



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Evolução hidrogeoquímica das águas sulfúreas de Entre-os-Rios: avaliação preliminar

Maria do Rosário Nogueira Ferreira

160 ANOS 1827-2027 **isep** Instituto Superior de
Engenharia do Porto

LABCARGA
LABORATÓRIO DE CARTEGRAFIA
CARTOGRAFIA

**POLITÉCNICO
DO PORTO**

2013



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

**Evolução hidrogeoquímica das águas sulfúreas de
Entre-os-Rios: avaliação preliminar**

Maria do Rosário Nogueira Ferreira

1070334

*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 Afonso, Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP.*

Júri

Presidente

Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé

Professor Coordenador com Agregação, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutor João Paulo Meixedo dos Santos Silva

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Maria José Coxito Afonso

Professora Adjunta, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutor José Manuel Vaz Velho Barbosa Marques

Professor Auxiliar com Agregação, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa

Doutor José Augusto Alves Teixeira

Professor Auxiliar Convidado, Faculdade de Letras da Universidade do Porto

Centro GeoBioTec (Grupo de Georrecursos, Geotecnia e Geomateriais), Universidade de Aveiro

*A dissertação de mestrado em engenharia geotécnica e geoambiente (MEGG) foi defendida em prova pública, pela Licenciada **Maria do Rosário Nogueira Ferreira**, no Auditório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Geotécnica (ISEP), em 22 de Julho de 2013, mediante o júri nomeado, em que foi atribuída, por unanimidade, a classificação final de **16 (dezasseis) valores**, cuja fundamentação se encontra em acta.*

O Director do MEGG|ISEP

Agradecimentos

Terminou mais uma fase da minha vida académica e, uma vez mais, pude contar com a colaboração e incentivo de muitas pessoas que, inequivocamente, foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho.

O meu primeiro agradecimento é dirigido à minha orientadora científica, Professora Maria José Afonso (DEG|ISEP), por ter aceite este desafio, pois foi muito mais do que uma orientadora, dado que desenvolveu um papel imprescindível ao longo de todo o trabalho. Expresso a minha imensa gratidão pela disponibilidade prestada, pelo companheirismo, pelas suas opiniões e críticas, bem como pelos conhecimentos transmitidos que, de uma maneira ou de outra, ficaram bem explícitos. Assim, um Muito Obrigado!

Ao Professor Helder I. Chaminé (DEG|ISEP), um agradecimento por todas as palavras de encorajamento e, em particular, pelo seu espírito crítico construtivo na leitura do manuscrito, factores que contribuíram para a realização deste trabalho.

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.

À Mestre Liliana Freitas (Labcarga|ISEP), os meus sinceros reconhecimentos pela paciência disponibilizada e por toda o apoio prestado, em especial na parte gráfica, que, indubitavelmente, foram cruciais para a conclusão desta dissertação.

Ao Doutor José Teixeira (Labcarga|ISEP) expresso também o meu agradecimento pela cedência de material cartográfico, bem como pela partilha de dados inéditos sobre as águas minerais de Entre-os-Rios.

À restante equipa do Labcarga|ISEP agradeço a disponibilidade com que me receberam, pelo bom ambiente e pelas excelentes condições de acolhimento proporcionados para o bom desenvolvimento desta investigação.

À Fundação INATEL (nas pessoas do administrador geral, Dr. A. Vilela, e da responsável das Termas de Entre-os-Rios, D. Maria do Carmo Soares), por ter autorizado o acesso ao seu arquivo das águas de Entre-os-Rios, em estreita articulação com a Directora Técnica de Exploração, Doutora Maria José Afonso.

Neste momento tão importante, não poderia esquecer duas amigas que, mesmo distantes, não deixaram de me apoiar com palavras de coragem, a Liliana Freitas e a Marlene Madureira.

Agradeço também aos meus Pais, por todo o apoio e carinho que me concederam no decorrer de todos estes anos, também estes primordiais para a finalização desta tese.

Por último, mas não menos importante, agradeço ao meu marido, Manuel Barros, por ter ficado ao meu lado, mesmo nos momentos em que o cansaço já era maior e que, em momento algum, me deixou desistir. Peço-lhe desculpas pelo meu mau humor que, uma ou outra vez, evidenciei e pela pouca atenção prestada durante o período respeitante à elaboração desta dissertação.

