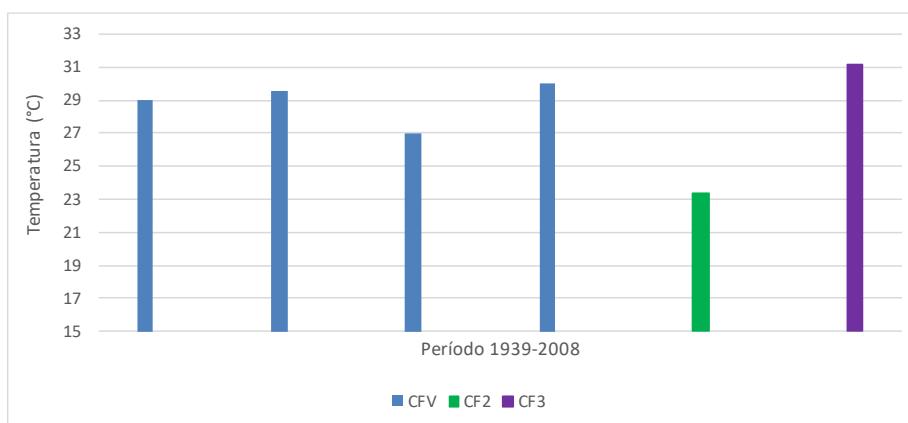


Figura 22. Valores da temperatura da água das Caldas da Cavaca.

pH

No que respeita ao pH, os valores analisados correspondem aos determinados “in situ”, tendo estes oscilado entre 8.03, no furo CF2 em 1997 e 8.41 no furo CF3 em 2008, com uma mediana de 8.3. As águas dos 4 furos são muito semelhantes, sendo as medianas para o CFV, o CFN, o CF2 e o CF3 de 8.25, 8.30, 8.27 e 8.30, respectivamente (Figura 23 e Figura 24).

Desta forma, estas águas classificam-se como alcalinas e enquadram-se no sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH inferiores a 8.35, de acordo com Canto Machado (1988).

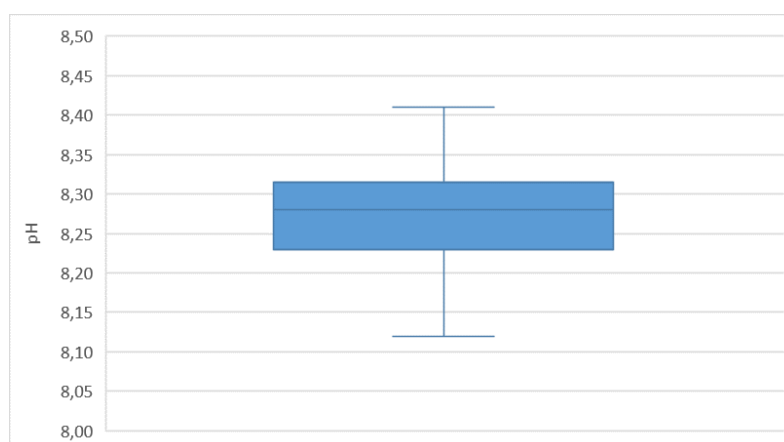


Figura 23. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao pH da água das Caldas da Cavaca.

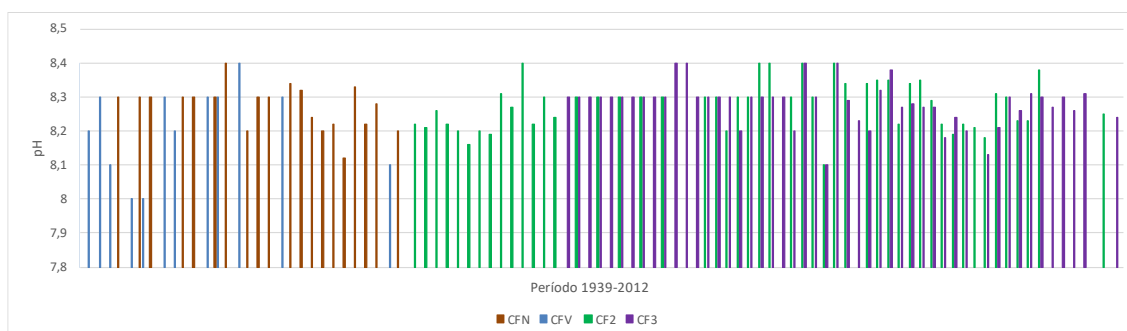


Figura 24. Valores de pH da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Potencial Redox

Relativamente ao potencial redox (Eh) os valores a analisar são escassos, no entanto, observando a Figura 25 pode afirmar-se que estas águas apresentam um carácter redutor.

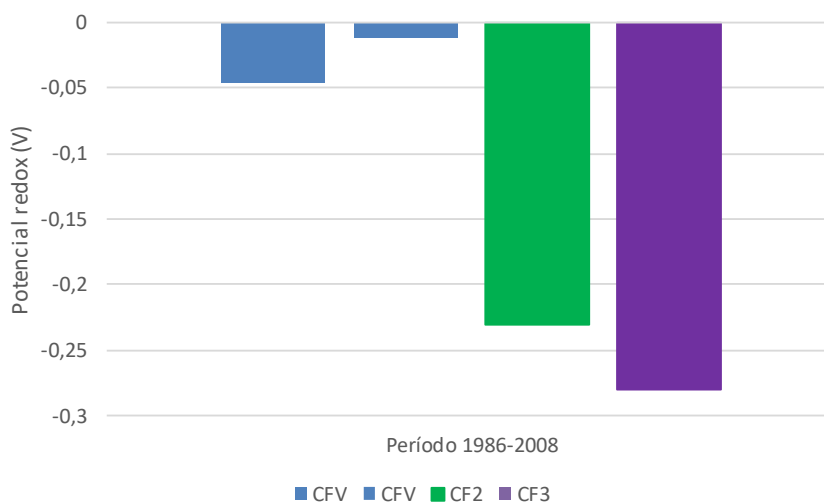


Figura 25. Valores de Potencial Redox da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2008.

Condutividade Eléctrica

No que diz respeito à condutividade eléctrica, apenas existem registos para 3 furos: CFV, CF2 e CF3. Os valores mais elevados foram registados no CF2, em 2009, com 404 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e no CFV, em 1996, com 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Contudo, a avaliação da evolução temporal só é possível a partir do início de 2008. Assim, é possível verificar que os valores se mantêm muito estáveis, apresentando os furos CF2 e CF3 valores muito idênticos com medianas de 345,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 348,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente (Figura 26 e Figura 27).

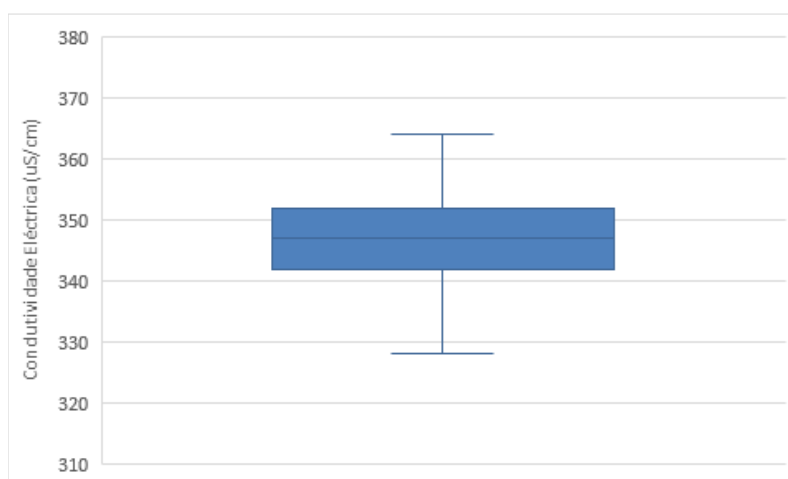


Figura 26. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos à Condutividade Eléctrica da água das Caldas da Cavaca.

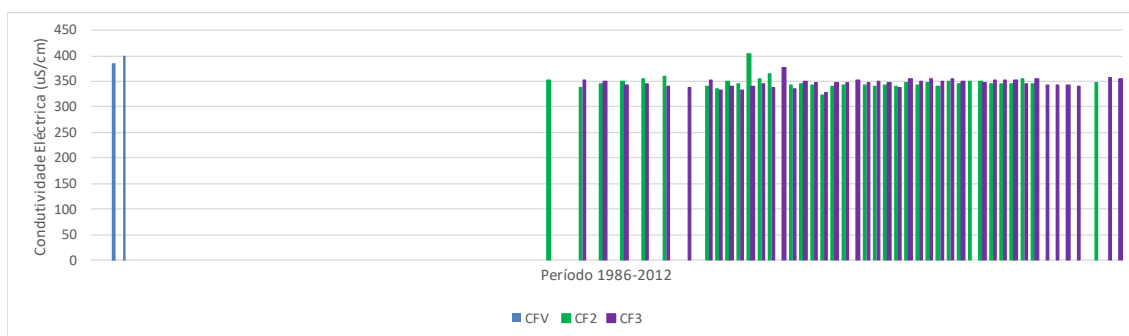


Figura 27. Valores de Condutividade Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012.

Resistividade Eléctrica

Quanto ao parâmetro Resistividade Eléctrica, há apenas registo no período 2008 a 2012, não ocorrendo uma variação temporal significativa. Os furos CF2 e CF3 apresentam valores muito semelhantes, sendo as medianas de 2890,0 ohm.cm e 2870,0 ohm.cm, respectivamente. Salientam-se os valores mínimo e máximo, ambos no furo CF3, de 2650 ohm.cm, em 2009, e 2970 ohm.cm, em 2008.

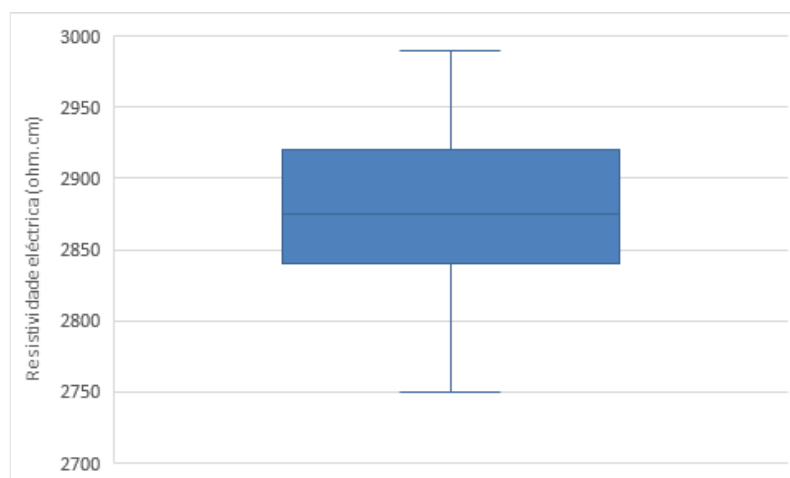


Figura 28. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Resistividade Eléctrica da água das Caldas da Cavaca.

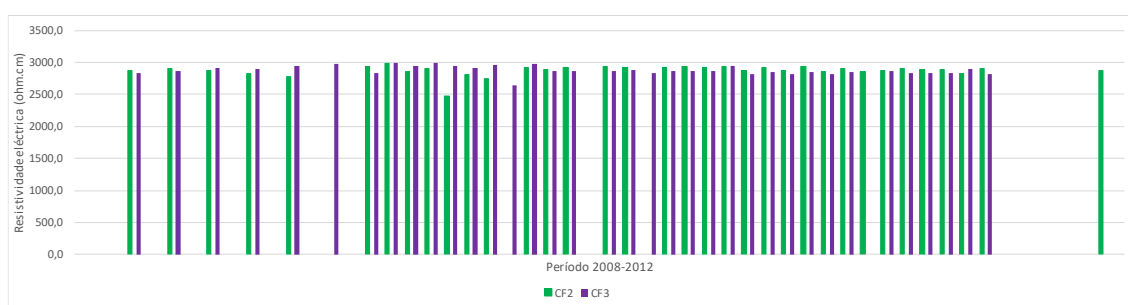


Figura 29. Valores de Resistividade Eléctrica (Ohm.cm) da água dos 2 furos para o período temporal 2008-2012.

Resíduo seco a 180°C

No que diz respeito ao Resíduo Seco, o período de análise é basicamente 2008-2012, pois apenas existe um registo do furo CFV em 1986, com o valor de 261,2 mg/L. Os restantes valores oscilam entre os 223 mg/L, no furo CF3 em 2009 e os 272 mg/L, no furo CF2 em 2008. Os furos CF2 e CF3 surgem com valores iguais, sendo as suas respectivas medianas de 261,0 mg/L e 263,0 mg/L, e uma variação temporal praticamente nula (Figura 30 e Figura 31).

De acordo com Lepierre (1930-31), Acciaiuoli (1952/53) e Herculano de Carvalho et al. (1961), estas águas catalogam-se como fracamente mineralizadas, uma vez que o total de sólidos dissolvidos se situa entre 200 e 1000 mg/L.

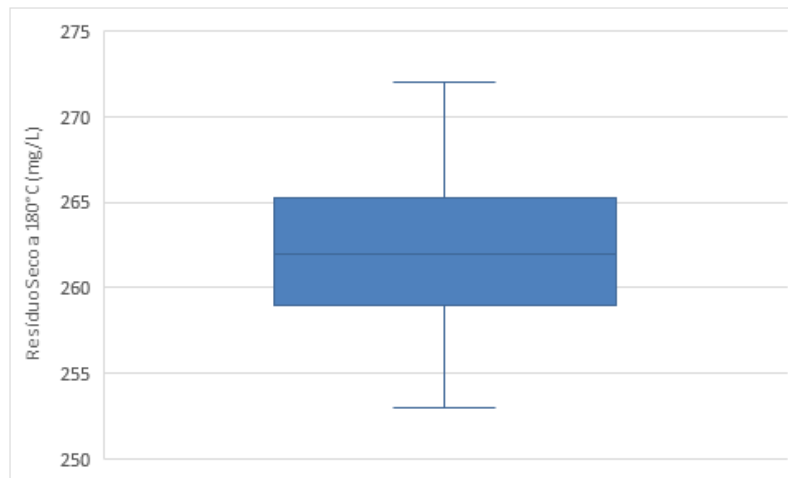


Figura 30. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Resíduo Seco a 180°C da água das Caldas da Cavaca.

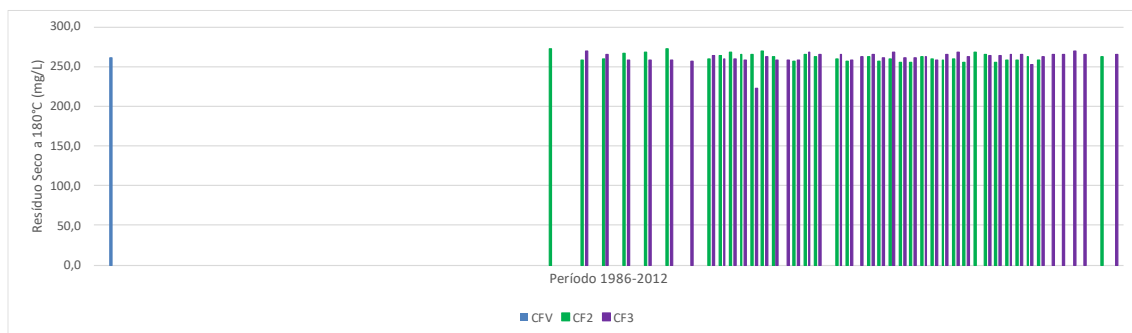


Figura 31. Valores de Resíduo Seco a 180°C (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012.

Mineralização Total

Relativamente à Mineralização Total, esta água apresenta valores que variam entre 302 mg/L e 353 mg/L, ambos no furo CF3, em 2009 e 2012, respectivamente. Os furos CF2 e CF3 apresentam valores muito semelhantes, com medianas de 340,5 mg/L e 342,0 mg/L, respectivamente (Figura 32 e Figura 33).

Estes valores são consistentes com os valores referidos por Canto Machado (1988) para o sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH inferiores a 8.35: 412 ± 172 mg/L.

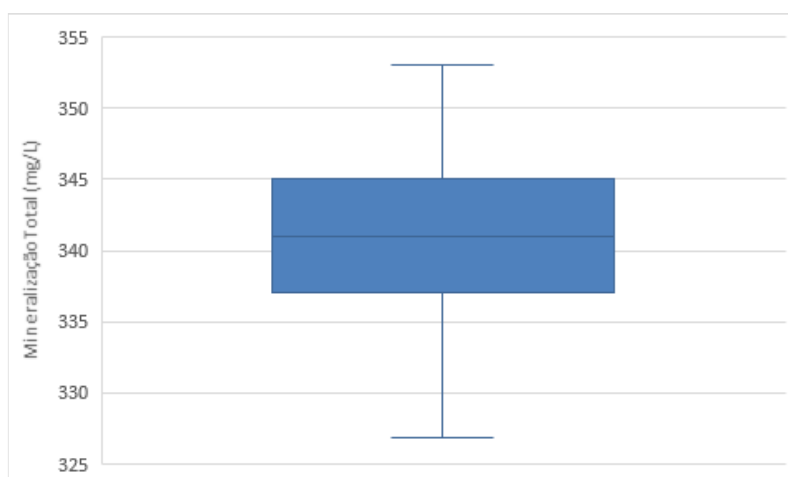


Figura 32. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Mineralização Total da água das Caldas da Cavaca.

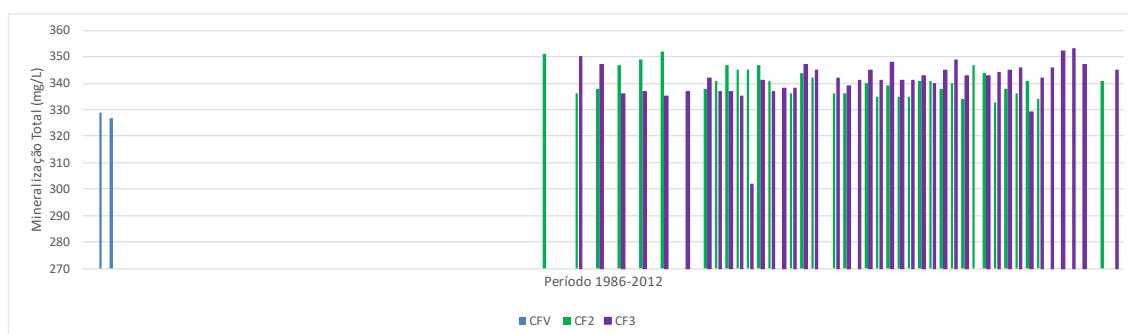


Figura 33. Valores de Mineralização Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012.

Alcalinidade Total

Este parâmetro apresenta uma baixa variabilidade ao longo do tempo analisado. O valor mais baixo foi registado em 2010 nos furos CF2 e CF3, com 120 mg/L e o valor mais elevado em 2012 no furo CF3, com 140 mg/L. As medianas dos furos CF2 e CF3 apresentam valores próximos, oscilando entre 130,0 mg/L e 131,0 mg/L, respectivamente (Figura 34 e Figura 35).

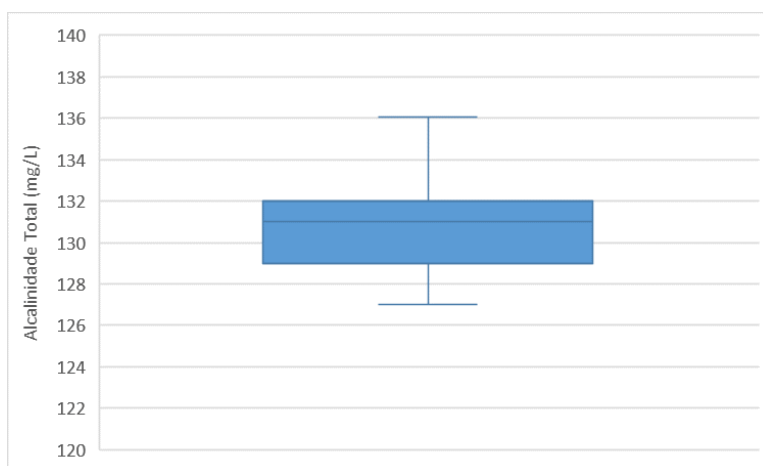


Figura 34. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Alcalinidade Total da água das Caldas da Cavaca.