Palavras-chave

Hidrogeoquímica, águas minerais sulfúreas, Entre-os-Rios, NW de Portugal

Resumo

O principal objectivo desta dissertação foi avaliar a evolução hidrogeoquímica das águas minerais de Entre-os-Rios, para uma melhor compreensão do modelo hidrogeológico conceptual deste sistema hidromineral. Desta forma, foram coligidos diversos dados hidroquímicos, quer das nascentes clássicas (Torre, Curveira, Ardias, Arcos Esquerda e Arcos Direita), quer do furo Barbeitos. Foram compiladas e analisadas oitenta análises hidroquímicas no período 1938-2012, incluindo características organolépticas (cheiro, cor e turbidez), diversas propriedades físico-químicas (temperatura, pH, condutividade eléctrica, sulfuração, etc), os principais catiões e aniões (bicarbonato, fluoreto, sódio, lítio, etc) e os elementos vestigiários (chumbo, tungsténio, boro, etc). Além disso, foram integrados os dados históricos disponíveis de finais do século XIX e inícios do século XX. Foram igualmente reunidos e discutidos alguns dados isotópicos (oxigénio-18, deutério e trítio). O recurso hidromineral de Entre-os-Rios está condicionado pela litologia e pelas condições tectónicas. As análises químicas revelaram que as águas minerais de Entre-os-Rios apresentam uma estabilidade química nos últimos 100 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 de Entre-os-Rios são muito semelhantes às águas minerais de S. Vicente e, em diversos parâmetros, bastante diferentes das águas minerais das Caldas da Saúde. Os dados isotópicos permitiram concluir que as águas de Entre-os-Rios 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 de Entre-os-Rios coexistem três sistemas aquíferos, um sistema granítico superficial, livre e um sistema livre a semi-confinado, ambos com circulação de águas normais, e um sistema aquífero granítico, profundo, confinado, com circulação de água mineral.

Keywords

Hydrogeochemistry, Sulphurous mineral waters, Entre-os-Rios, NW Portugal

Abstract

The main goal of this work was to evaluate the hydrogeochemical evolution of the sulphurous mineral waters of Entre-os-Rios, in order to a better understanding of the hydrogeological conceptual model of this hydromineral system. To achieve this purpose, new hydrochemical data was collected, both from mineral spring waters, (Torre, Curveira, Ardias, Arcos Esquerda and Arcos Direita) and Barbeitos borehole. Eighty 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 1938-2012 period. Also, some historical data, from the end of XIX to the early XX centuries, was integrated. Moreover, some isotopical data was gathered and discussed (oxygen-18, deuterium and tritium). The hydromineral resource of Entre-os-Rios is controlled by lithology and tectonic conditions. Chemical analyses revealed that Entre-os-Rios mineral waters have a good chemical constancy throughout the last hundred years. These waters have a low temperature, a relatively low mineralization, clearly alkaline, sulphydric, sodium-bicarbonated, carbonated, highly fluorinated. These characteristics are definitely different from the normal groundwaters of the region. Entre-os-Rios mineral waters are very similar with those from S. Vicente and in several parameters quite different from Caldas da Saúde mineral waters. Isotopic data permitted to conclude that Entre-os-Rios 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 Entre-os-Rios region three aquifer systems coexist, a shallow unconfined granitic aquifer and an unconfined to semi-confined granitic aquifer, both with normal waters, and a confined granitic aquifer, deep seated, with mineral water flow.

Índice

1. Introdução geral	3
1.1. Enquadramento do tema e objectivos	3
2. Metodologias	9
3. Hidrogeologia: conceitos gerais	13
3.1. Origem e circulação da água subterrânea: o ciclo hidrológico	13
3.2. Formações geológicas: noções e tipos	15
3.3. Parâmetros hidrogeológicos	20
4. Hidrogeoquímica	29
4.1. Diagramas hidrogeoquímicos	33
4.2. Hidrogeoquímica isotópica: breves noções	35
4.3. Águas minerais	37
4.3.1. Tipos hidrogeoquímicos	38
4.3.2. Águas sulfúreas alcalinas	43
5. Caso de estudo: o recurso hidromineral de Entre-os-Rios	49
5.1. Trabalhos prévios	49
5.2. Resenha histórica das águas de Entre-os-Rios	50
5.3. Enquadramento geográfico, geomorfológico e geotectónico	56
5.4. Hidroclimatologia e recarga	65
5.5. Caracterização hidrogeoquímica	67
5.5.1. Nascentes clássicas	68
5.5.2. Furo Barbeitos	88
5.5.3. Nascentes clássicas versus furo Barbeitos	103
5.6. Águas de Entre-os-Rios <i>versus</i> outras águas sulfúreas	104
5.7. Águas minerais <i>versus</i> águas normais em Entre-os-Rios	112
5.8. Origem e idade das águas minerais de Entre-os-Rios	113
5.9. Modelo hidrogeológico conceptual	114
6. Conclusões	119
7. Referências bibliográficas	123

Índice de Figuras

Figura 1. Localização das estâncias termais de Portugal Continental (adaptado de Atlas do Ambiente, http://sniamb.apambiente.pt/atlas/). _____	4
Figura 2. O ciclo hidrológico (adaptado de Brassington, 2007). _____	13
Figura 3. Representação esquemática do cone de influência na bombagem de uma captação (adaptado de González de Vallejo & Ferrer, 2011). _____	16
Figura 4. Classificação dos aquíferos quanto à sua estrutura (adaptado de González de Vallejo & Ferrer, 2011). _____	17
Figura 5. Tipos de aquíferos consoante as condições hidráulicas e estruturais (adaptado de Cleary, 2007). _____	18
Figura 6. Representação esquemática de um aquífero costeiro (adaptado de Feitosa & Filho, 2000). _____	19
Figura 7. Representação esquemática de um rio: influente, em corte transversal (a), em planta (c); efluente, em corte (b), em planta (d), (adaptado de Feitosa & Filho, 2000). _____	20
Figura 8. Fases constituintes de um meio geológico (adaptado de Matos Fernandes, 2006). _____	21
Figura 9. Exemplificação do conceito de porosidade eficaz (adaptado de Feitosa & Filho, 2000). _____	21
Figura 10. Representação da Lei de Darcy (adaptado de Feitosa & Filho, 2000). _____	23
Figura 11. Permeabilidade em areias e cascalheiras e em rochas consolidadas (adaptado de IGM, 2001). _____	25
Figura 12. Exemplo de um diagrama de Piper com indicação das fácies hidrogeoquímicas (adaptado de Custodio & Llamas, 2001 e Fetter, 2001). _____	34
Figura 13. Exemplo de diagramas de Stiff (adaptado de Sanders, 1998). _____	34
Figura 14. Exemplo de um diagrama de Schoeller-Berkaloff. _____	35
Figura 15. Comparação entre a recta das águas meteóricas locais para a estação do Porto (RAML) e a recta das águas meteóricas mundiais (RAMM). _____	36
Figura 16. Distribuição e quimismo das águas minerais em Portugal Continental (adaptado de Atlas do Ambiente, http://sniamb.apambiente.pt/atlas/). _____	40
Figura 17. Quimismo das ocorrências termais nas principais unidades geotectónicas de Portugal (IGM, 1998). _____	42
Figura 18. Mapa e nome das 129 ocorrências de águas sulfúreas alcalinas no Maciço Antigo Português (adaptado de Calado, 2001). _____	44
Figura 19. Extracto do Diário do Governo nº 43, de 24 de Fevereiro, no qual é feita a referência da transmissão da licença de exploração das nascentes de água minero-medicinais de Entre-os-Rios de António Joaquim Teixeira Coelho Mello para o seu filho Luiz Maria Teixeira de Mello. _____	52
Figura 20. Placa afixada nas Termas de Entre-os-Rios atestando a qualidade química e bacteriológica destas águas em 1 de Agosto de 1906. _____	53
Figura 21. Carta das nascentes de Entre-os-Rios, Torre, Ardias, Casas Novas e Curveira, em exploração desde finais do século XIX (Ferreira da Silva, 1909). _____	54
Figura 22. Plantas das nascentes das Casas Novas (Ferreira da Silva, 1909). _____	54
Figura 23. Enquadramento topográfico da área das Termas de Entre-os-Rios (Teixeira, 2011). _____	56
Figura 24. Área de concessão (ABCD) e zona alargada do perímetro de protecção (EFGH) da Concessão Hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre), (Portaria nº 203/2003, de 7 de Março). Base topográfica das Folhas 135 (Castelo de Paiva), IGeoE (1999) e 124 (Marco de Canavezes), IGeoE (1997). _____	57
Figura 25. Esboço geomorfológico e modelo digital de terreno da região envolvente à Concessão Hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre), (LABCARGA, 2009). _____	58
Figura 26. Enquadramento geológico-estrutural da região envolvente à Concessão Hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre), (LABCARGA, 2009; adaptado e revisto de Medeiros et al., 1964, 1980 e Pereira et al., 1989). _____	60
Figura 27. Aspectos gerais das nascentes clássicas: a) caseta que alberga a Nascente da Torre; b) Nascente da Torre; c) Entrada da mina que dá acesso à Nascente da Curveira; d) tanque no qual aflui a água da Nascente da Curveira; e) Ribeira das Ardias, na qual brota a Nascente das Ardias; f) Nascente das Ardias; g) Entradas para as Nascentes dos Arcos Esquerda e Direita; h) interior da Nascente dos Arcos Direita. _____	62
Figura 28. Furo Barbeitos: a) perfil geológico esquemático (adaptado de A.Cavaco, 1990); b) e c) aspectos da caseta de protecção; d) interior da caseta e boca do furo. _____	63
Figura 29. Perfis geológicos da área de Entre-os-Rios com a localização da Mina (ou Nascente) da Curveira, Furo Barbeitos e Nascente das Ardias; sobre-elevação vertical: 3 vezes escala horizontal (Teixeira, 2011). _____	64