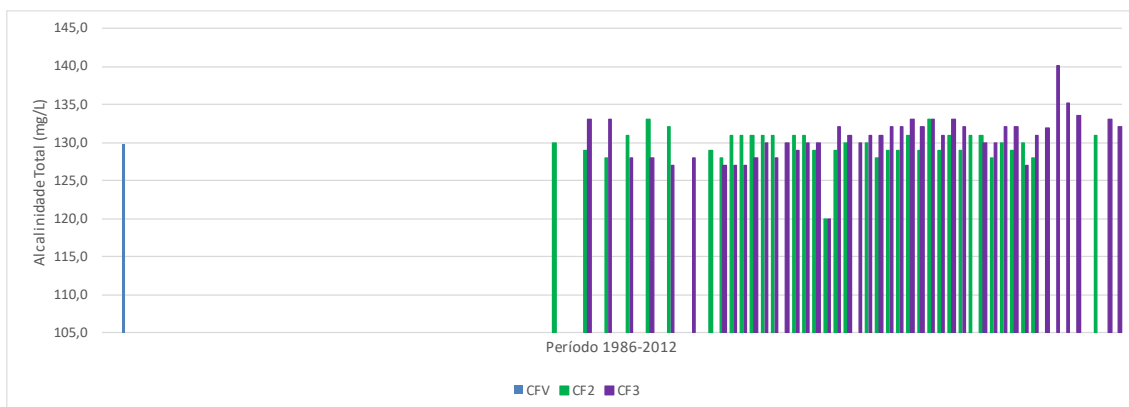


Figura 35. Valores de Alcalinidade Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012.

Sulfuração total

Os valores de sulfuração apresentam alguma inconstância no período analisado, notando-se alguma tendência para a diminuição da sulfuração entre 1939 e a actualidade.

O valor máximo detectado foi de 16.4 mL/L no furo CFV em 1970. No decurso do período 2008-2012, no qual apenas existem dados dos furos CF2 e CF3, os valores máximo e mínimo foram registados no furo CF3, 8.0 mL/L e 2.9 mL/L, respectivamente. As concentrações medianas dos 2 furos são muito próximas, 4.9 mL/L para o furo CF2 e 4.5 mL/L para o furo CF3 (Figura 36 e Figura 37).

Estes valores são consistentes com os valores referidos por Canto Machado (1988) para o sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH inferiores a 8.35: 3.4 ± 3.1 mL/L.

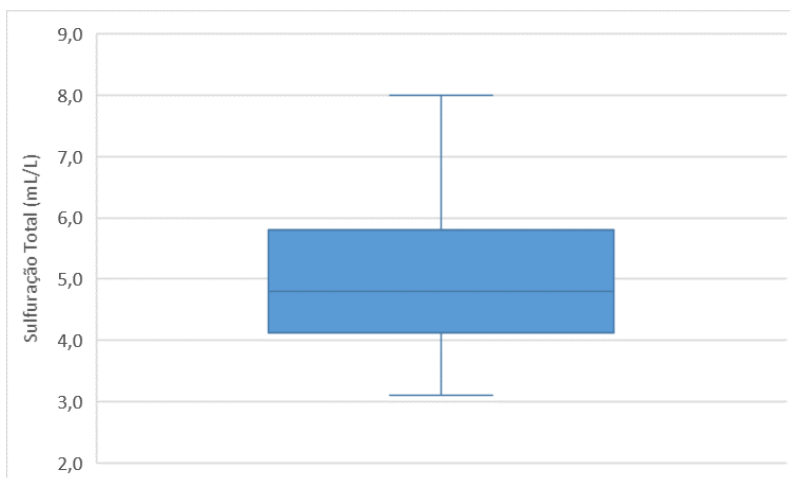


Figura 36. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Sulfuração Total da água das Caldas da Cavaca.

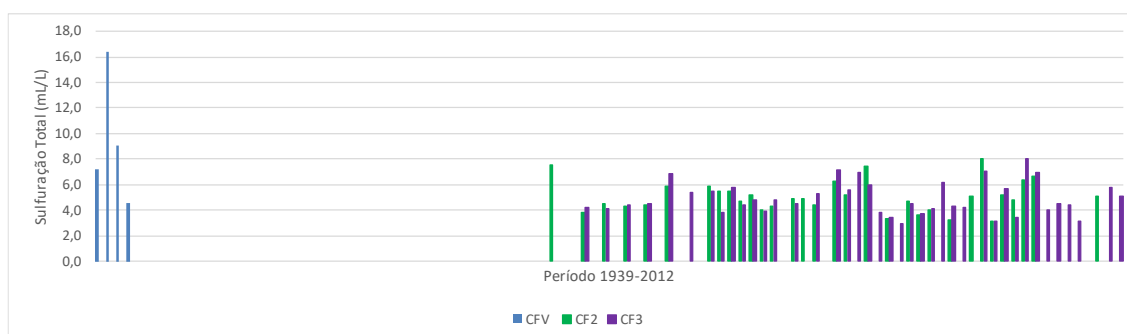


Figura 37. Valores de Sulfuração Total (mL/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1939-2012.

Dureza Total

Este parâmetro apresenta uma variabilidade baixa no decurso do período analisado, sendo os valores mínimo e máximo de, respectivamente, 13 mg/L e 17 mg/L. O valor da mediana situa-se entre os 14 mg/L e os 15 mg/L, respectivamente para os furos CF3 e CF2 (Figura 38 e Figura 39).

Estes valores enquadram-se na gama de valores apresentados por Canto Machado (1988) para o sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH inferiores a 8.35: 7.8 ± 6.5 mg/L.

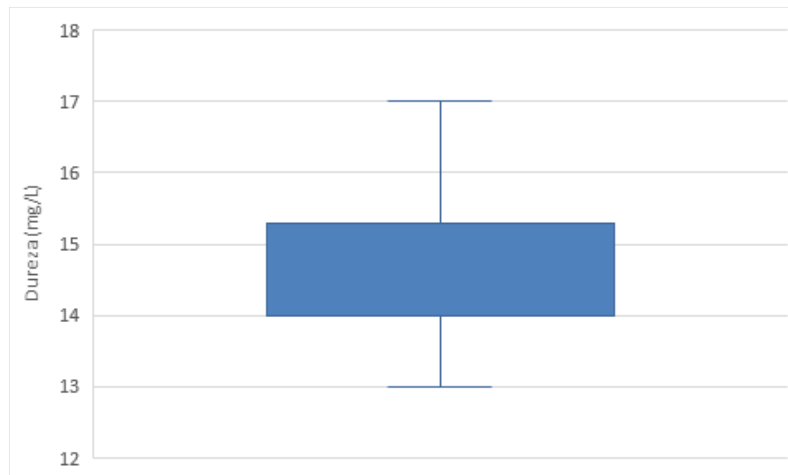


Figura 38. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Dureza Total da água das Caldas da Cavaca.

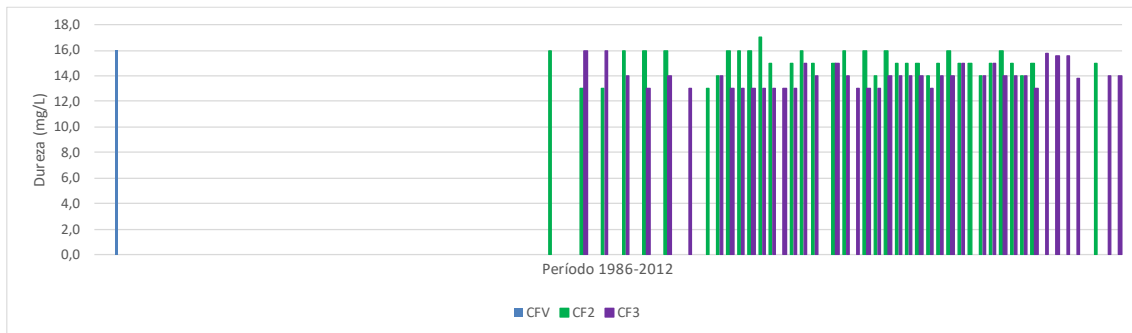


Figura 39. Valores de Dureza Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012.

Sílica

Os teores de sílica mantiveram-se relativamente constantes ao longo do período analisado, oscilando entre 23 mg/L, em 2009 no furo CF3, e 61 mg/L, em 2007 no furo CF2. A concentração mediana nos 4 furos é muito semelhante, 56 mg/L, 53.5 mg/L, 57 mg/L e 57 mg/L, respectivamente nos furos CFV, CFN, CF2 e CF3 (Figura 40 e Figura 41).

As concentrações de sílica correspondem a cerca de 16% da mineralização total, valor que se situa um pouco acima dos 10%, percentagem apontada por Canto Machado (1988) como característica das águas sulfúreas.

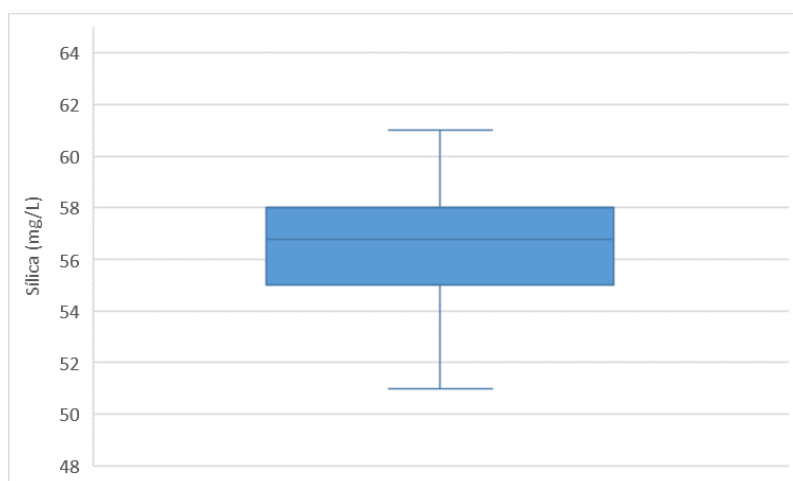


Figura 40. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à Sílica da água das Caldas da Cavaca.

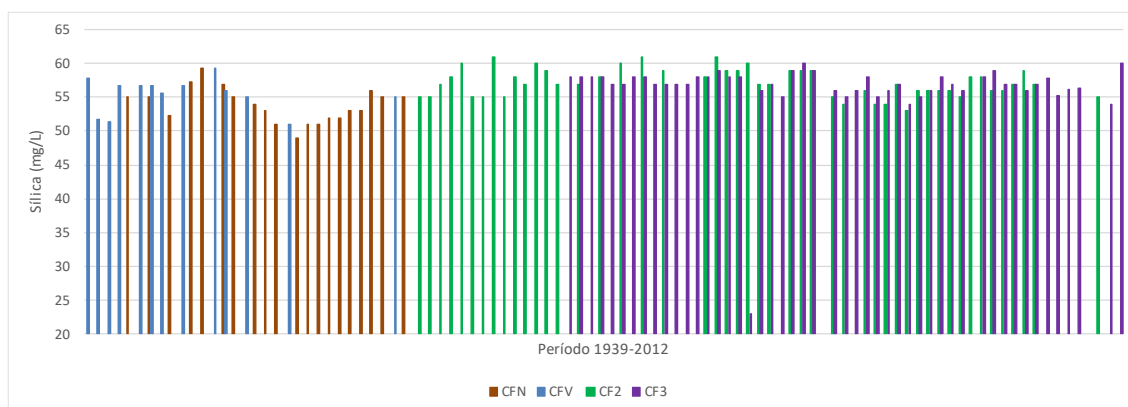


Figura 41. Valores de Sílica (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Silício Total

À semelhança do parâmetro anterior, as concentrações de Silício Total mantiveram-se relativamente constantes ao longo do período analisado, oscilando entre 24 mg/L e 63 mg/L. No entanto, a mediana dos furos CF2 e CF3 é igual, 59 mg/L (Figura 42 e Figura 43).

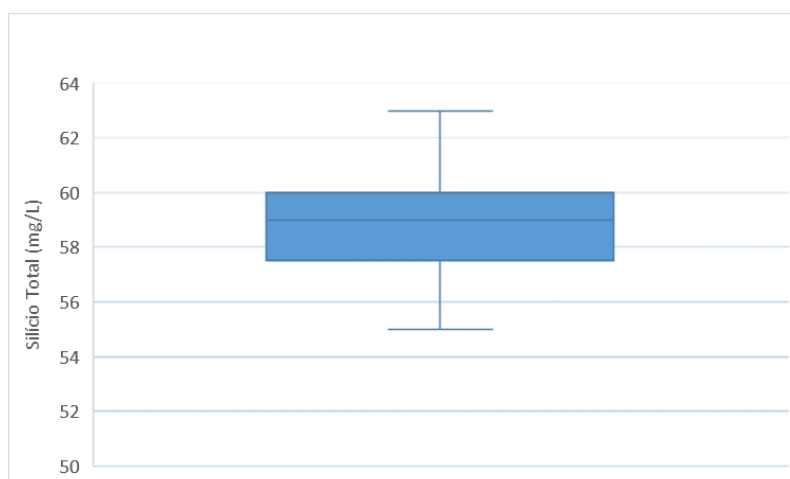


Figura 42. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Silício Total da água das Caldas da Cavaca.

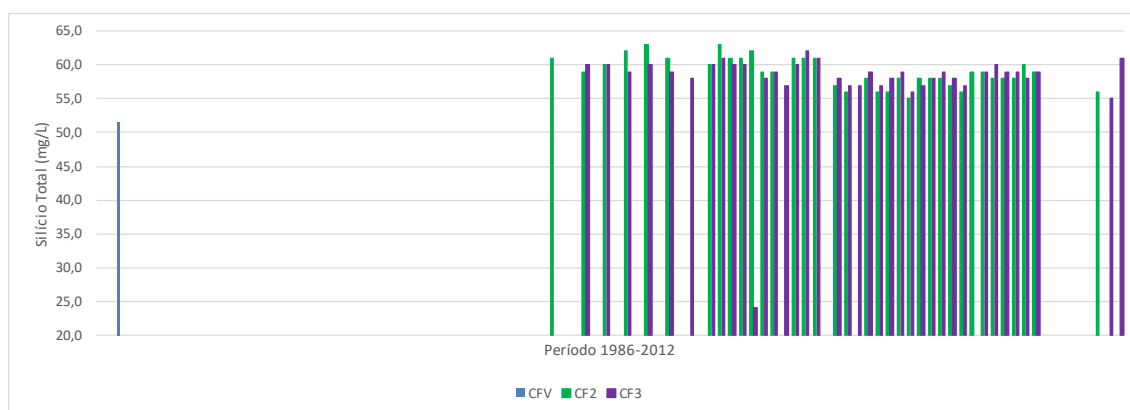


Figura 43. Valores de Silício Total (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012.

COMPONENTE MAIORITÁRIA – ANIÕES

Relativamente ao grupo dos aniões, não foi possível fazer a análise temporal dos 10 analisados, uma vez que as concentrações de carbonato (CO_3), nitrato (NO_3) e nitrito (NO_2) eram, na maioria dos casos, inferiores a 2 mg/L, 0.3 mg/L e 0.01 mg/L, respectivamente. Por outro lado, apenas foi possível obter 3 valores para o brometo (Br), com uma concentração de 0.2 mg/L.

Assim, apenas foi possível fazer a análise temporal para o bicarbonato (HCO_3), o cloreto (Cl), o fluoreto (F), o sulfato (SO_4), o silicato (H_3SiO_4) e o hidrogenossulfureto (HS).

Bicarbonato (HCO_3)

Este parâmetro apresenta uma variabilidade baixa no decurso do tempo analisado. O valor mais baixo foi registado em 1996 no furo CFV, com 145.4 mg/L e o valor mais elevado em 2012 no furo CF3, com 171 mg/L. As medianas dos 4 furos apresentam valores muito próximos, oscilando entre 153,0 mg/L e 157,0 mg/L (Figura 44 e Figura 45).

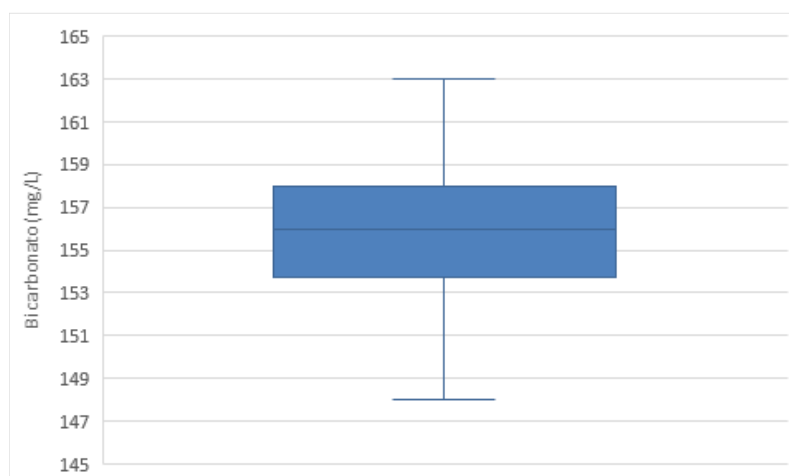


Figura 44. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Bicarbonato da água das Caldas da Cavaca.

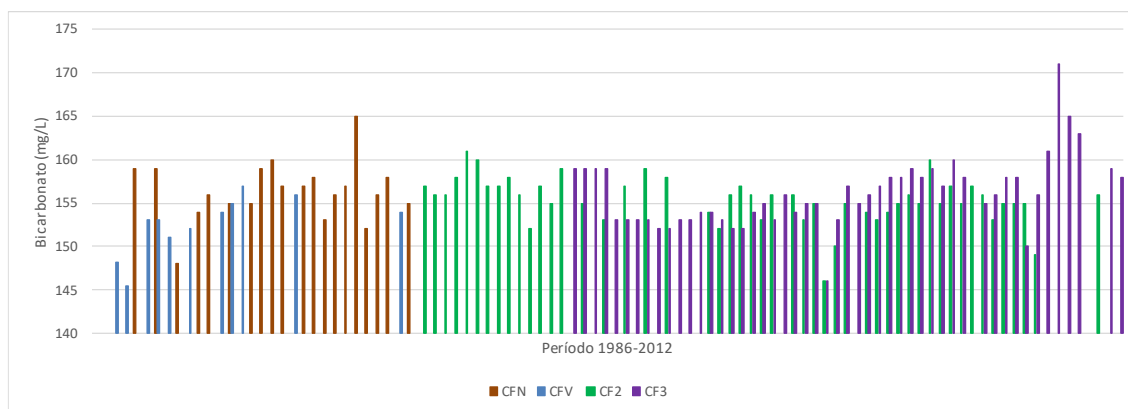


Figura 45. Valores de Bicarbonato (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1986-2012.

Cloreto (Cl)

À semelhança do parâmetro anterior, este apresenta uma variabilidade pouco significativa no período de tempo avaliado. O valor mais baixo foi registado em 2002 no furo CFV, com 18.3 mg/L e o valor mais elevado em 2009 no furo CF2, com 24 mg/L. As medianas dos 4 furos apresentam valores muito próximos, entre 19 e 20 mg/L (Figura 46 e Figura 47).