Figura 30. Balanço hidrológico sequencial mensal relativo à estação climatológica de Luzim (SH – Excedentes hídricos; DH – Défice hídrico; CS - Cedência de água pelo solo; R – Reposição de água no solo), (Teixeira, 2011).	66
Figura 31. Valores da temperatura da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 1/1/1979 e 22/9/2008.	69
Figura 32. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à temperatura (°C) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1979 e 22/9/2008.	70
Figura 33. Valores de pH da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.	70
Figura 34. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao pH para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.	71
Figura 35. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao Eh para as águas das nascentes da Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 21/10/1986 e 2/10/2007.	72
Figura 36. Valores de Eh da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 21/10/1986 e 2/10/2007.	72
Figura 37. Valores de condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 13/11/1985 e 9/3/2012.	73
Figura 38. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à condutividade eléctrica para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 13/11/1985 e 9/3/2012.	74
Figura 39. Valores de resíduo seco a 180°C (mg/L) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 13/11/1985 e 30/1/1990.	74
Figura 40. Valores de alcalinidade total (mg/L de CaCO_3) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1938 e 9/3/2012.	75
Figura 41. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à alcalinidade total (mg/L de CaCO_3) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.	76
Figura 42. Valores de sulfuração total (mg/L) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1/1/1979 e 1/10/1990.	76
Figura 43. Valores de sulfuração, expressa em decimiligramas de sulfureto de sódio, de diversas águas minerais portuguesas (adaptado de Ferreira da Silva, 1896, 1909).	77
Figura 44. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à sulfuração total (mg/L) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1979 e 1/10/1990.	78
Figura 45. Valores de dureza total (ppm de CaCO_3) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1/1/1979 e 18/10/2006.	79
Figura 46. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à dureza total (ppm de CaCO_3) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1979 e 18/10/2006.	79
Figura 47. Valores de sílica (mg/L) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.	80
Figura 48. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à sílica (mg/L) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1938 e 9/3/2012.	81
Figura 49. Valores de F, Cl, Br, HS, S_2O_3 , SO_4 , CO_3 , HCO_3 e H_2PO_4 para a água das 4 nascentes no período de 1/1/1938 a 9/3/2012.	82
Figura 50. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos aos principais aniões, HCO_3 , CO_3 , SO_4 , Cl e F, para a água das 4 nascentes no período de 1938 a 9/3/2012.	83
Figura 51. Valores de Li, Na, K, NH_4 , Mg, Ca, Ba, Fe e Mn para a água das 4 nascentes no período de 1/1/1938 a 9/3/2012.	85
Figura 52. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos aos principais catiões, Na, K, Ca, Mg, Li e NH_4 , para a água das 4 nascentes no período de 1/1/1938 a 9/3/2012.	86
Figura 53. Teores de alguns dos elementos vestigiários na água das 4 nascentes no ano de 1986 (NT, NC, NAE e NAD) e 2006 (NAE e NAD).	87

Figura 54. Diagrama de Piper com a tipologia das águas das nascentes clássicas de Entre-os-Rios. _____	88
Figura 55. Valores da temperatura da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	89
Figura 56. Valores de pH da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	89
Figura 57. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à temperatura (°C), pH, condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), resíduo seco (mg/L), alcalinidade total (mg/L) e sulfuração total (mg/L) para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	90
Figura 58. Valores de condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	91
Figura 59. Valores de resíduo seco a 180°C (mg/L) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	91
Figura 60. Valores de alcalinidade total (mg/L de CaCO_3) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	92
Figura 61. Valores de sulfuração total (mg/L) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	93
Figura 62. Valores de dureza total (ppm de CaCO_3) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	93
Figura 63. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à dureza total (ppm de CaCO_3), sílica (mg/L) e CO_2 total (mmol/L de CO_2) para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	94
Figura 64. Valores de sílica (mg/L) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	95
Figura 65. Valores de CO_2 total (mmol/L de CO_2) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	95
Figura 66. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos aos principais aniões, HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl, F, NO_3^- , H_3SiO_4^- e HS, para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	96
Figura 67. Valores de HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl, F, NO_3^- , H_3SiO_4^- e HS para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	97
Figura 68. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos aos principais catiões, Na, K, Ca, Mg, Li e NH_4^+ , para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	99
Figura 69. Valores de Li, Na, K, Mg, Ca e NH_4^+ para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012. _____	100
Figura 70. Concentrações medianas ($\mu\text{g/L}$) dos elementos vestigiários da água do furo AC2 no período de 1/3/2005 a 2/10/2012. _____	102
Figura 71. Diagrama de Piper com a tipologia da água do furo Barbeitos (AC2) de Entre-os-Rios. _____	103
Figura 72. Análise comparativa dos principais aniões nas águas de Entre-os-Rios e de S. Vicente. _____	106
Figura 73. Análise comparativa dos principais catiões nas águas de Entre-os-Rios e de S. Vicente. _____	107
Figura 74. Análise comparativa da temperatura (°C) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	107
Figura 75. Análise comparativa da condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	108
Figura 76. Análise comparativa do resíduo seco (mg/L) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	108
Figura 77. Análise comparativa da alcalinidade total (mg/L de CaCO_3) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	109
Figura 78. Análise comparativa da sulfuração total (mg/L) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	109
Figura 79. Análise comparativa da sílica (mg/L) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	110
Figura 80. Análise comparativa dos principais aniões nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	111
Figura 81. Análise comparativa dos principais catiões nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde. _____	111
Figura 82. Diagrama de Schoeller-Berkaloff com a tipologia das águas minerais de Entre-os-Rios e as águas normais da região. _____	112
Figura 83. Diagrama de $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ relativo às águas minerais e normais de Entre-os-Rios. _____	113
Figura 84. Modelo hidrogeológico conceptual da área de Entre-os-Rios (adaptado de Teixeira, 2011). _____	116

Índice de Quadros

Quadro 1. Água subterrânea e comportamento das formações geológicas (adaptado de González de Vallejo & Ferrer, 2011).	16
Quadro 2. Parâmetros hidrogeológicos e hidrodinâmicos (adaptado de Carvalho & Amador, 2001).	20
Quadro 3. Valores de porosidade efectiva (%) para diversos tipos de rocha (adaptado de Morris & Johnson, 1967, Hamill & Bell, 1986, in Singhal & Gupta, 2010).	22
Quadro 4. Valores representativos de condutividade hidráulica para diversos tipos de rocha (adaptado de Singhal & Gupta 2010).	24
Quadro 5. Síntese de algumas das principais propriedades organolépticas e físico-químicas das águas subterrâneas (compilado e adaptado de Domenico & Schwartz, 1998; Feitosa & Filho, 2000; Custodio & Llamas, 2001 e Mendes & Oliveira, 2004).	31
Quadro 6. Síntese das principais características organolépticas e físico-químicas das águas sulfúreas (compilado e adaptado de Machado, 1988; Calado, 2001; Lima, 2010).	45
Quadro 7. Parâmetros organolépticos e físico-químicos e componente maioritária (aniões e catiões) e vestigiária analisados nas nascentes clássicas e/ou no furo Barbeitos.	67
Quadro 8. Composição elementar da águas das nascentes da Torre, Casas Novas, Ardias e Curveira (adaptado de Ferreira da Silva, 1896, 1909).	68
Quadro 9. Valor mínimo, máximo e mediana relativo aos elementos vestigiários da água do furo AC2 no período de 1/3/2005 a 2/10/2012.	101
Quadro 10. Síntese dos principais parâmetros físico-químicos para as águas de Entre-os-Rios, S. Vicente e Caldas da Saúde.	106
Quadro 11. Dados isotópicos das águas minerais e normais de Entre-os-Rios e profundidade do reservatório de água mineral (compilado e adaptado de Calado, 2001).	113