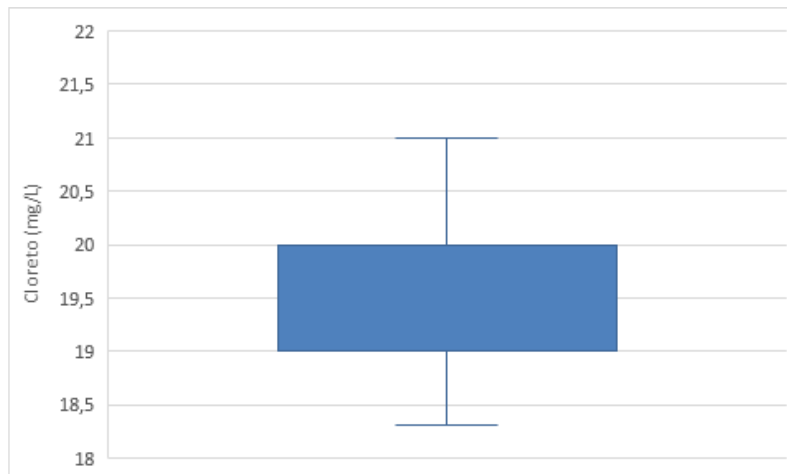


Figura 46. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Cloreto da água das Caldas da Cavaca.

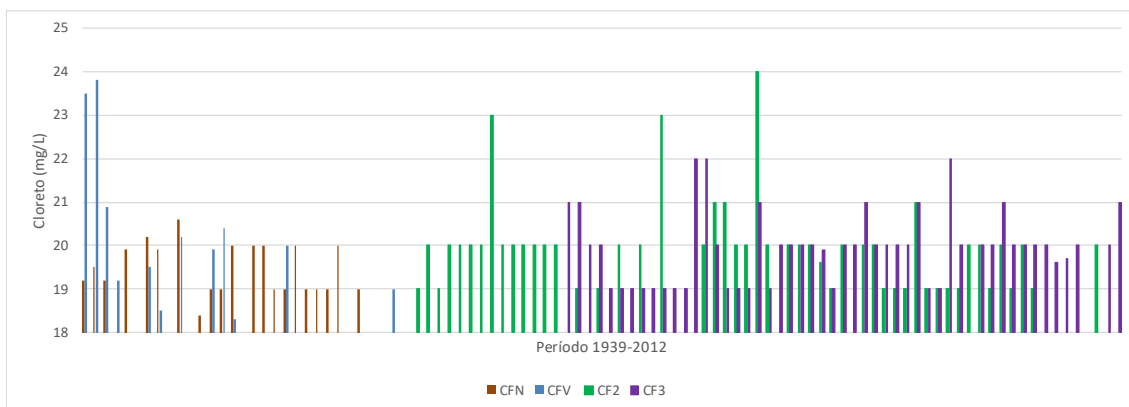


Figura 47. Valores de Cloreto (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Fluoreto (F)

Este parâmetro corresponde ao anião com a maior constância no período temporal, sendo as medianas dos 4 furos iguais, com um valor de 14 mg/L (Figura 48 e Figura 49).

Estes teores de fluoreto vão ao encontro das conclusões de Canto Machado (1988) e Calado (2001), os quais referem que concentrações de fluoreto superiores a 5 mg/L são características das águas sulfúreas.

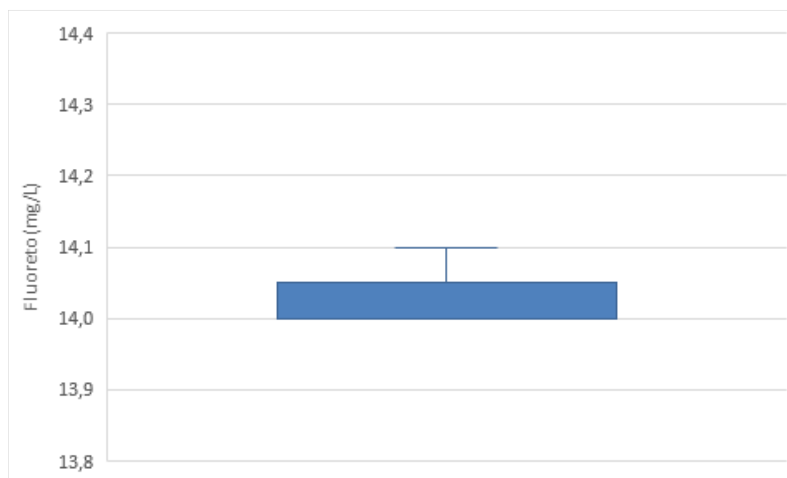


Figura 48. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Fluoreto da água das Caldas da Cavaca.

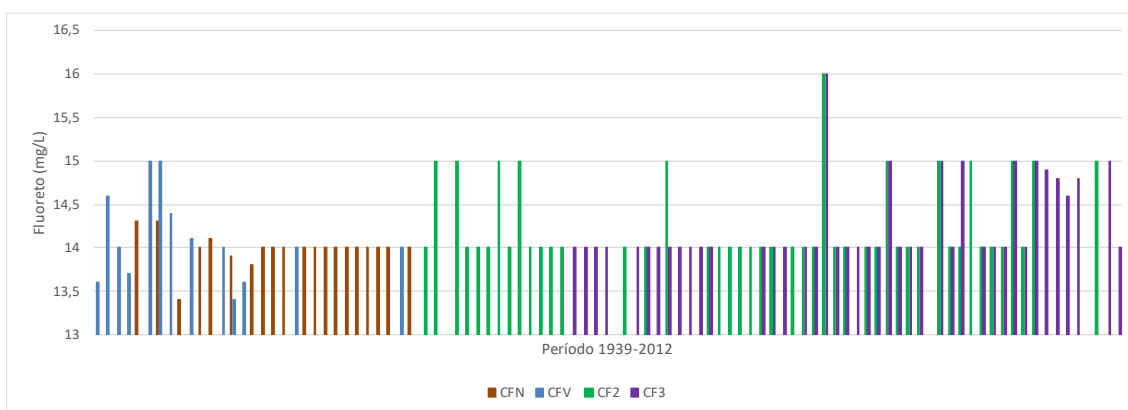


Figura 49. Valores de Fluoreto (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Silicato (H_3SiO_4)

Este parâmetro apenas foi possível avaliar nos furos CF2 e CF3, apresentando os 2 furos medianas muito próximas, 2,7 mg/L e 2,5 mg/L, respectivamente (Figura 50 e Figura 51).

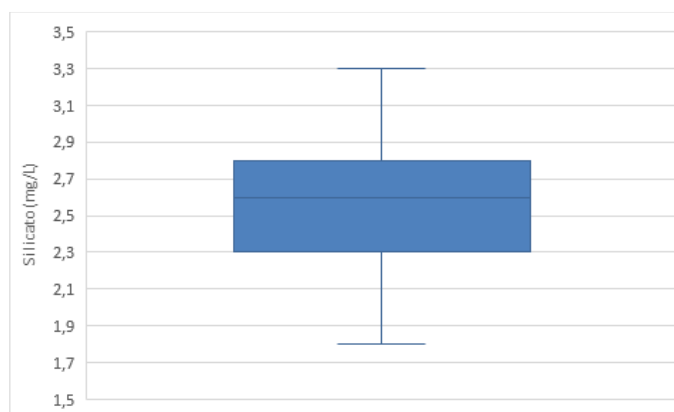


Figura 50. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Silicato da água das Caldas da Cavaca.

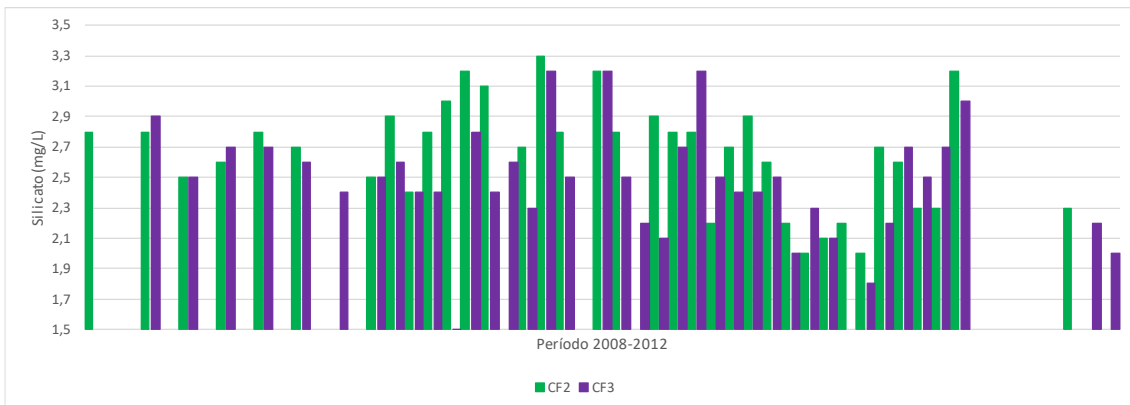


Figura 51. Valores de Silicato (mg/L) da água dos 2 furos para o período temporal 2008-2012.

Sulfato (SO₄)

Relativamente a este parâmetro, denota-se um aumento com expressão entre os furos CFN e CFV para os furos CF2 e CF3, uma vez que as medianas destes são, respectivamente, 0.7-0.8 mg/L e 1.8-2.0 mg/L. Salienta-se o valor mais elevado, 4.5 mg/L, no furo CFV em 1939 (Figura 52 e Figura 53).

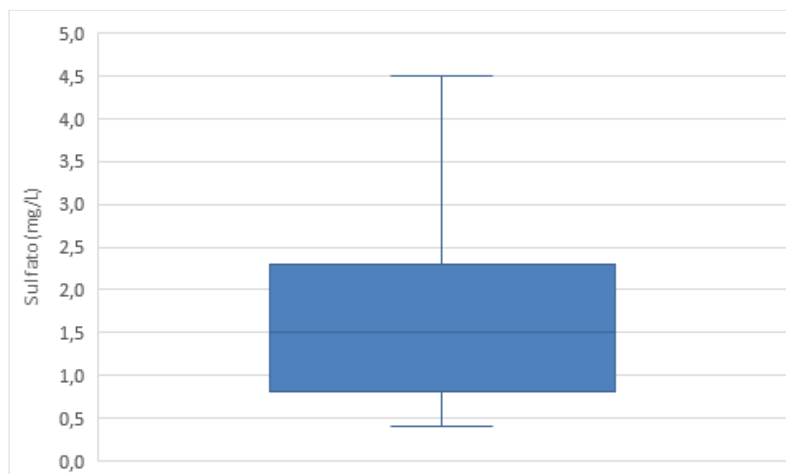


Figura 52. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Sulfato da água das Caldas da Cavaca.

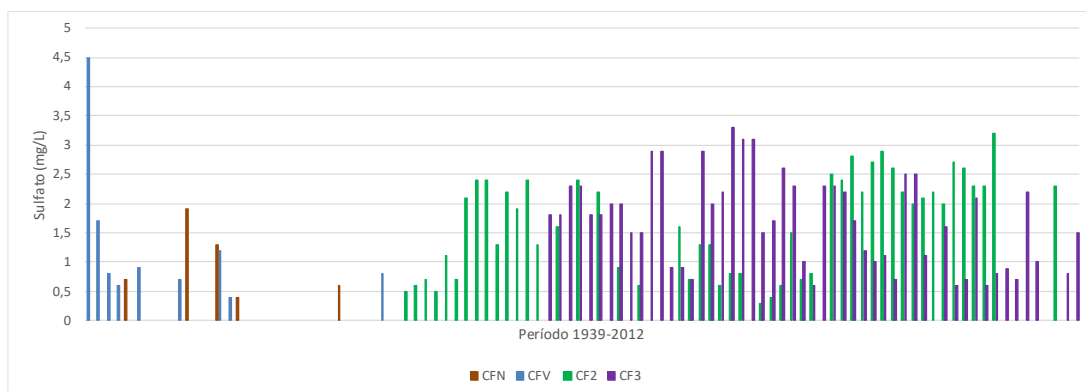


Figura 53. Valores de Sulfato (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Hidrogenossulfureto (HS)

Apenas foi possível avaliar este parâmetro temporalmente nos furos CF2 e CF3, apresentando estes medianas muito próximas, 0.8 mg/L e 0.7 mg/L, respectivamente (Figura 54 e Figura 55).

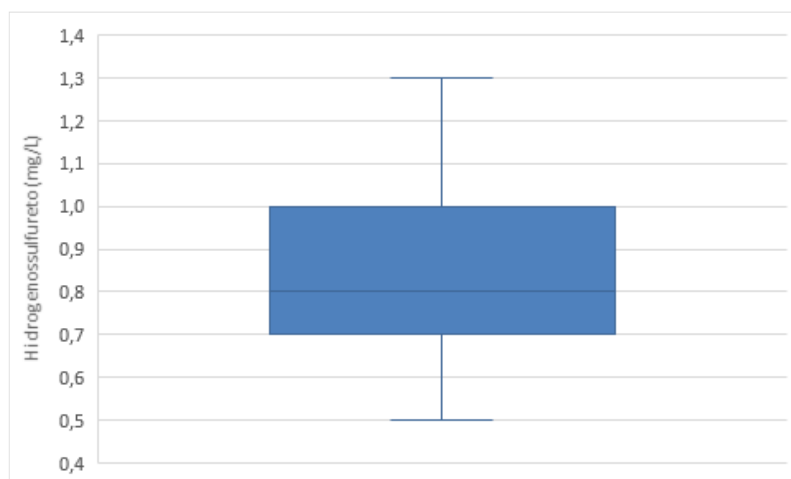


Figura 54. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Hidrogenossulfureto da água das Caldas da Cavaca.

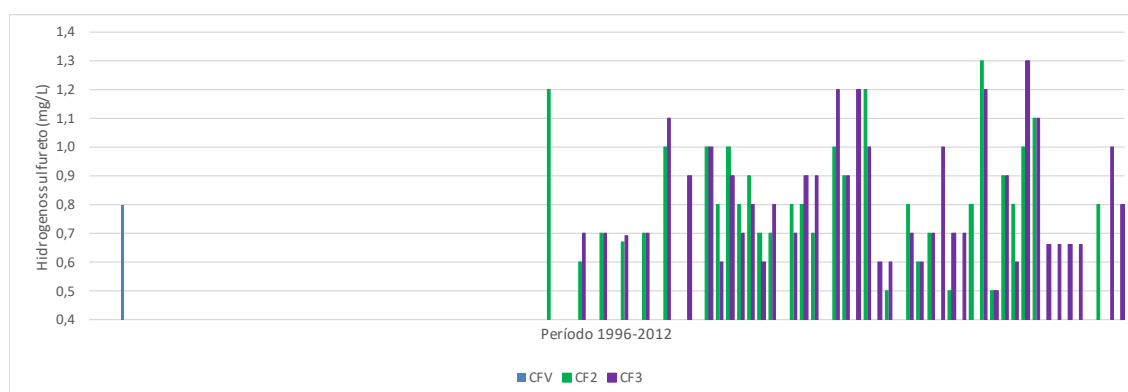


Figura 55. Valores de Hidrogenossulfureto (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1996-2012.

Desta forma, no grupo dos aniões, destaca-se o HCO_3^- , com uma variação pouco significativa ao longo do tempo, com concentrações medianas entre 140 e 180 mg/L. A este segue-se o Cl e o F, com concentrações medianas entre 10 e 20 mg/L. De seguida o H_3SiO_4 , com teores entre 2 e 3 mg/L. A este segue-se o SO_4 , actualmente com concentrações próximas de 2.0 mg/L. Por fim, o HS, com concentrações que não ultrapassam em geral 1 mg/L.

COMPONENTE MAIORITÁRIA – CATIÕES

Relativamente ao grupo dos catiões, não foi possível fazer a análise temporal dos 7 analisados, uma vez que as concentrações de ferro (Fe) eram, na maioria dos casos, inferiores a 0.03 mg/L.

Assim, apenas foi possível fazer a análise temporal para o sódio (Na), o potássio (K), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg), o lítio (Li) e o azoto amoniacal (NH₄).

Sódio (Na)

Este catião apresenta concentrações, na maioria das análises, superiores a 75 mg/L. As concentrações medianas são idênticas em todos os furos, cerca de 80 mg/L. O teor máximo de 114.8 mg/L foi registado no furo CFV em 1939 (Figura 56 e Figura 57).

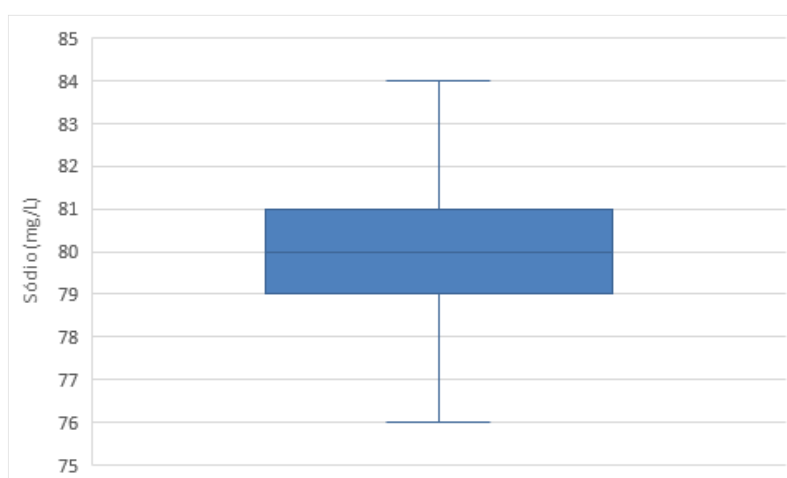


Figura 56. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Sódio da água das Caldas da Cavaca.

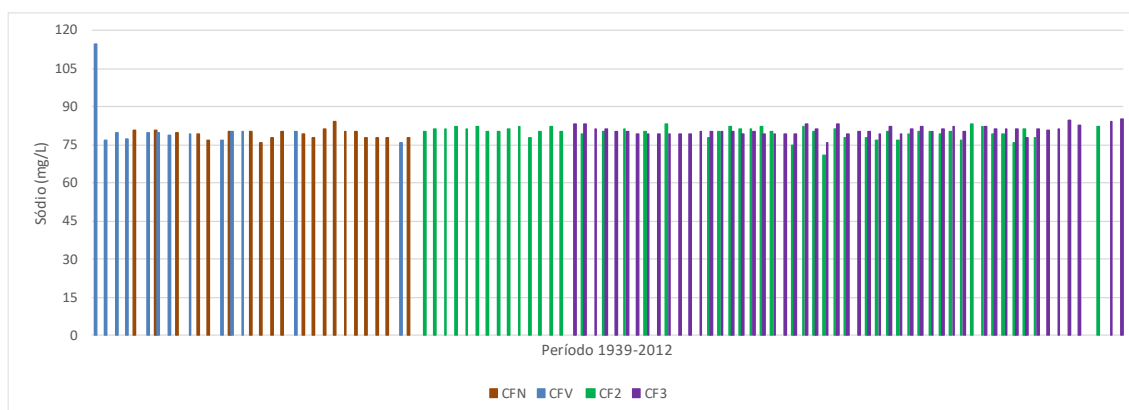


Figura 57. Valores de Sódio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Potássio (K)

Este catião apresenta concentrações, na maioria dos casos, inferiores a 3 mg/L. As concentrações medianas são semelhantes nos 4 furos, 2.6 mg/L nos furos CFV e CFN, 3.0 mg/L no furo CF2 e 2.7 mg/L no furo CF3. Os valores mais elevados foram registados em 2011 nos furos CF2, 4.8 mg/L e CF3, 4.6 mg/L (Figura 58 e Figura 59).