Índice de Fórmulas

[1]. Cálculo da porosidade	21
[2]. Cálculo da porosidade efectiva	22
[3]. Cálculo do caudal	24
[4]. Cálculo da velocidade média do escoamento	24
[5]. Cálculo da velocidade efectiva	24
[6]. Cálculo da transmissividade	25

Introdução geral

1. Introdução geral

1.1. Enquadramento do tema e objectivos

O presente trabalho enquadra-se no âmbito da unidade curricular denominada “Dissertação/Estágio/Projecto” que faz parte 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 teve o seu desenvolvimento ao abrigo de um convénio de cooperação técnico-científica entre o LABCARGA – Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada do ISEP e a Fundação INATEL, no âmbito do desenvolvimento do “Apoio Técnico à Gestão dos Recursos Hídricos Subterrâneos, Recursos Hidrominerais e Recursos Geotérmicos da Fundação INATEL”. O estudo contou com o apoio inequívoco da direcção das Termas de Entre-os-Rios, em articulação com a sua Directora Técnica de Exploração, a Doutora Maria José Afonso. Além disso, a presente dissertação integra-se numa das linhas de investigação em recursos hidrominerais em desenvolvimento no LABCARGA|ISEP.

A Hidrogeologia é, porventura, um dos ramos das ciências geológicas que mais se desenvolveu nas últimas três décadas. Contudo, o interesse pelo estudo da água encontra-se já bem expresso nos trabalhos de, por exemplo, Leonardo da Vinci (ca. 1508-10), Bernard Palissy (1580), Pierre Perrault (1674), Henry Darcy (1856), Charles Theis (1935) e Cyrus Fisher Tolman (1937).

A pertinência de um trabalho dedicado ao universo das águas minerais, um domínio muito particular no seio das águas subterrâneas, advém da sua especificidade hidrogeoquímica e hidrodinâmica, bem como da sua importância sócio-económica. As águas minerais têm vindo a ser utilizadas, desde tempos remotos, para diversos fins, entre os quais, medicinais.

Portugal tem uma longa tradição no uso de águas minerais para fins medicinais (termalismo). As ruínas de balneários romanos existentes em Portugal são valiosos testemunhos históricos da importância que as águas minerais assumiram no passado e encontram-se nos mesmos sítios onde, ainda hoje, se encontram algumas estâncias termais importantes, a saber: Caldas de Chaves, Caldas do Gerês, Termas de S. Pedro do Sul (antigas Caldas de Lafões), Caldas das Taipas, Caldas de Vizela, Termas de S. Vicente, etc. (Torres et al., 1930-1935; Lepierre, 1930-31; Acciaiuoli, 1952/53), (Figura 1). Numerosos estudos científicos, quer estudos médico-hidrológicos, quer estudos de química analítica, foram publicados desde o século XVIII sobre as águas minerais em Portugal (Acciaiuoli, 1952/53). Henry Schoeller, investigador de renome na Hidrogeologia do século XX, referia que "*poucos países se interessaram tanto pelas águas termominerais como*

Portugal, como o testemunham as belas publicações que tenho na minha biblioteca" (Schoeller, 1982).