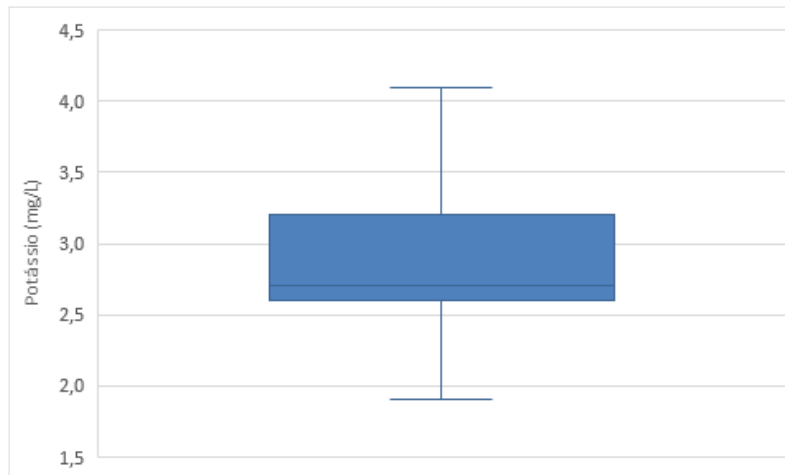


Figura 58. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos ao Potássio da água das Caldas da Cavaca.

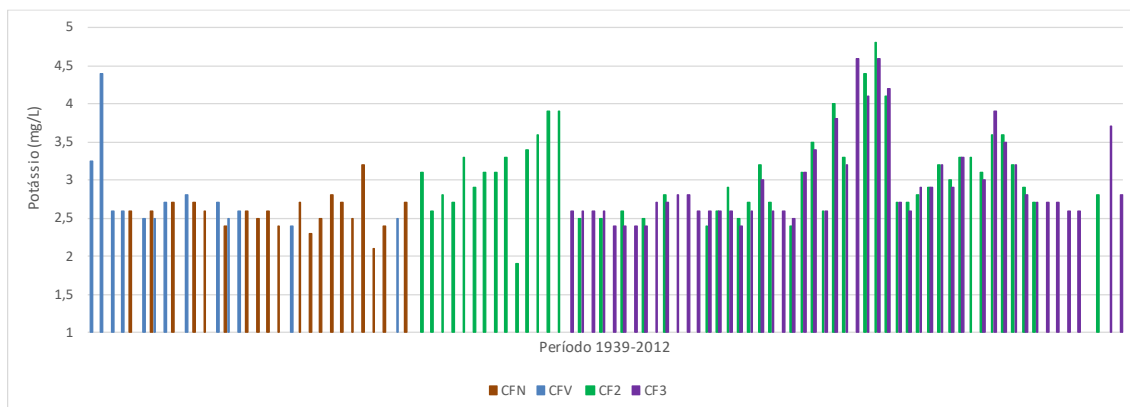


Figura 59. Valores de Potássio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Cálcio (Ca)

Este catião apresenta concentrações que variam entre um mínimo de 4.2 mg/L, no furo CFV em 1970, e um máximo de 6.7 mg/L no furo CF2 em 2007. As concentrações medianas são semelhantes nos 4 furos, 6.0 mg/L no furo CFV, 5.8 mg/L nos furos CFN e CF2 e 5.6 mg/L no furo CF3 (Figura 60 e Figura 61).

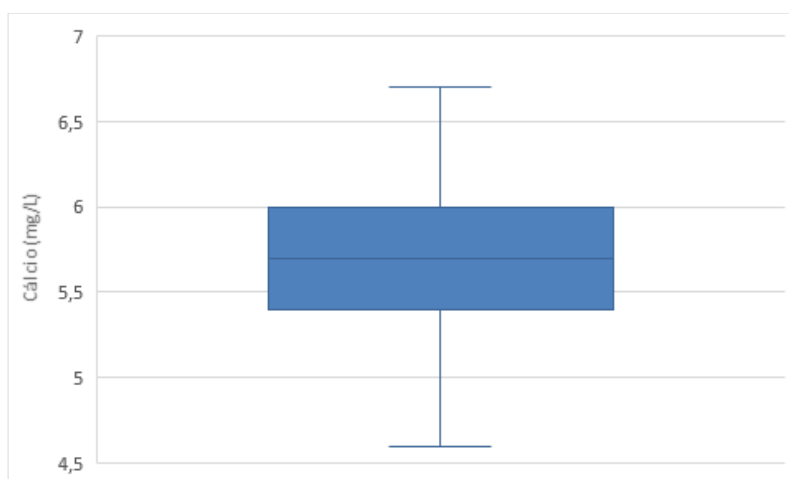


Figura 60. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Cálcio da água das Caldas da Cavaca.

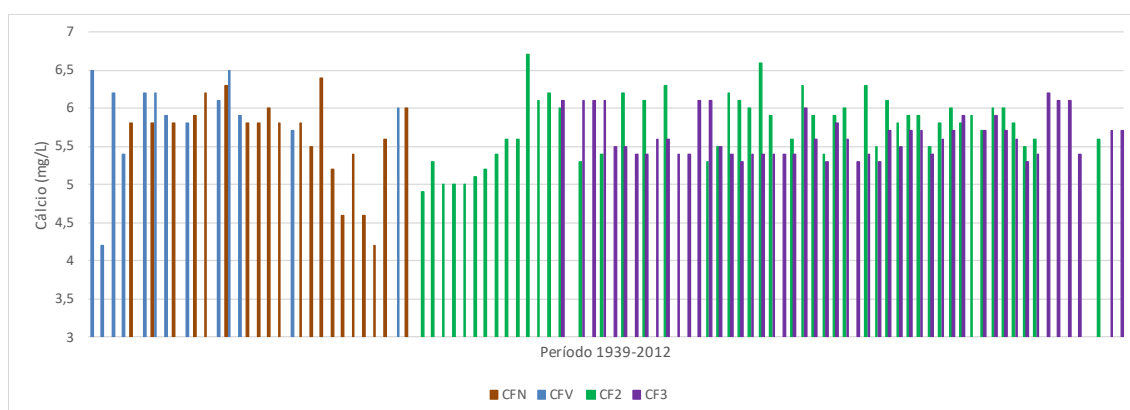


Figura 61. Valores de Cálcio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Magnésio (Mg)

Este catião apresenta concentrações, na maioria dos casos, inferiores a 0.2 mg/L. As concentrações medianas são idênticas nos 4 furos, 0.10 mg/L nos furos CFV, CFN e CF3, e 0.14 mg/L no furo CF2. Destacam-se os valores mais elevados no furo CFV em 1939, 0.5 mg/L, e em 1970, 1.34 mg/L (Figura 62 e Figura 63).

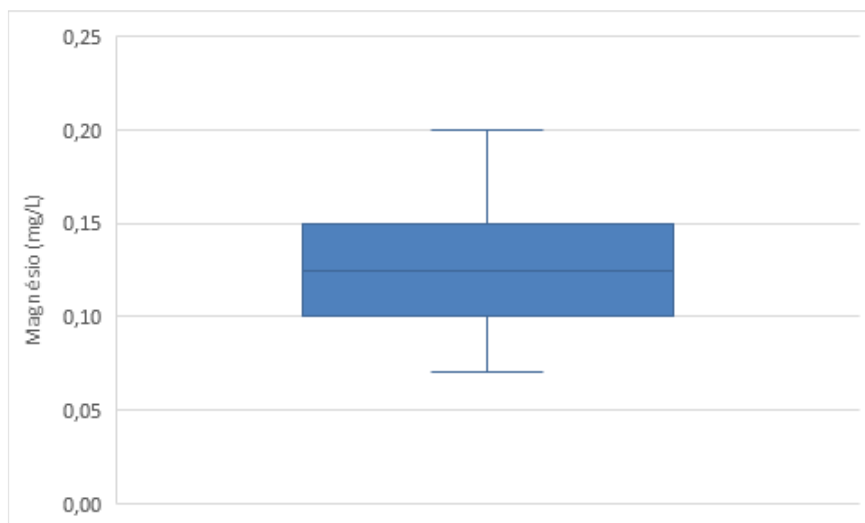


Figura 62. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Magnésio da água das Caldas da Cavaca.

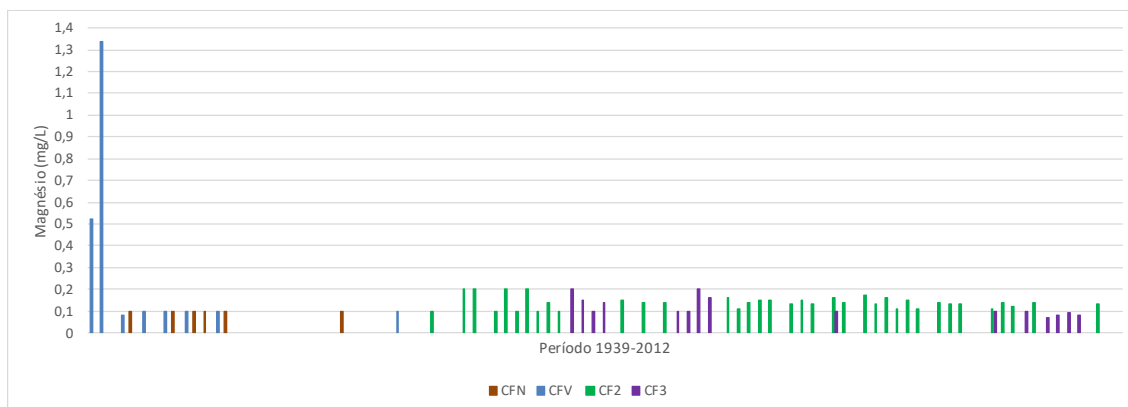


Figura 63. Valores de Magnésio (mg/L) da água dos 4 furos para o período temporal 1939-2012.

Lítio (Li)

Apenas foi possível avaliar este parâmetro temporalmente nos furos CF2 e CF3, apresentando estes igual mediana, 0,44 mg/L. Relativamente aos restantes furos, apenas existem 2 valores para o furo CFV, correspondendo a este o valor mais elevado, 0,49 mg/L (Figura 64 e Figura 65).

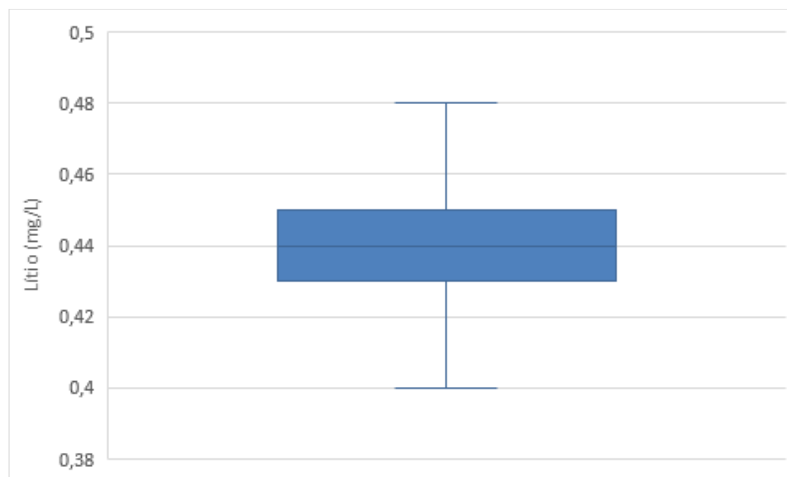


Figura 64. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Lítio da água das Caldas da Cavaca.

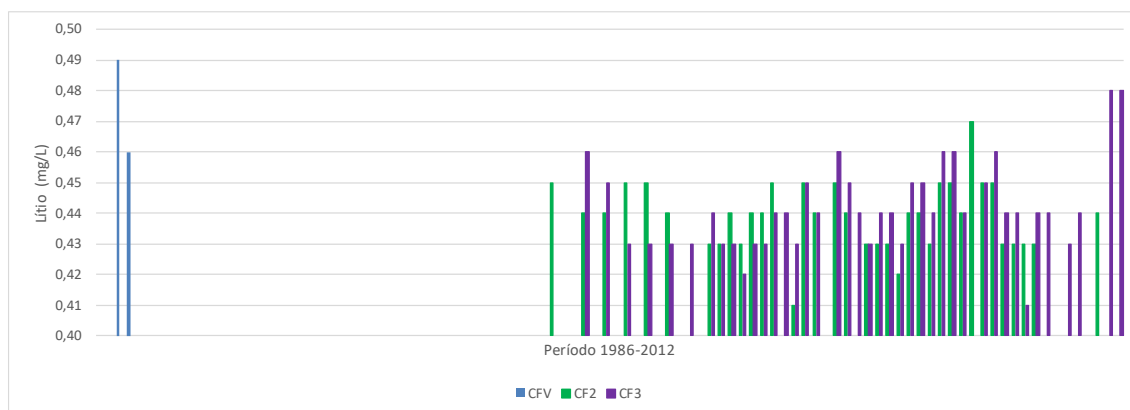


Figura 65. Valores de Lítio (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1986-2012.

Azoto amoniacal (NH_3)

À semelhança do Lítio, apenas foi possível avaliar este parâmetro temporalmente nos furos CF2 e CF3, apresentando estes medianas idênticas, 0,08 mg/L e 0,07 mg/L, respectivamente. Relativamente aos restantes furos, apenas existem 2 valores, em 1996 e 1997, para o furo CFV. Destaca-se o valor mais elevado de 0,15 mg/L no furo CF2 em 2009 (Figura 66 e Figura 67).

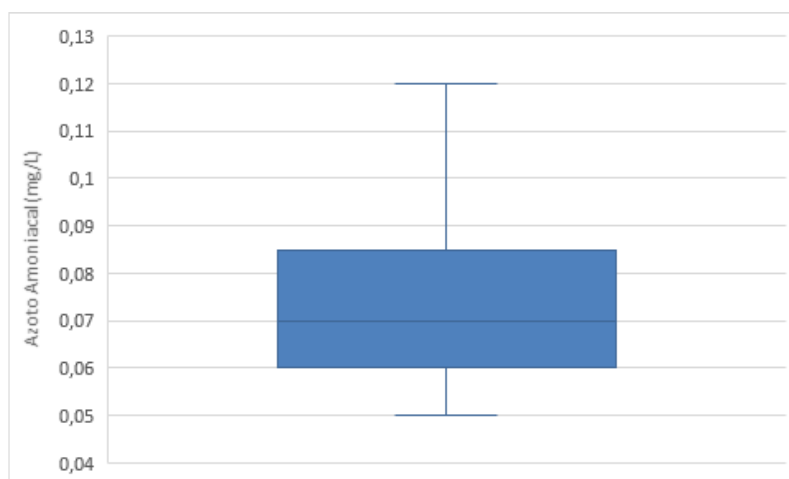


Figura 66. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Azoto amoniacal da água das Caldas da Cavaca.



Figura 67. Valores de Azoto amoniacal (mg/L) da água dos 3 furos para o período temporal 1996-2012.

Assim, no grupo dos catiões, destaca-se o Na, com uma variação pouco significativa ao longo do tempo, com concentrações medianas de cerca de 80 mg/L. Estes valores corroboram as análises realizadas por Canto Machado (1988) e Calado (2001), os quais referem o Na como catião largamente maioritário nas águas sulfúreas. A este segue-se o Ca, com uma concentração mediana de cerca de 6 mg/L. De seguida o K, com uma concentração mediana de cerca de 3 mg/L. A este segue-se o Li, com uma concentração mediana de 0.44 mg/L. O Mg não ultrapassa em geral os 0.15 mg/L. Por fim, o NH_4 , com concentrações maioritariamente inferiores a 0.10 mg/L.

COMPONENTE VESTIGIÁRIA

Relativamente aos elementos vestigiários, apenas foi possível obter dados quantificáveis para os seguintes elementos: Alumínio, Antimónio, Césio, Arsénio, Bário, Tungsténio, Berílio, Boro, chumbo, Cobre, Crómio, Estrôncio, Manganês, Molibdénio, Rubídio, Urânio e Zinco (Figura 68).

Estes dados correspondem ao furo CFV, em 1986, ao furo CF2, em 2008, e ao furo CF3, em 2008 e 2012, num total de 6 amostras.

Destacam-se os seguintes elementos: o Boro, com concentrações na gama 66-174 µg/L; o Césio aparece com teores entre 72 e 78 µg/L; o Rubídio com concentrações na ordem dos 45 µg/L; o Estrôncio com concentrações entre 38 e 50 µg/L; o Tungsténio com valores no intervalo 34-51 µg/L; o Manganês com teores entre 7 e 13 µg/L; e o Arsénio entre 3 e 36 µg/L.

Os valores elevados de Boro corroboram as análises apresentadas por Canto Machado (1988) e Calada (2001), referindo estes autores que as águas sulfúreas possuem valores significativos deste elemento.

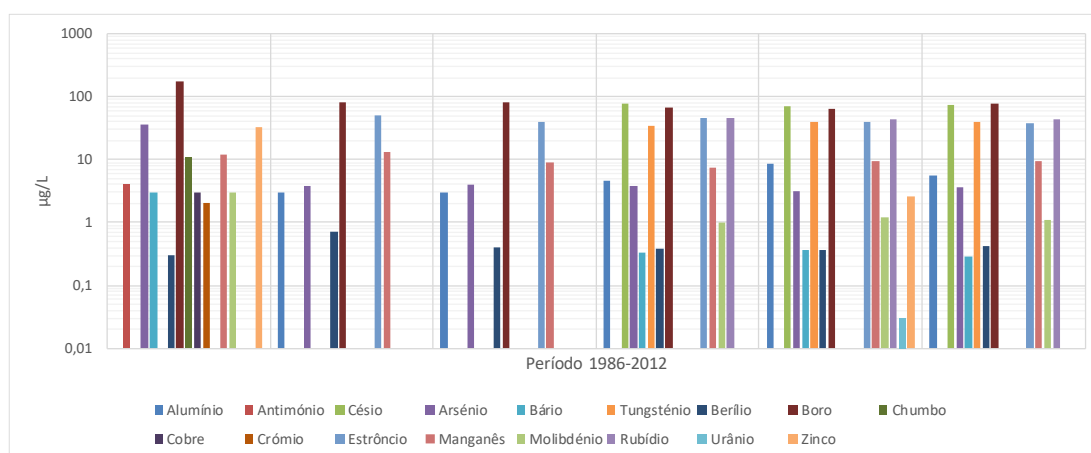


Figura 68. Valores (µg/L) dos elementos vestigiários da água das Caldas da Cavaca para o período temporal 1986-2012.

FÁCIES HIDROGEOQUÍMICA

Relativamente à fácies hidrogeoquímica, constata-se pela análise da Figura 69 que estas se situam, claramente, no campo das bicarbonatadas sódicas.

Esta tipologia sublinha as conclusões evidenciadas na análise dos principais aniões e catiões e corrobora as características, apontadas pelos diversos autores, da tipologia das águas sulfúreas.

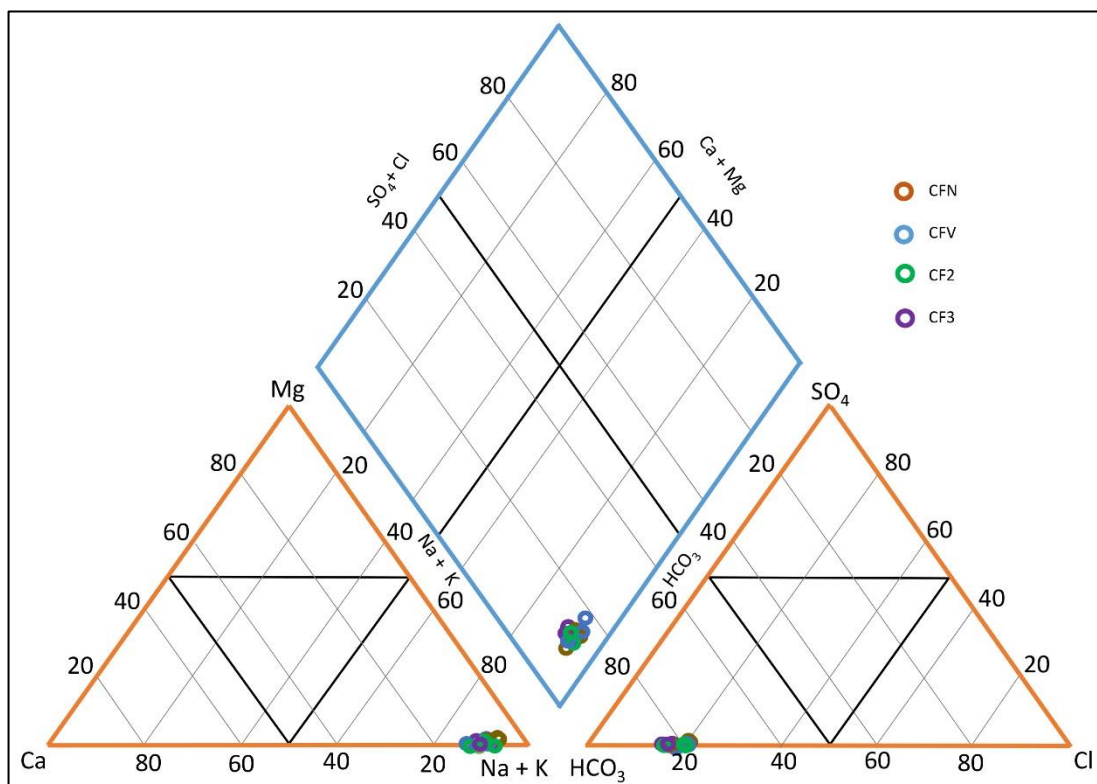


Figura 69. Diagrama de Piper com a tipologia das águas minerais das Caldas da Cavaca.

5.5. Águas das Caldas da Cavaca versus outras águas sulfúreas

Com o objectivo de comparar as águas sulfúreas das Caldas da Cavaca com outras águas sulfúreas portuguesas, seleccionou-se uma, enquadrada por Canto Machado (1988) no sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8.35 e 9.00, as águas de Entre-os-Rios.

Do ponto de vista histórico, as águas de Entre-os-Rios são conhecidas, pelo menos, desde meados do séc. XVI (e.g., Ortigão, 1875; Baptista, 1884, 1912; Lopes, 1892; Ferreira da Silva, 1896, 1909). Em termos de quadro geológico-estrutural, as águas minerais de Entre-os-Rios estão condicionadas pela litologia e pelas condições tectónicas. As nascentes clássicas (Torre, Curveira, Ardias, Arcos Direita e Arcos Esquerda) estão na dependência dos contactos entre o granito grosseiro porfiróide e os granitóides de grão médio a fino. Em termos tectónicos, as águas minerais de Entre-os-Rios resultam da convergência dos sistemas de fracturação N-S a NNE-SSW, ENE-WSW e, ainda, NW-SE e NE-SW (LABCARGA, 2009; Teixeira, 2011; Afonso et al., 2016). Têm um contrato de concessão de exploração da água mineral natural com o número HM-23, denominado “Entre-os-Rios (Quinta da Torre)”. Ficam localizadas na freguesia de Eja, no concelho de Penafiel e no distrito do Porto. A captação deste recurso hidromineral corresponde desde 1990 à captação Barbeitos.

No Quadro 7 sintetizam-se as medianas dos principais parâmetros físico-químicos obtidos para os 4 furos analisados das Caldas da Cavaca, CFV, CFN, CF2 e CF3, bem como os parâmetros disponíveis em Ferreira (2013), para as águas de Entre-os-Rios.

Quadro 7. Síntese dos principais parâmetros físico-químicos para as águas minerais das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

| Parâmetros Físico-Químicos | Caldas da Cavaca | | | | Entre-os-Rios (Ferreira, 2013) | | | | |
|--|------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| | Furo Velho (CFV) | Furo Novo (CFN) | Furo 2 (CF2) | Furo 3 (CF3) | Nascente da Torre (NT) | Nascente da Curveira (NC) | Nascente dos Arcos Esquerda (NAE) | Nascente dos Arcos Direita (NAD) | Furo Barbeitos (FB) |
| Temperatura da água (°C) | 29,3 | n.d. | 23,4 | 31,2 | 19,0 | 17,0 | 16,9 | 16,4 | 20,5 |
| pH (in situ) | 8,25 | 8,30 | 8,27 | 8,30 | 8,72 | 8,19 | 8,32 | 8,84 | 8,90 |
| Potencial redox (mV) | -52 | n.d. | -230 | -280 | -332 | -174 | -182 | -147 | n.d. |
| Condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | 393 | n.d. | 345 | 348 | 552 | 596 | 564 | 589 | 614 |
| Resíduo seco (a 180°C, mg/L) | 261,2 | n.d. | 261,0 | 263,0 | 415,6 | 423,2 | 404,6 | 402,4 | 439,0 |
| Alcalinidade total (mg/L de CaCO ₃) | 129,6 | n.d. | 130,0 | 131,0 | 190,2 | 188,2 | 187,2 | 177,7 | 197,9 |
| Sulfuração total (mg/L) | 1,31 | n.d. | 0,78 | 0,72 | 24,9 | 24,0 | 23,8 | 18,0 | 24,5 |
| Dureza total (ppm de CaCO ₃) | 16 | n.d. | 15 | 14 | 0,95 | 1,55 | 1,00 | 1,00 | 0,80 |
| Silica (SiO ₂ , mg/L) | 56,0 | 53,5 | 57,0 | 57,0 | 45,2 | 57,4 | 43,4 | 44,1 | 43,6 |
| Mineralização total (mg/L) | 328,0 | n.d. | 340,5 | 342,0 | 479,0 | 490,0 | 469,0 | 465,0 | 491,4 |
| Aniões (mg/L) | | | | | | | | | |
| Fluoreto (F) | 14,1 | 14,0 | 14,2 | 14,1 | 19,7 | 18,1 | 19,2 | 18,9 | 21,0 |
| Cloreto (Cl) | 20,0 | 19,2 | 20,0 | 20,0 | 60,4 | 44,4 | 52,8 | 57,0 | 60,4 |
| Bicarbonato (HCO ₃) | 153,0 | 156,5 | 156,0 | 156,0 | 163,8 | 162,3 | 146,4 | 162,1 | 173,0 |
| Carbonato (CO ₃) | 1,00 | n.d. | < 1 | < 2 | 3,8 | 6,0 | 6,5 | 8,8 | 5,7 |
| Sulfato (SO ₄ ²⁻) | 0,80 | 0,70 | 2,00 | 1,80 | 5,90 | 2,90 | 6,40 | 6,45 | 5,40 |
| Silicato (H ₂ SiO ₄) | n.d. | n.d. | 2,70 | 2,50 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 7,6 |
| Nitrato (NO ₃) | < 0,7 | n.d. | < 0,3 | < 0,3 | < 0,07 | < 10 | 15 | < 0,07 | 0,22 |
| Nitrato (NO ₂) | < 0,010 | < 0,010 | < 0,010 | < 0,010 | 0,005 | 0,003 | < 0,01 | < 0,002 | 0,036 |
| Brometo (Br) | 0,16 | n.d. | n.d. | 0,30 | 0,28 | 0,24 | 0,25 | 1,02 | n.d. |
| Catiões (mg/L) | | | | | | | | | |
| Lítio (Li ⁺) | 0,48 | n.d. | 0,44 | 0,44 | 1,36 | 1,27 | 1,30 | 1,29 | 1,34 |
| Sódio (Na ⁺) | 79,5 | 79,2 | 80,0 | 80,0 | 137,0 | 131,5 | 134,5 | 130,4 | 142,0 |
| Potássio (K ⁺) | 2,6 | 2,6 | 3,0 | 2,7 | 2,9 | 3,0 | 2,8 | 3,0 | 2,8 |
| Magnésio (Mg ²⁺) | 0,10 | 0,10 | 0,14 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,05 |
| Cálcio (Ca ²⁺) | 6,0 | 5,8 | 5,8 | 5,6 | 3,8 | 5,2 | 4,0 | 3,8 | 3,0 |
| Azoto Amóniacal (NH ₄ ⁺) | 0,07 | n.d. | 0,08 | 0,07 | 0,92 | 1,10 | 1,10 | 0,97 | 1,07 |
| Elementos vestigiários (µg/L) | | | | | | | | | |
| Berílio (Be) | 0,30 | n.d. | 0,70 | 0,40 | 0,70 | 0,70 | 0,80 | 2,20 | 0,49 |
| Boro (B) | 174,0 | n.d. | 80,0 | 71,8 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 986 |
| Alumínio (Al) | 4,00 | n.d. | 3,00 | 5,15 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 4,00 |
| Vanádio (V) | n.d. | n.d. | n.d. | < 1,3 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,90 |
| Crómio (Cr) | 2,00 | n.d. | n.d. | < 2,8 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,65 |
| Níquel (Ni) | n.d. | n.d. | n.d. | < 2 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 1,03 |
| Cobre (Cu) | 3,00 | n.d. | n.d. | < 0,76 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 4,00 | 0,21 |
| Zinco (Zn) | 33,0 | n.d. | n.d. | 2,6 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 2,00 | 0,73 |
| Arsénio (As) | 36,00 | n.d. | 3,75 | 3,60 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,65 |
| Molibdénio (Mo) | n.d. | n.d. | n.d. | 1,10 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 3,00 | 0,09 |
| Bário (Ba) | 3,00 | n.d. | n.d. | 0,33 | 29,00 | 14,00 | 27,00 | 26,00 | 0,20 |
| Tungsténio (W) | n.d. | n.d. | n.d. | 39,0 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 187 |
| Chumbo (Pb) | 11,00 | n.d. | n.d. | 0,06 | 169,00 | 106,00 | 124,00 | 168,00 | 0,05 |
| Manganés (Mn) | 12,00 | n.d. | 13,00 | 9,25 | 7,00 | 8,00 | 8,00 | 9,00 | 3,40 |
| Césio (Cs) | n.d. | n.d. | n.d. | 74,9 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 244 |
| Estrôncio (Sr) | n.d. | n.d. | 50,0 | 39,4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 89,1 |
| Rubídio (Rb) | n.d. | n.d. | n.d. | 44,5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 40,2 |

A comparação entre as águas das Caldas da Cavaca e as águas de Entre-os-Rios denota diversas diferenças que seguidamente se apresentam. A análise iniciar-se-á pelos parâmetros físico-químicos gerais.

Relativamente à temperatura, as águas das Caldas da Cavaca apresentam valores superiores em cerca de 10°C às de Entre-os-Rios (Figura 70).

Quanto ao pH as águas das Caldas da Cavaca são ligeiramente menos alcalinas que as águas de Entre-os-Rios (Figura 71).

No que diz respeito ao potencial redox, as águas de Entre-os-Rios apresentam um carácter mais redutor que as águas das Caldas da Cavaca (Figura 72).

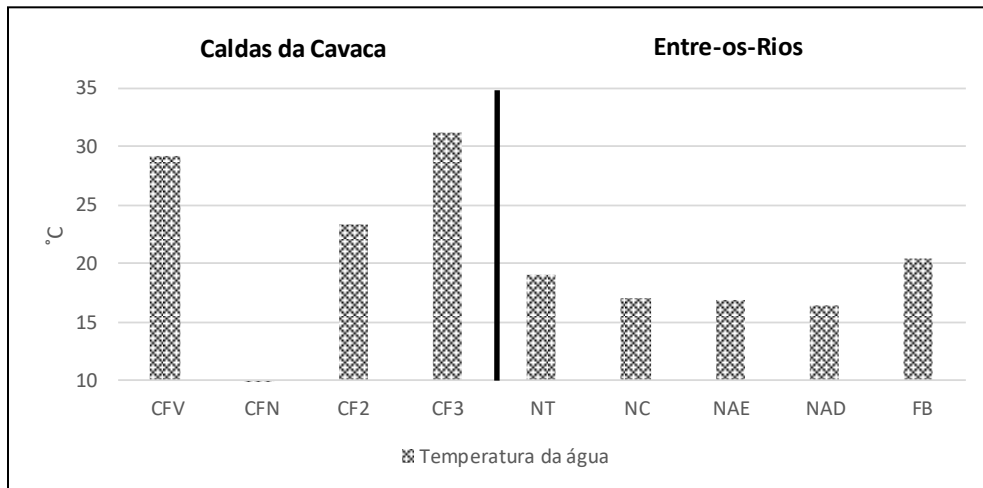


Figura 70. Análise comparativa da temperatura (°C) nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

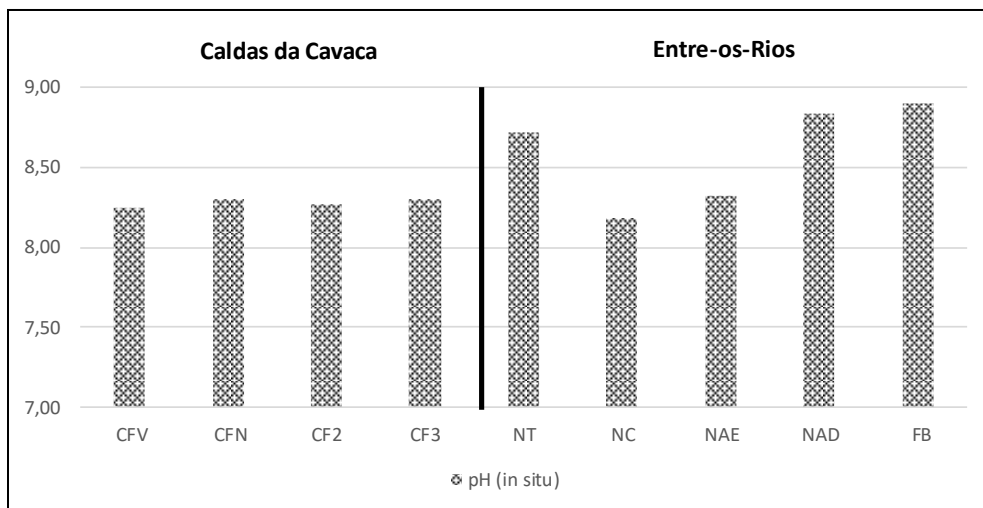


Figura 71. Análise comparativa do pH nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

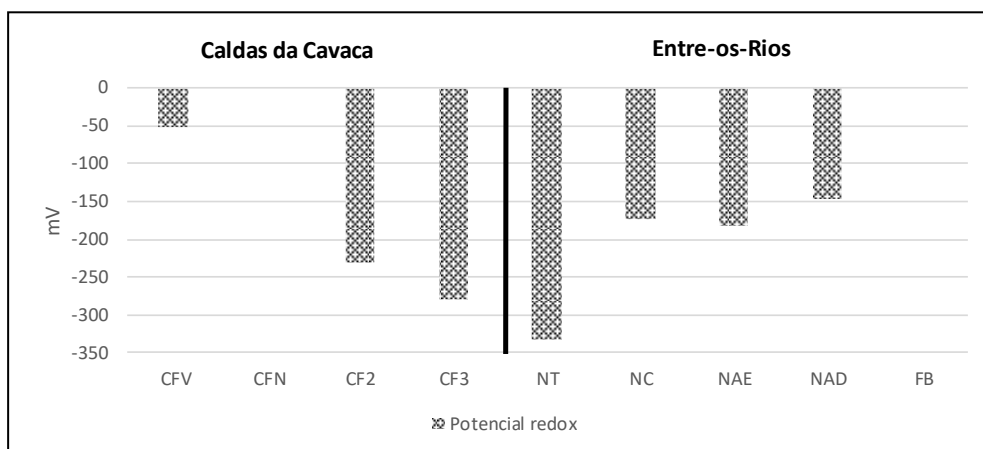


Figura 72. Análise comparativa do Potencial redox nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

Quanto à condutividade eléctrica (Figura 73), resíduo seco (Figura 74) e mineralização total (Figura 75), as águas de Entre-os-Rios exibem valores 1.4 a 1.8 superiores aos das águas das Caldas da Cavaca.

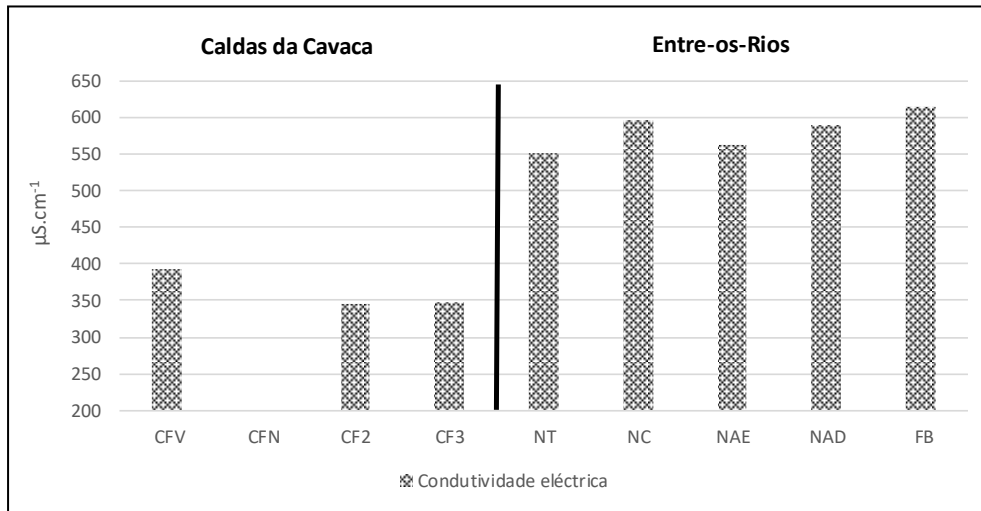


Figura 73. Análise comparativa da condutividade eléctrica nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

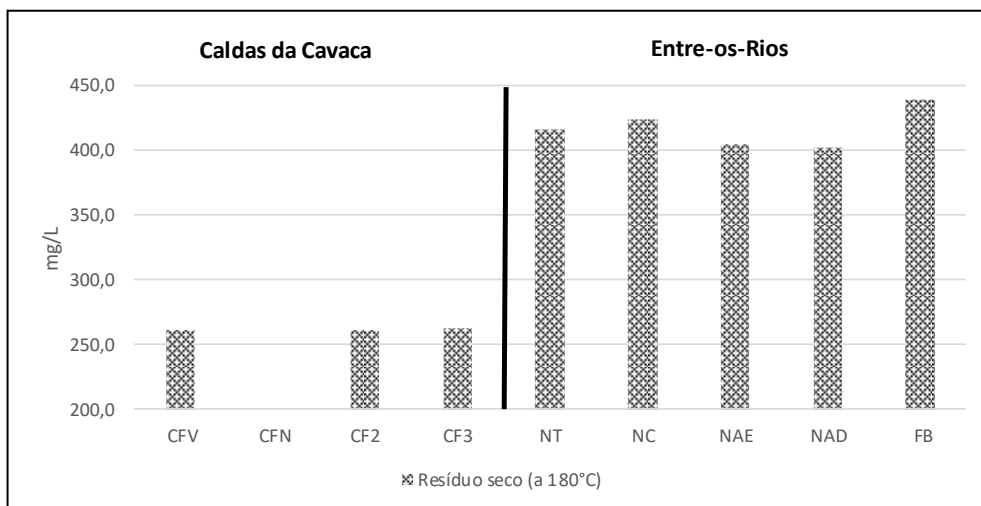


Figura 74. Análise comparativa do resíduo seco nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

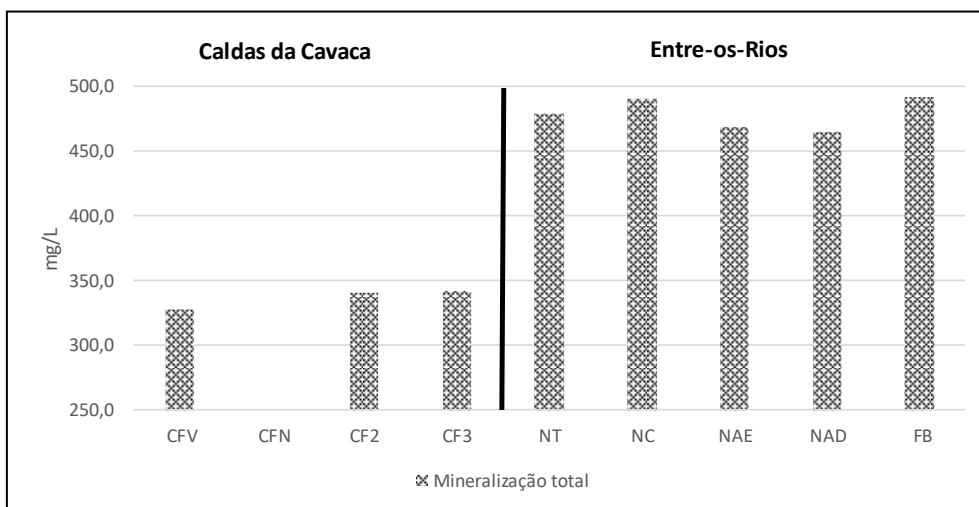


Figura 75. Análise comparativa da mineralização total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

No que diz respeito à alcalinidade total, constata-se que as águas de Entre-os-Rios apresentam valores mais elevados, cerca de 60-70 mg/L, relativamente às águas das Caldas da Cavaca (Figura 76).