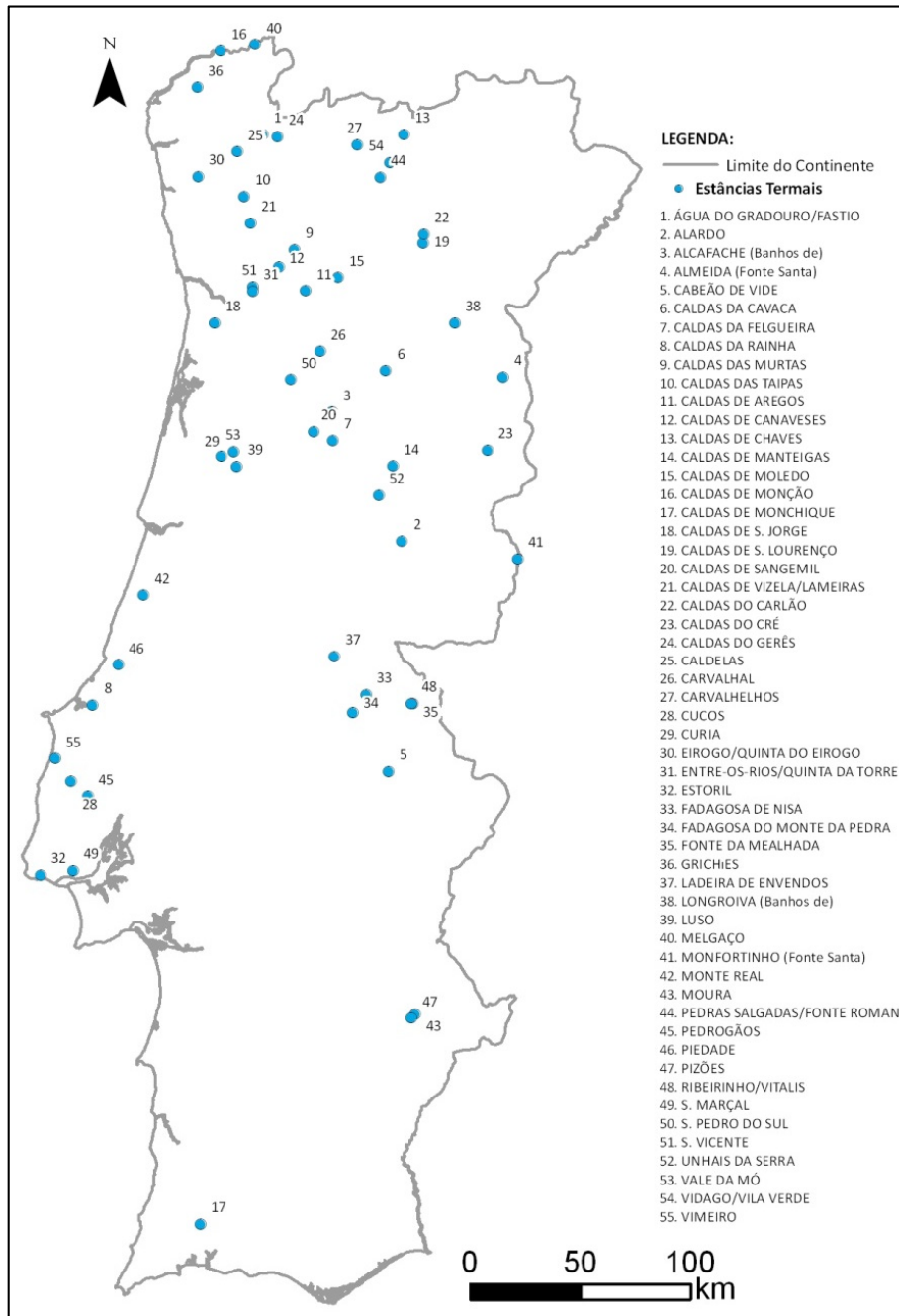


Figura 1. Localização das estâncias termais de Portugal Continental (adaptado de Atlas do Ambiente, <http://sniamb.apambiente.pt/atlas/>).

O termalismo em Portugal vive actualmente uma fase de crescimento, evolução e inovação que visam, não só aperfeiçoar as condições da utilização clássica do termalismo, mas também atrair novos públicos, redireccionando para uma vertente do “Bem-Estar Termal” (Marques, 2012). Além disso, são já muitas as estâncias termais que começam a deparar-se com a necessidade de uma

maior procura de água termal, dado que a proveniente das nascentes clássicas e das captações não é suficiente para fazer face ao crescimento do número de aquistas que utilizam as termas. A estas práticas está associado um desenvolvimento sócio-económico importante, uma vez que em algumas regiões esta é mesmo a principal fonte de desenvolvimento local/regional, contribuindo para aumentar a empregabilidade da região e fazer com que o comércio local/regional se desenvolva (Marques, 2012). Salienta-se o facto de que o carácter particular das águas minerais não é extensivo a todo o país, sendo que em Portugal continental a grande maioria das águas termominerais (com temperaturas de emergência entre os 20°C e os 76°C) se encontram localizadas na região Norte e Centro do País.