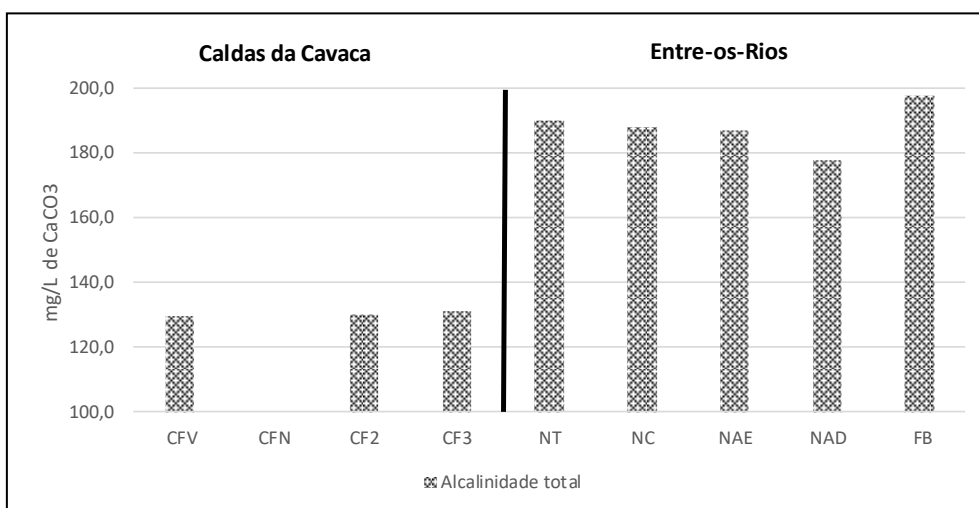


Figura 76. Análise comparativa da alcalinidade total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

Quanto à sulfuração total, as águas de Entre-os-Rios apresentam concentrações cerca de 20 vezes superiores aos das águas das Caldas da Cavaca (Figura 77).

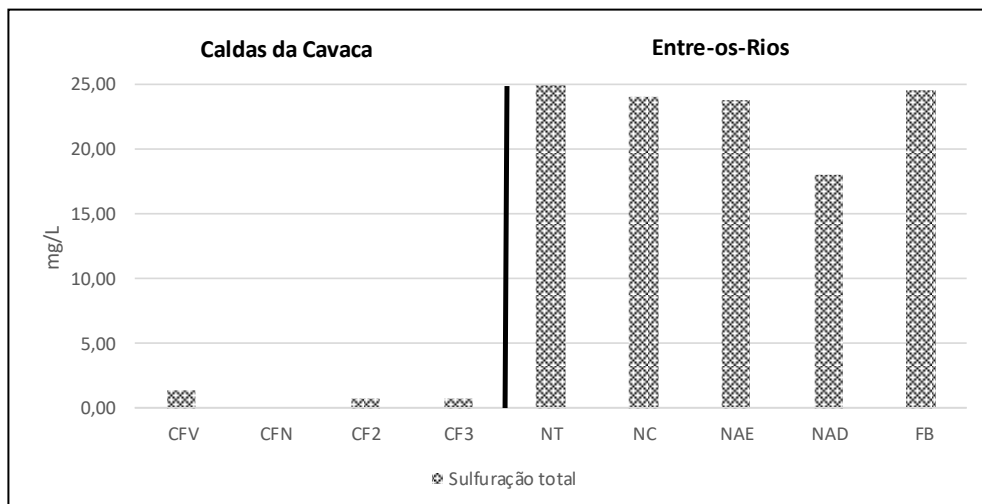


Figura 77. Análise comparativa da sulfuração total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

Relativamente à dureza total, as águas das Caldas da Cavaca são muito mais duras do que as águas de Entre-os-Rios (Figura 78).

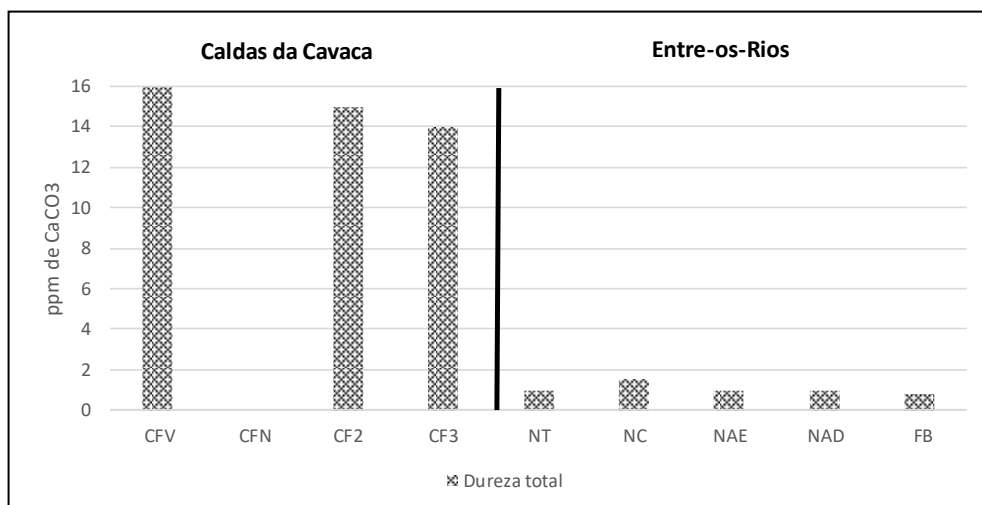


Figura 78. Análise comparativa da dureza total nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

Quanto às concentrações de sílica, as Caldas da Cavaca apresentam concentrações um pouco superiores às de Entre-os-Rios (Figura 79).

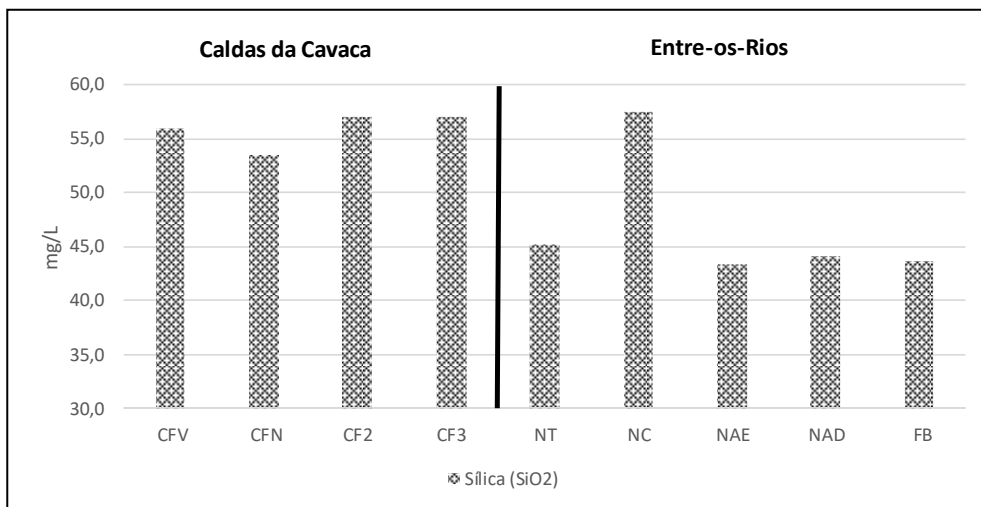


Figura 79. Análise comparativa da sílica nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

Quanto ao grupo dos aniões, é possível retirar as conclusões que seguidamente se apresentam (Figura 80).

Relativamente ao fluoreto e ao bicarbonato, estes apresentam concentrações ligeiramente mais baixas nas águas das Caldas da Cavaca.

Quanto ao cloreto, as águas das Caldas da Cavaca apresentam teores substancialmente inferiores, cerca de 1/3, aos das águas de Entre-os-Rios.

Por seu turno, as águas de Entre-os-Rios apresentam teores mais elevados de carbonato, sulfato e silicato que as águas das Caldas da Cavaca.

Relativamente ao nitrato e ao nitrito, estes apresentam-se com valores residuais quer nas águas das Caldas da Cavaca, quer nas de Entre-os-Rios.

Por fim, o brometo apresenta concentrações idênticas nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

No que diz respeito ao grupo dos catiões, as conclusões são as seguintes (Figura 81).

Relativamente ao lítio, este exhibe concentrações mais elevadas, cerca de 2 a 3 vezes, nas águas de Entre-os-Rios.

Quanto ao sódio, as águas de Entre-os-Rios apresentam teores cerca de 2 vezes mais elevados que as águas das Caldas da Cavaca.

Por seu turno, o potássio e o magnésio apresentam valores idênticos nas duas águas.

Quanto ao cálcio, as águas das Caldas da Cavaca apresentam concentrações 2 vezes superiores aos das águas de Entre-os-Rios.

Por fim, o azoto amoniacal apresenta valores ligeiramente mais baixos nas águas das Caldas da Cavaca.

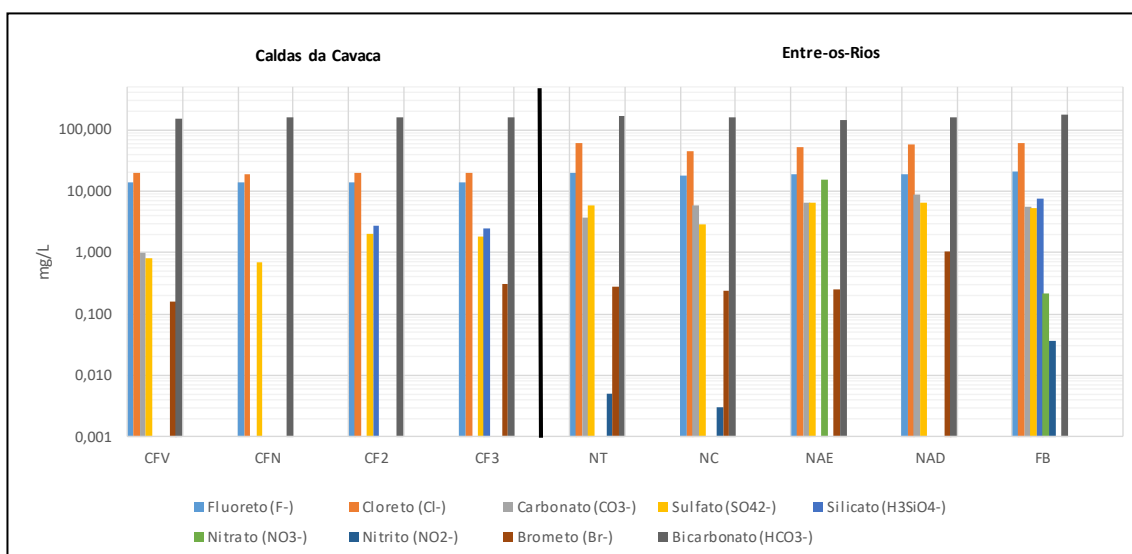


Figura 80. Análise comparativa dos principais aniões nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

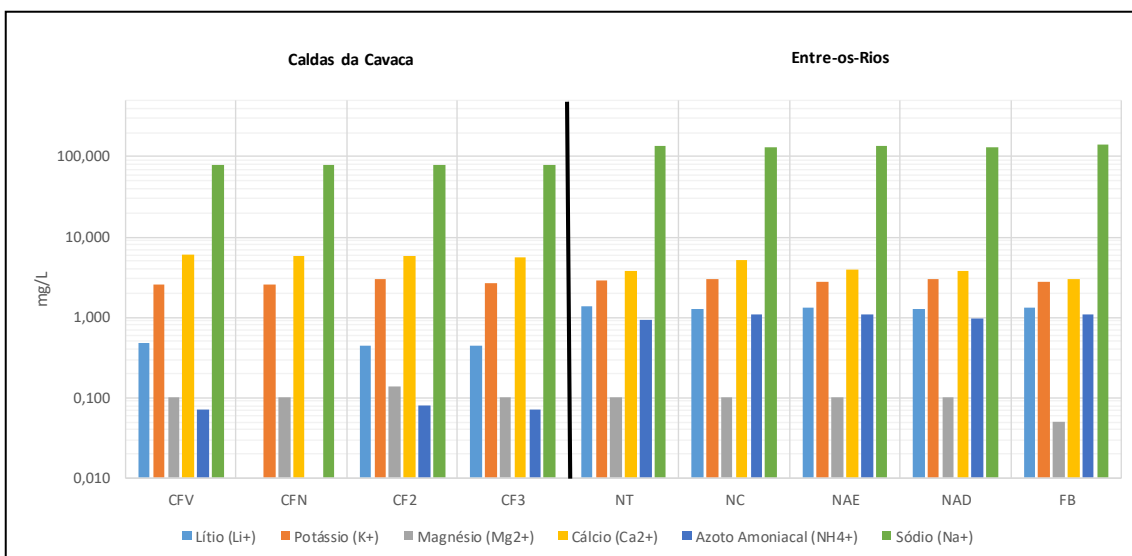


Figura 81. Análise comparativa dos principais catiões nas águas das Caldas da Cavaca e de Entre-os-Rios.

Por fim, no que diz respeito aos elementos vestigiários, destacam-se o Boro, o Tungsténio e o Césio, com teores muito mais elevados nas águas de Entre-os-Rios e o Zinco e o Arsénio, com concentrações mais elevadas nas águas das Caldas da Cavaca.

5.6. Águas minerais versus águas normais na área das Caldas da Cavaca

Com o objectivo de comparar as águas minerais das Caldas da Cavaca com as águas subterrâneas normais da região, projectaram-se ambas no diagrama de Schoeller-Berkaloff (Figura 82) e nos diagramas de Stiff (Figura 83). As águas normais projectadas correspondem a nascentes e minas, tendo sido as características retiradas de Teixeira (2011).

Verifica-se que as águas normais se enquadram, fundamentalmente, no domínio das cloretadas sódicas. Para além disso, estas águas são de circulação relativamente superficial, com valores de pH entre 5.4 e 6.8, condutividades eléctricas inferiores a 55 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e mineralizações muito baixas (Teixeira, 2011).

Desta forma, as características das águas minerais são claramente distintas das águas subterrâneas normais da região envolvente.

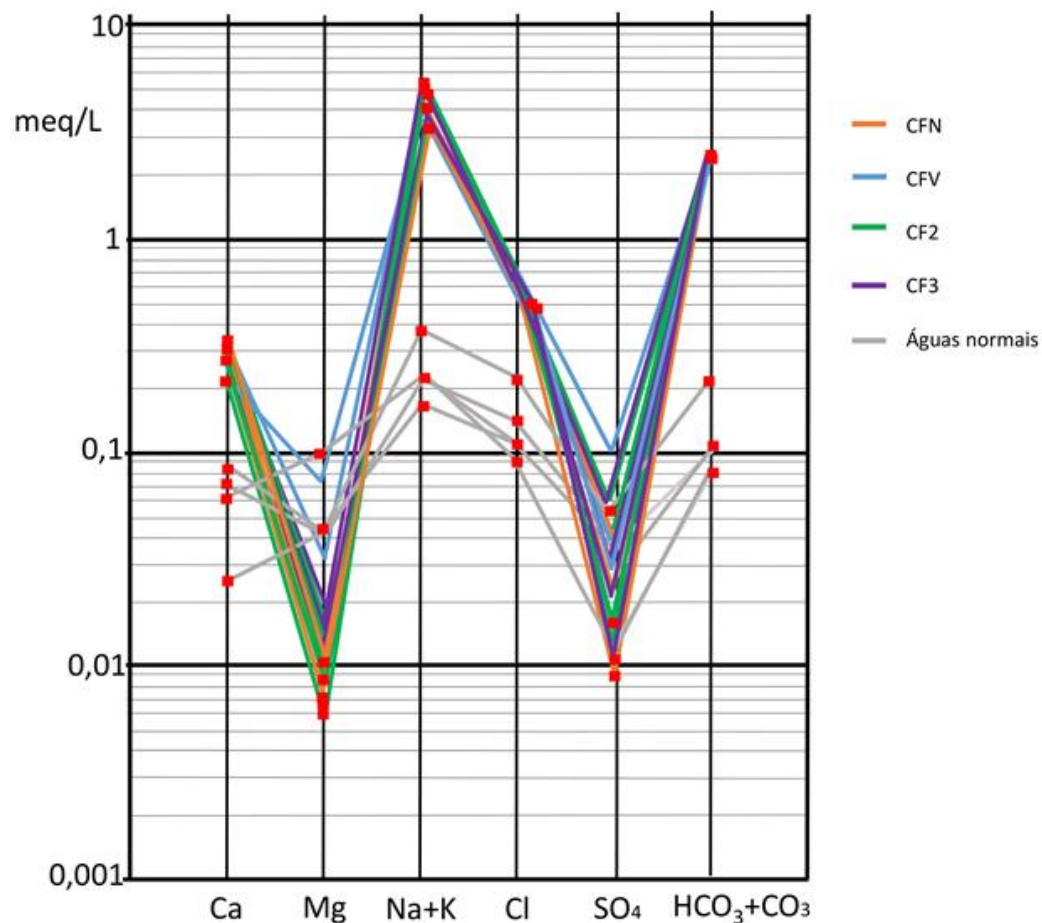


Figura 82. Diagrama de Schoeller-Berkaloff com a tipologia das águas minerais das Caldas da Cavaca e das águas normais da região.

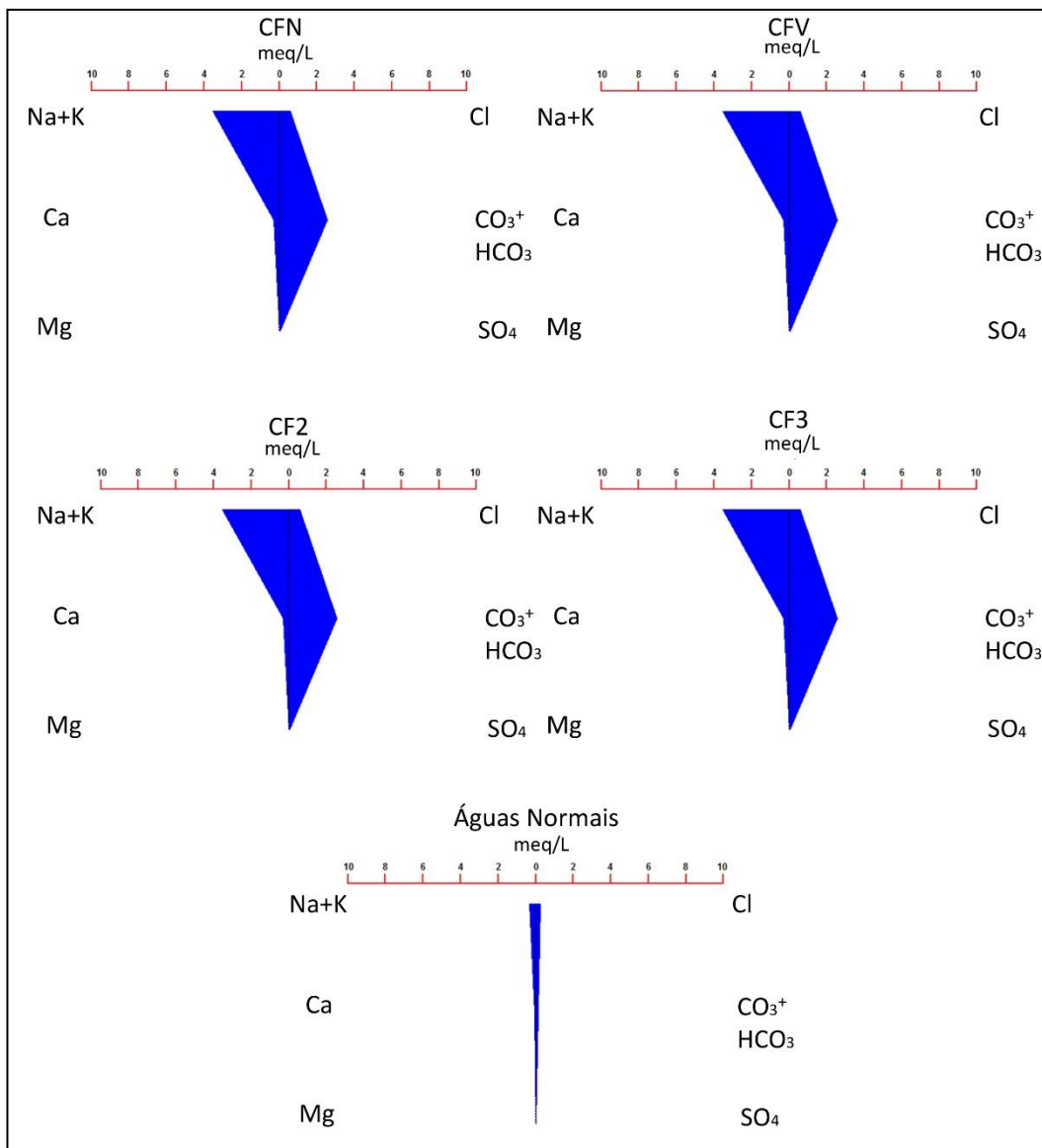


Figura 83. Diagramas de Stiff representativos das águas minerais e normais da área das Caldas da Cavaca.

5.7. Origem e idade das águas minerais das Caldas da Cavaca

Para avaliar a origem e a idade das águas minerais das Caldas da Cavaca recorreu-se aos dados apresentados por Morais (2012) e Teixeira et al. (2015) para o furo CF3. Assim, no Quadro 8 apresenta-se uma síntese de alguns dados isotópicos, quer para o furo CF3, quer para uma nascente de água subterrânea normal na envolvente das Caldas da Cavaca.

Quadro 8. Dados isotópicos das águas minerais e normais das Caldas da Cavaca e temperatura do reservatório de água mineral (compilado e adaptado de Morais, 2012 e Teixeira et al., 2015).

| ID | Cota (m) | Data | T (°C) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\delta^2\text{H}$ (‰) | ^3H (TU) | Temperatura do reservatório (°C) | Fonte bibliográfica |
|----------------------------|----------|------|--------|---------------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------|
| CF3 (furo hidromineral) | 529 | 2011 | 30 | -7,29 | -46,6 | 0,7 | 80 | Morais (2012) |
| CF3 (furo hidromineral) | 529 | 2012 | 30 | -7,50 | -45,0 | < 0,8 | n.d. | Teixeira et al. (2015) |
| Nascente (água normal) | 530 | 2011 | n.d. | -5,32 | -35,5 | n.d. | n.a. | Morais (2012) |
| Nascente (água normal) | 535 | 2012 | < 17 | -6,30 | -36,3 | n.d. | n.a. | Teixeira et al. (2015) |

n.d.: não determinado; n.a.: não aplicável

No diagrama da Figura 84 projectaram-se os isótopos estáveis de oxigénio-18 (^{18}O) e deutério (^2H); o valor médio ponderado de longo prazo da composição isotópica da precipitação recolhida na Estação Meteorológica de Vila Real; a Recta das Águas Meteóricas Mundiais (RAMM; Craig, 1961) e a Recta das Águas Meteóricas Regionais (RAMR; Carreira et al., 2005).

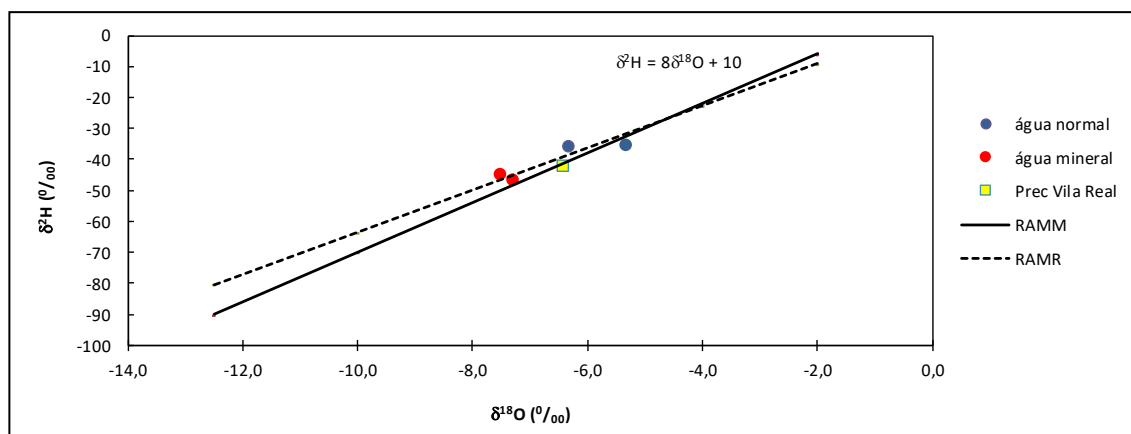


Figura 84. Diagrama de $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ relativo às águas minerais e normais das Caldas da Cavaca.

As relações entre o $\delta^2\text{H}$ e o $\delta^{18}\text{O}$ posicionam as águas, quer as minerais, quer as normais, próximas das rectas das águas meteóricas mundiais (RAMM) e das águas meteóricas regionais (RAMR). Desta forma, os resultados obtidos permitem concluir que as águas minerais das Caldas da Cavaca serão de origem meteórica. De acordo com Teixeira et al. (2015), as águas normais e minerais deverão ter áreas de recarga semelhantes. Contudo, os respectivos percursos subterrâneos deverão ser diferentes, face às temperaturas e restantes características hidrogeoquímicas. Por outro lado, estas águas deverão ter uma origem profunda, uma vez que Calado (2001) considera que a profundidade do reservatório rondará os 3,5 km e a temperatura do reservatório estará na ordem dos 125°C. Relativamente aos valores de ^3H , estes são inferiores a 1 TU, o que é compatível com uma recarga anterior a 1952, podendo-se classificar estas águas como sub-modernas. No entanto, a aplicação de ^3H na datação das águas subterrâneas assume um carácter qualitativo, não sendo possível efectuar interpretações quantitativas relativamente aos tempos médios de residência das águas no meio subterrâneo (Clark & Fritz, 1997).

5.8. Modelo hidrogeológico conceptual

O modelo hidrogeológico conceptual proposto por Teixeira et al. (2015) para as Caldas da Cavaca pode ser nesta fase refinado, com base nos novos dados hidroquímicos e isotópicos apresentados nesta dissertação (Figura 85).

Os diferentes sistemas aquíferos que concorrem na área das Caldas da Cavaca são os seguintes (adaptado de Teixeira, 2011; Teixeira et al. 2015):

- um aquífero livre superficial, correspondente aos depósitos aluvionares; estas águas têm um pH da gama 5,0-6,5 e condutividades eléctricas inferiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As temperaturas parecem estar na dependência directa da temperatura ambiente;
- um aquífero livre a semi-confinado com circulação de águas normais nas zonas alteradas e na maior parte das zonas fissuradas do granito; estas águas têm um pH na ordem de 5,4-6,8 e condutividades eléctricas inferiores a 55 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os caudais são, em geral, inferiores a 0,05 L/s, e as transmissividades inferiores a 1 m^2/dia . A mineralização destas águas é muito baixa, sendo em termos hidrogeoquímicos, fundamentalmente, cloretadas sódicas;
- um aquífero hidromineral confinado, profundo, visivelmente condicionado por uma zona de fraqueza estrutural em profundidade. Os furos de captação de água mineral estão localizados no fundo do vale da Ribeira de Côja intersectando, nos primeiros metros, o depósito aluvionar, e atingindo uma profundidade máxima de 220 m na rocha granítica. O

recurso hidromineral apresenta uma temperatura que ronda os 30°C, com condutividades eléctricas na gama 350-450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e valores pH de 8,4-8,6. As transmissividades deste sistema variam entre 27 e 136 m^2/dia . As águas minerais das Caldas da Cavaca são caracterizadas como mesotermiais, fracamente mineralizadas, com reacção alcalina, bicarbonatadas sódicas, fluoretadas e sulfidratadas.

De acordo com os dados isotópicos, a água mineral das Caldas da Cavaca será de origem meteórica, e deverá ter um longo tempo de permanência no sistema profundo, localizado a cerca de 3,5 km de profundidade. De acordo com Calado (2001), a ascensão destas águas, desde o reservatório até à sub-superfície faz-se com um gradiente de arrefecimento de 2,7°C/100m.

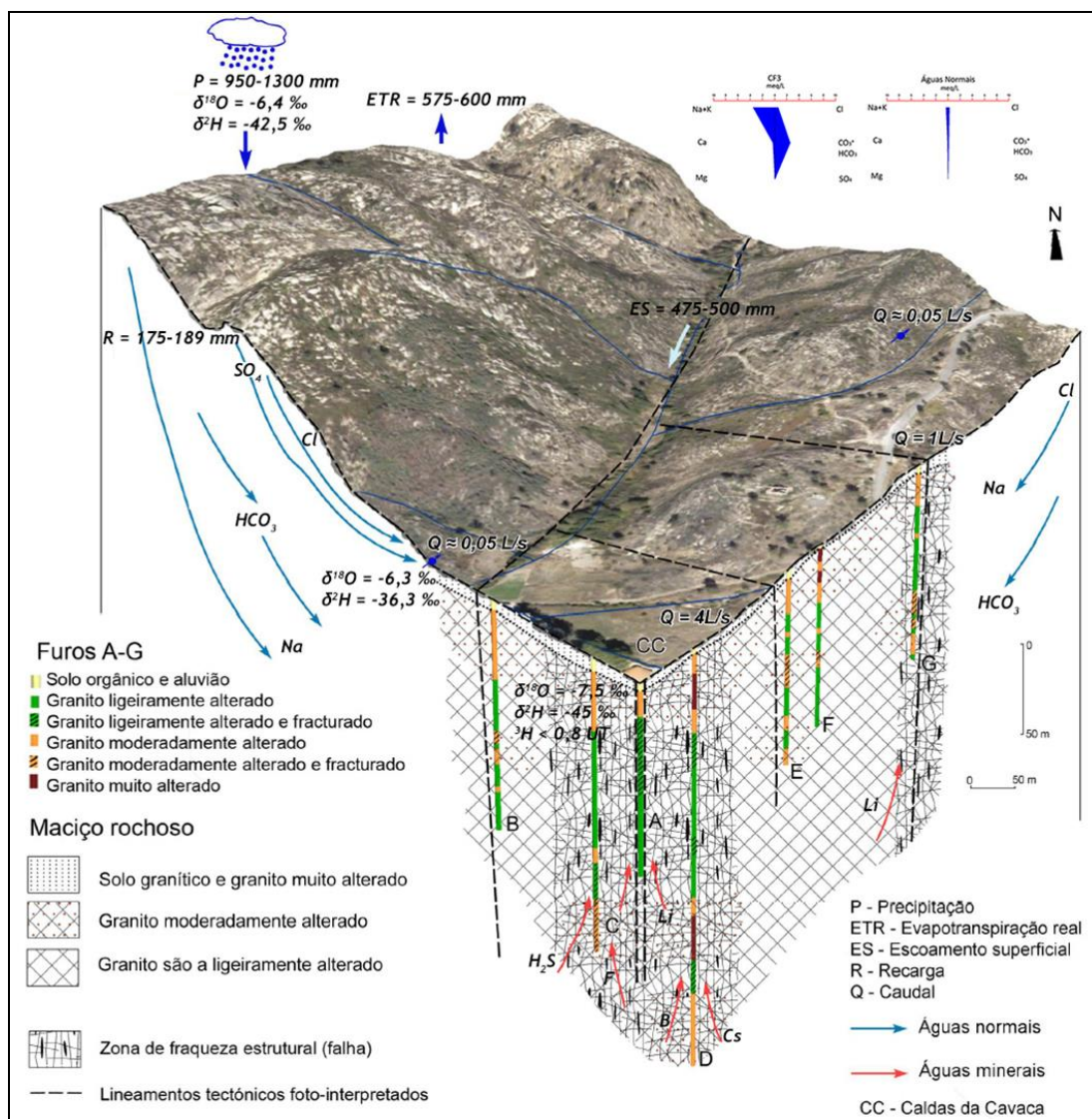


Figura 85. Modelo hidrogeológico conceptual da área das Caldas da Cavaca (adaptado de Teixeira et al., 2011).

Capítulo VI

Conclusões

6. Conclusões

Neste trabalho apresentou-se e discutiu-se um estudo hidrogeoquímico das ocorrências hidrominerais das Caldas da Cavaca com o intuito de avaliar a sua evolução química no decurso dos últimos 80 anos. Este estudo baseou-se, fundamentalmente, em parâmetros hidroquímicos convencionais, mas igualmente nalguns dados isotópicos.

O recurso hidromineral das Caldas da Cavaca está condicionado, quer pela litologia, quer pelas condições tectónicas. A nascente clássica (Nossa Senhora dos Remédios) parece estar na dependência do contacto geológico entre o granito e os filões doleríticos. Em termos tectónicos, as águas minerais das Caldas da Cavaca resultam da convergência dos sistemas de fracturação N-S a NNE-SSW e NW-SE (Teixeira, 2011; Teixeira et al., 2015). Na área das Caldas da Cavaca coexistem três tipos de aquíferos: um aquífero livre e superficial, um aquífero descontínuo, livre a semi-confinado, ambos com águas normais e um aquífero hidromineral profundo, confinado, com circulação das águas minerais.

Do estudo desenvolvido ressaltam os seguintes aspectos conclusivos para as águas minerais das Caldas da Cavaca:

- I. Têm um odor a “ovos podres” resultante da presença de gás sulfídrico, são límpidas em termos de turvação e apresentam uma coloração nula; são hipertermais; francamente alcalinas, com valores de pH na ordem de 8,25-8,30; apresentam um carácter redutor;
- II. Medianamente mineralizadas, com condutividades eléctricas na ordem de 345-348 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e resíduo seco entre 261-263 mg/L; valores de alcalinidade total na ordem de 130-131 mg/L; teores de sulfuração total que rondam os 4.9 mL/L; concentrações de sílica que correspondem a cerca de 16% da mineralização total;
- III. Bicarbonato como anião dominante, com concentrações na ordem dos 153-157 mg/L; muito fluoretadas, com teores que rondam os 14 mg/L; sódio como catião dominante, com teores na ordem de 80 mg/L; presença de lítio com concentrações que rondam os 0,44 mg/L; nos elementos vestigiários, destacam-se o Boro (66-174 $\mu\text{g}/\text{L}$), o Césio (72-78 $\mu\text{g}/\text{L}$); o Estrôncio (38-50 $\mu\text{g}/\text{L}$) e o Tungsténio (34-51 $\mu\text{g}/\text{L}$); a fácies hidrogeoquímica é bicarbonatada sódica;
- IV. No período temporal de 80 anos, as águas minerais das Caldas da Cavaca revelaram uma boa estabilidade química ao longo do tempo;
- V. A análise comparativa estabelecida entre as águas das Caldas da Cavaca e as águas de Entre-os-Rios, permitiu verificar que existe diversas diferenças, a saber: são mais quentes; menos mineralizadas; com teores de alcalinidade, carbonato, sulfato, silicato e sódio mais baixos;

com concentrações de sulfuração muito mais baixos; com concentrações de cálcio mais elevados e com uma maior dureza;

- VI. Os dados isotópicos permitiram avaliar que as águas das Caldas da Cavaca serão de origem meteórica e têm um longo tempo de permanência no sistema profundo, o qual deverá estar localizado a cerca de 3,5 km de profundidade. Além disso, a sua recarga terá sido anterior a 1952, pelo que se podem classificar como águas sub-modernas;
- VII. Foi possível refinar o modelo hidrogeológico conceptual proposto por Teixeira (2011) para a área das Caldas da Cavaca.

Em síntese, as águas minerais das Caldas da Cavaca são claramente distintas das águas normais da região, enquadrando-se no conjunto das águas sulfúreas portuguesas, apresentando características químicas concordantes com aquele conjunto de águas, a saber (Canto Machado, 1988):

- pH superior a 7;
- concentração de sílica superior a 10% da mineralização total;
- concentração de fluoreto superior a 5 mg/L;
- existência de formas reduzidas de enxofre (Hidrogenossulfureto);
- presença de sódio como catião dominante.

Como trabalhos futuros poder-se-ão apontar, entre outros, os seguintes:

- I. Avaliar o papel desempenhado pelas características químicas na acção terapêutica destas águas;
- II. Desenvolver uma análise estatística mais robusta, recorrendo por exemplo a uma avaliação multivariada;
- III. Aprofundar os estudos de hidrogeoquímica isotópica, com o intuito de avaliar a(s) origem(ns) das mineralizações, a idade “real”, bem como a(s) zona(s) de recarga das águas minerais das Caldas da Cavaca.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

- Acciaiuoli, L.M.C. (1944) Águas de Portugal minerais e de mesa: história e bibliografia. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, 6 volumes, Lisboa.
- Acciaiuoli, L.M.C. (1952/53) Le Portugal hydrominéral. Direction Générale des Mines et des Services Géologiques. 2 volumes. Lisbonne. (I volume, 1952, 284 pp.; II Volume, 1953, 574 pp.).
- Afonso, M.J., Ferreira, M.R., Teixeira, J. & Chaminé, H.I. (2016) The sulphurous mineral waters of Entre-os-Rios (NW Portugal): a hydrogeochemical assessment. In: J.M. Faílde, A. Formella, J.A. Fraiz, M. Gómez-Gesteira, F. Pérez, V.R. Vázquez (eds.), Proceedings 1st International Congress on Water Healing Spa and Quality of Life / I Congreso Internacional del Agua, Termalismo y Calidad de Vida (Ourense, Spain, 23-24 September 2015), Campus da Auga, Vicerrectoría del Campus de Ourense, Universidade de Vigo, p. 169-174
- Albu, M., Banks, D. & Nash, H. (1997) Mineral and thermal groundwater resources. Chapman & Hall. 447 pp.
- Almeida, C., Mendonça, J.L.L., Jesus, M.R. & Gomes, A.J. (2000). Sistemas aquíferos de Portugal Continental. Instituto da Água. 3 vols. 673 p.
- APA [Agência Portuguesa do Ambiente] (2016) Planos de Gestão de Região Hidrográfica – 2º Ciclo (<https://sniamb.apambiente.pt/content/geo-visualizador?language=pt-pt>)
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (2005) Geochemistry, groundwater and pollution. Second edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 649 pp.
- Baptista, A. (1884) Aguas minero-medicinaes do Concelho de Penafiel. Dissertação inaugural apresentada e defendida perante a Escola Medico-Cirurgica do Porto. Typographia de viuva Gandra, Porto. 84 pp.
- Baptista, A. (1912) As aguas d'Entre-os-Rios e a sua Estância (Torre). Typographia a vapor da Empreza Guedes (Porto). Edição do Autor. 36 pp., 1 mapa.
- Barata, J.G. (1983) Segunda nota clínica sobre as Caldas da Cavaca, 4 pp. (inédito).
- Bastos, C., Quintela, M.M. & Matos, A.P. (2008) O novo aquífero.
- Brum Ferreira, A. (1978) Planaltos e montanhas do Norte da Beira: estudo de geomorfologia. Memórias Centro Estudos Geográficos, Lisboa, 374 pp.
- Cabral, J. (1995) Neotectónica em Portugal Continental, Memórias Inst. Geol. Min., Lisboa, 31: 1-256.
- Calado, C.M.A. (1995) Notícia Explicativa da Carta de Nascentes Minerais do Atlas do Ambiente. Direcção-Geral do Ambiente e Recursos Naturais. Lisboa. 44 pp.
- Calado, C.M.A. (2001) A ocorrência de água sulfúrea alcalina no Maciço Hespérico: quadro hidrogeológico e quimiogénese. Universidade de Lisboa. 462 pp. (Tese de doutoramento).
- Canto Machado, M.J. (1988) O quimismo das águas sulfúreas portuguesas. Estudos Notas Trab. Serv. Fom. Min., Porto, 30: 37-49.
- Carreira, P.M., Araújo, M.F. & Nunes, D. (2005) Isotopic composition of rain and water vapour samples from Lisbon region: characterization of monthly and daily events. IAEA-TECDOC-1453, Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate – Final report of a coordinated research project 2000-2004, IAEA, Viena, pp.141-155.
- Carrillo, J.L.P. (1978) Hidrogeologia Practica, Urmo, S.A. de Ediciones, 314pp.
- Carvalho, J.M. (2002) Desenvolvimento e Gestão de Recursos Hidrominerais. Prospecção, Pesquisa e Captação de Águas Minerais Naturais, Recursos Geotérmicos e Águas de Nascente. IGM. Lisboa. 12pp
- Carvalho, J.M. (2006) Prospecção e pesquisa de recursos hídricos subterrâneos no Maciço Antigo Português: linhas metodológicas. Universidade de Aveiro, 292 pp. (tese de doutoramento).
- Carvalho, J.M. & Amador, F. (2001) Águas subterrâneas: uma abordagem metodológica. Cadernos Didáticos de Ciências. Ministério da Educação. 2: 21-38.

-
- Carvalho, J.M., Chaminé, H.I., Afonso, M.J., Espinha Marques, J., Teixeira, J., Cerqueira, A., Coelho, A., Gomes, A. & Fonseca, P.E. (2005a) Prospecção hidrogeológica da área do sistema hidromineral das Caldas da Cavaca (Aguiar da Beira, Portugal Central): implicações na gestão dos recursos hídricos subterrâneos. In: Fernández Rubio R (ed) *Actas del I Foro Ibérico sobre Aguas Envasadas y Balnearios*, Madrid, pp 109–121
- Carvalho, J.M., Espinha Marques, J., Afonso, M.J. & Chaminé, H.I. (2007) Prospecção e pesquisa de recursos hidrominerais e de água de nascente no Maciço Antigo Português. *Boletim de Minas*, 42(2): 161-196.
- CEC (1988) *Atlas of Geothermal Resources in the European Community, Austria and Switzerland*. Haenel, R. & Staroste, E. (eds.) Commission of the European Communities, D.G. for Science, Research and Development. Bruxelles/Strasbourg. 74 p., 110 mapas.
- Cerqueira, A., Teixeira, J., Carvalho, J.M., Afonso, M.J. & Chaminé, H.I. (2006) Cartografia aplicada na área do sistema hidromineral das Caldas da Cavaca (Aguiar da Beira): implicações hidrogeológicas, *Actas do 10º Congresso Nacional de Geotecnia*. Sociedade Portuguesa de Geotecnia / Univ. Nova de Lisboa. Volume 3, pp. 659-688.
- Clark, I.D. & Fritz, P. (1997) *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press, Lewis Publishers, 328 pp.
- Cleary, R.W. (2007) *Águas subterrâneas*. Princeton Groundwater. Clean Environment Brasil. 112pp.
- Contreiras, A. (1951) *Manual hidrológico de Portugal*, Lisboa, 73 pp.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, Vol. 133, 3465: 1702-1703.
- Curto Simões, M.M. (1993) *Águas Minerais Portuguesas: da sua caracterização físico-química ao esboço de uma classificação*. *Boletim de Minas*. DGGM, 30: 13-26.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. (2001) *Hidrología subterránea*. Segunda edición corregida. Ediciones Omega, SA, Barcelona. 2350 pp.
- D’Almeida, A. & Almeida, J.D. (1970-1988) *Inventário hidrológico de Portugal*. Instituto de Hidrologia de Lisboa. 3 volumes. (II volume: Trás-os-Montes e Alto Douro, 1970, 639 pp.; III volume: Beira Alta, 1975, 525 pp.; IV volume: Minho, 1988, 505 pp.). DGGM [Direcção Geral de Geologia e Minas] (1998) Decreto-Lei nº 156/98, de 6 de Junho
- Dias, G., Noronha, F. & Ferreira, N., 2000, Introduction. In: Dias G., Noronha F. & Ferreira N. (eds.), *Variscan plutonism in the Central Iberian Zone, Northern Portugal*. Eurogranites’2000 Field Meeting Guide Book, UM/FCUP/IGM, v., pp. 7-26.
- Domenico, P.A. & Schwartz, F.W. (1998) *Physical and chemical hydrogeology*. 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, 506 pp.
- Espinha Marques, J. (2008a) *Revisão do Plano de Exploração da Concessão Hidromineral HM-11 Caldas da Cavaca (Maio de 2008)*. 61 pp. + 9 anexos (relatório inédito).
- Espinha Marques, J. (2008b) *Revisão do plano de exploração da Concessão Hidromineral HM-11 Caldas da Cavaca (Dezembro de 2008)*. 24 pp. + anexos (relatório inédito).
- Espinha Marques, J., Carvalho, J.M. & Borges, F. S. (2004) *Estudo do sistema hidromineral de Caldas da Cavaca*. 49 pp. (relatório inédito).
- Feio, M. & Daveau, S. (2004) *O Relevo de Portugal: grandes unidades regionais*, Publicações da Associação Portuguesa de Gemomorfólogos, Coimbra, 151 pp.
- Feitosa, F.A.C. & Filho, J.M. [coord] (2000) *Hidrogeologia. Conceitos e Aplicações*. 2ª edição. Serviço Geológico do Brasil. 391 pp.
- Fernández-Rubio, R. (2005) Zonación geotérmica de la litosfera y geotermómetros. In: Fernández-Rubio, R., Moreno, I.Z. & Herranz, M.T.G. (eds) *I Foro Ibérico de Aguas envasadas y balnearios*, Madrid (España), pp 65-75.
- Ferreira, M.R.N. (2013) *Evolução hidrogeoquímica das águas sulfúreas de Entre-os-Rios: avaliação preliminar*. Instituto Superior de Engenharia do Porto, ISEP, Porto (Tese de Mestrado).
- Fetter, C.W. (2001) *Applied hydrogeology*. 3rd edition Prentice-Hall USA.

-
- Ferreira da Silva, A.J. (1896) Memoria e estudo chimico sobre as aguas minero-medicinais de Entre-os-Rios (Quinta da Torre). Com um appendice contendo as noticias e observações clinicas sobre estas afamadas aguas, publicadas em 1815-1817 pelo medico de Penafiel dr. Antonio de Almeida. Porto. Typ. do «Commercio do Porto».
- Ferreira da Silva, A.J. (1909) As aguas mineraes de Entre-os-Rios (Estância da Torre): memória e estudo chimico e bacteriológico, Typographia a vapor da Empreza Guedes (Edição do autor), Porto. 161 pp.
- Franko, O., Gazda, S. & Michalícek, M. (1975) Tvorba a Klasifikácia Minerálnych Vôd Západnych Karpát ("Genesis and Classification of Mineral Water in West Carpathians"). Geologicky Ústav Dionyza Stúra, Bratislava. 230p. (ed. bilingue).
- Freire de Andrade, C. (1935) Projecto de modificação de captagem das águas das Caldas da Cavaca. Lisboa, 11 pp. + 1 anexo (relatório inédito).
- Freire de Andrade, C. (1938) Nota acerca dos trabalhos realizados para a modificação da captagem das águas medicinaes das Caldas da Cavaca (relatório inédito). Lisboa, p 7
- González de Vallejo, L. & Ferrer, M. (2011) Geological Engineering. CRC Press, Taylor-Francis Group, 678 pp.
- Hem, J.D. (1970) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S. Geol. Surv. Washington. 363 p.
- Herculano de Carvalho, A., Almeida, J.D. & Reis, E.M. (1961) Guia de análise química das águas (potáveis, minerais e para a indústria). Associação dos Estudantes do IST, Lisboa. 162 pp.
- IGM [Instituto Geológico e Mineiro] (1998) Recursos Geotérmicos em Portugal Continental: baixa entalpia. Versão online no site do INETI: http://e-Geo.ineti.pt/geociencias/edicoes_online/diversos/rec_geotermicos/indice.htm
- IPQ [Instituto Português da Qualidade] (2012) Manual de boas práticas para execução e exploração de furos de captação de águas subterrâneas. Instituto Português da Qualidade, Lisboa. 79 p.
- Ivanov, V.V. (1979) Genetic Classification of Mineralized Waters. In Barbara Slowanska and Zofia Pakulska (eds.), "Hydrogeochemistry of Mineralized Waters". Proceedings of IAH Conference of Cieplice Spa (Poland), 1978: 99-115. Polish Geological Institute, Warsaw.
- LABCARGA - Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada (2009) Estudo geomorfológico e geológicoestrutural da concessão hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre) e área envolvente: implicações no desenvolvimento de recursos hídricos subterrâneos. Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada | ISEP, Porto, 37 pp.+ anexos. (relatório inédito)
- Lamoreaux, P.E. (2001) Famous springs and bottled waters. In: Lamoreaux, P.E. & Tanner, J.T. (eds.). Spring and Bottled Waters of the World. Springer, pp. 135-141.
- Lepierre, C. (1930-31) Chimie et Physico-Chimie des Eaux. In: Le Portugal Hydrologique et Climatique, Indústrias Gráficas (Ed.), Lisboa: 75-106.
- Lima, A. (2010) Composição e origem das águas minerais naturais: exemplo das Caldas da Saúde. Edições Almedina. 256 pp
- Lopes, A.L. (1892) Águas minero-medicinais de Portugal. Lisboa. 476 p.
- Mangorrinha, J. & Pinto, H.G. (eds.) (2009) O Desenho das Termas. História da Arquitectura Termal Portuguesa / Drawing the spas: a History of Portuguese Spa Architecture. 2 vols., Lisboa.
- Marques, J.M. (2012) O Papel dos recursos hidrominerais e geotérmicos na economia Portuguesa. Revista Ingenium, 131: 31-33.
- Marques, J.M., Matias, M.J., Basto, M.J., Graça, R.C., Aires-Barros, L., Andrade, M., Carreira, P.M., Goff, L. & Rocha, L. (2004) Water-rock interaction responsible for the origin of high pH mineral waters (S. Portugal). In: Wanty, R.B. & Seal, R.R. (eds.) Water-Rock interaction, Taylor & Francis Group, London, II: 293-296.
- Marques, J.M., Carreira P.M., Carvalho, M.R., Matias, M.J., Goff, F.E., Basto, M.J., Graça, R.C., Aires-Barros, L. & Rocha, L. (2008) Origins of high pH mineral waters from ultramafic rocks, Central Portugal. Applied Geochemistry, 23: 3278–3289.

-
- Marsalek, J., Jiménez-Cisneros, B., Karamouz, M., Malmquist, P., Goldenfum, J. & Chocat, B. (2008) Urban water cycle processes and interactions. Urban water series. UNESCO-HP. Taylor & Francis, Netherlands, 131 pp.
- Marsily, G. (1986) Quantitative Hydrogeology. Groundwater Hydrology for Engineers. Academic Press, Inc. USA. 440 pp.
- Mendes, B. & Oliveira, J.F.S. (2004) Qualidade da água para consumo humano. Lidel-Edições Técnicas Lda, Lisboa, 626 pp.
- Mook, W.G. (2000) Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications. Volume I.
- Mook, W.G. (2006) Introduction to isotope hydrology – stable and radioactive isotopes of hydrogen, oxygen and carbon. IAH International Contributions to Hydrogeology, Taylor & Francis Group, London, Volume 25, 226 pp.
- Morais, M.J.F. (2012) Sistemas hidrominerais nos terrenos graníticos da Zona Centro-Ibérica em Portugal Central: perspectivas químicas, isotópicas e genéticas sobre as águas sulfúreas. Universidade de Coimbra, 290 pp. (Tese de Doutoramento).
- Moret, L. (1946) Les sources thermominérales. Masson. 146 pp.
- Nordstrom, D.K. & Munoz, J.L. (1994) Geochemical Thermodynamics. Blackwell Scientific Publs. 493p.
- Oliveira, J.T., Pereira, E., Ramalho, M., Antunes, M.T., Monteiro, J.H. (1992) Carta Geológica de Portugal 1/500000. 5ª edição, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa
- Ortigão, R. (1875) Banhos de Caldas e águas minerais. Livraria Universal, Magalhães & Moniz Editores, Porto. 135 pp.
- Parsegian, V.A. (2007) Molecular Biophysics. Bethesda, MD.
- Peel, M.C., Finlayson, B.L., McMahon, T.A. (2007) Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. Hydrol Earth Syst Sci 11:1633–1644
- Pral, A. (1965) Primeira nota clínica sobre as Caldas da Cavaca, 2º Congresso Internacional Luso-Espanhol da Hidrologia. Tipografia Luso-Ultramarina, Lisboa, 10 pp.
- Press, F., Siever, R., Grotzinger, J. & Jordan, T.H. (2004) Understanding Earth. 4th Edition. W. H. Freeman & Company, 567 pp.
- Ramos, A.R.C.C.V. (2005) O Termalismo em Portugal: dos factores de obstrução à revitalização pela dimensão turística. Universidade de Aveiro, 683 pp. (tese de doutoramento).
- Ribeiro, A., Quesada, C. & Dallmeyer, R. D. (1990) Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In: Dallmeyer, R. D. & Martínez-García, E. (Eds.), Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, pp. 397-410.
- Ribeiro, A., Munhá, J., Dias, R., Mateus, A., Pereira, E., Ribeiro, L., Fonseca, P.E., Araújo, A., Oliveira, J.T., Romão, J., Chaminé, H.I., Coke, C. & Pedro, J. (2007) Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides. Tectonics 26(TC6009):1–24
- Sanders, L.L. (1998) A manual of field hydrogeology. Prentice Hall. 381 pp.
- Schoeller, H. (1962) Les eaux souterraines. Masson & cie, Paris. 642 pp.
- Schoeller, H. (1982) Sur les eaux thermominérales et leur origine. In: Romariz, C. (ed.), Actas da III Semana de Hidrogeologia (Lisboa 10-14 Maio 1982): XXXVII-XLIII. Depart. Geol. Fac. Ciências Univ. Lisboa. pp. 37-43.
- Simões Cortez, J.A. [coord.] (2012) Águas Minerais Naturais e de Nascente da Região Centro, Mare Liberum editora, Aveiro.
- TARH (2005) Estudo hidrogeológico da concessão hidromineral HM-11 Caldas da Cavaca e terrenos envolventes. TARH - Terra, Ambiente & Recursos Hídricos, Lda., Lisboa, 42 pp. + anexos (relatório inédito).
- Tavares, F. (1810) Instruções e cautelas practicas sobre a natureza, diferentes especies, virtudes em geral, e uso legitimo das águas minerais, principalmente de Caldas; com a noticia daquellas, que são conhecidas em cada huma das Provincias do Reino de Portugal, e o methodo de preparar as aguas artificiais / Francisco Tavares. - Coimbra : Real Impr. da Universidade,. - 2 vol
-

-
- Teixeira, C., Santos, J.S.P., Lopes, J.V.T. & Pereira, V.M.C. (1972) Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000. (Folha 14-D) Aguiar da Beira, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Teixeira, J. (2011) Hidrogeomorfologia e sustentabilidade de recursos hídricos subterrâneos. Universidade de Aveiro, 504 pp. (Tese de Doutoramento).
- Teixeira, J., Gomes, A., Carvalho, J.M. & Chaminé, H.I. (2009a), Cartografia hidrogeomorfológica aplicada à gestão sustentável dos recursos hídricos subterrâneos: exemplos de áreas graníticas no Norte e Centro de Portugal. Publicações da Associação Portuguesa de Geomorfólogos - APGeom, 6: 231-236.
- Teixeira, J., Pires, A., Afonso, M.J., Rocha, F. & Carvalho, J.M. (2009b) A importância da cartografia hidrogeológica e hidrogeomorfológica na caracterização de recursos hidrominerais. in Nunes, J.C., Carvalho, J.M., and Rubio, R.F. (eds.), Termalismo e águas engarrafadas, perspectiva pluridisciplinar. Actas do Encontro Internacional de Termalismo e Turismo Termal & III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, Furnas (Açores). Ponta Delgada, INOVA, pp. 381-390.
- Teixeira, J., Chaminé, H.I., Espinha Marques, J., Gomes, A., Carvalho, J.M., Pérez-Alberti, A. & Rocha, F. (2010) Integrated approach of hydrogeomorphology and GIS mapping to the evaluation of ground water resources: an example from the hydromineral system of Caldas da Cavaca, NW Portugal. In: Paliwal BS (ed) Global groundwater resources and management (selected papers from the 33rd international geological congress, general symposium: hydrogeology). Scientific Publishers (India), Jodhpur, pp 227–249
- Teixeira, J., Chaminé, H.I., Espinha Marques, J., Carvalho, J.M., Pereira, A.J., Carvalho, M.R., Fonseca, P.E., Pérez-Alberti, A. & Rocha, F. (2015) A comprehensive analysis of groundwater resources using GIS and multicriteria tools (Caldas da Cavaca, Central Portugal): environmental issues. *Envir Eart Sci* 73(6):2699-2715
- TERMARED (2011) Catálogo de águas termais do espaço SUDO. SUDO - Programa de Cooperação Territorial do Espaço Sudoeste Europeu, 135 pp.
- Thornthwaite, C.W. & Mather, J.R. (1955) The water balance. Publications in Climatology, New Jersey
- Torres, A., Narciso, A., Lepierre, C. & Luzes, O. (1930-1935) Le Portugal Hydrologique et Climatique. D.-Geral Minas e Serviços Geológicos. Lisboa. 4 vols. 812 p.
- Weight, W.D. (2000) Manual of applied Field hydrogeology. McGraw-Hill, New York, 121 pp.
- White, D.E. (1957) Magmatic, connate and metamorphic waters. *Bulletin Geological Society of America*, 68(12): 1659-1682.
- Younger, P.L. (2007) Groundwater in the environment: an introduction. Blackwell Publishing, 318pp.

Sites consultados:

- [http://hidrologia.usal.es/Complementos/Representar Piper y Stiff.pdf](http://hidrologia.usal.es/Complementos/Representar_Piper_y_Stiff.pdf) (acedido em 1 de Março de 2018)
- <https://snirh.apambiente.pt/> (acedido em 1 de Março de 2018)
- <https://sniamb.apambiente.pt/> (acedido em 1 de Março de 2018)
- <http://www.dgeg.gov.pt/> (acedido em 1 de Abril de 2018)
- <http://www3.funceme.br/qualigraf/app/pagina/show/2> (acedido em 1 de Julho de 2018)
- <http://www.aguas.ics.ul.pt/> (acedido em 1 de Maio de 2018; actualmente desactivado)
- <https://www.ics.ulisboa.pt/projeto/o-novo-aquilegio> (acedido em 1 de Outubro de 2018)