O objectivo deste trabalho é aferir a evolução hidrogeoquímica das águas sulfúreas das Termas de Entre-os-Rios.

Atendendo à exiguidade de trabalhos sobre as águas minerais naturais de Portugal continental, em geral, e sobre as Termas de Entre-os-Rios, em particular, justifica-se que este tema seja objecto de uma abordagem mais profunda. Recorrendo, nomeadamente, a técnicas de hidrogeoquímica convencional, e isotópica, pretende-se no presente trabalho obter elementos que contribuam para a melhor definição do modelo hidrogeológico conceptual do sistema hidromineral de Entre-os-Rios.

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 desde finais do século XIX e inícios do século XX até ao presente.

Metodologias

2. Metodologias

O trabalho consistiu, numa primeira fase, numa exaustiva recolha bibliográfica respeitante à geomorfologia, geotectónica, hidroclimatologia, hidrogeologia, hidroquímica, etc.

Foi realizada uma compilação, uniformização e tratamento dos dados físico-químicos analisados no período entre 1938 e 2012, num total de 80 análises completas, pertencentes ao arquivo das Termas de Entre-os-Rios, bem como de diversos dados históricos, nomeadamente de finais do século XIX e inícios do século XX.

Os resultados apresentados na descrição do caso de estudo correspondem às nascentes clássicas de Entre-os-Rios, Torre, Curveira, Ardias, Arcos esquerda e Arcos direita, e ao furo de captação Barbeitos.

Os dados analíticos relativos às nascentes clássicas perfazem 36 análises e dizem respeito aos seguintes anos:

- 1896 e 1909 (Ferreira da Silva, 1896, 1909): Torre, Curveira, Ardias e Casas Novas (actuais Arcos esquerda e Arcos direita)
- 1938 (Pereira Salgado, in Machado, 1987): Torre
- 1979 (Instituto de Hidrologia de Lisboa, in Machado, 1985, 1987): Torre, Curveira, Arcos esquerda e Arcos direita
- 1985 e 1986 (Machado, 1985, 1987, 1988): Torre, Curveira, Arcos esquerda e Arcos direita
- 1990 (A. Cavaco, 1990): Torre
- 2005, 2006 e 2007 (LNEC, 2008): Curveira, Arcos esquerda e Arcos direita
- 2008 (Teixeira, 2011): Curveira, Arcos esquerda e Arcos direita
- 2012 (dados inéditos): Curveira e Arcos esquerda

Relativamente ao furo Barbeitos, recorreu-se a 48 análises disponíveis correspondentes aos anos de 1990 (A. Cavaco, 1990), 1991 (Machado, 1991), 1996-1998 e 2005-2012, pertencendo os dados destes dois últimos períodos ao arquivo do INATEL de Entre-os-Rios.

Todos os dados foram compilados e tratados em Microsoft®Excel 2010 e a sua análise estatística foi feita, quer recorrendo a este *software*, quer com recurso ao programa hidrogeoinformático AquaChem® 5.1 da Schlumberger Water Services, cuja licença está salvaguardada pelo LABCARGA|ISEP.

O programa AquaChem® aplicado à modelação química de águas subterrâneas é especialmente desenvolvido para quem trabalha com dados sobre recursos hídricos. As suas ferramentas de análise abrangem uma vasta gama de funções e cálculos utilizados para a análise, interpretação e comparação de dados sobre a qualidade da água. As suas poderosas capacidades analíticas são complementadas por uma selecção abrangente de técnicas de representação gráfica para representar as características hidrogeoquímicas e da qualidade da água. Este programa utiliza valores de medição comuns (catiões e aniões) para cada amostra, com a finalidade de calcular valores geoquímicos adicionais, incluindo o tipo de água, a soma de aniões e de catiões, equilíbrio iónico, TDS, dureza, alcalinidade, relações iónicas comuns, entre outras. As funcionalidades para análise de dados incluem, entre outras: comparação de amostras, matriz de correlação, amostras de qualidade da água, amostras misturadas. O AquaChem® inclui, ainda, uma lista abrangente de funcionalidades estatísticas, optimizadas para funcionar com o conjunto de dados de qualidade da água. Uma das características mais poderosas deste programa é a sua capacidade para gerir, criar e apresentar graficamente, de forma eficaz, uma grande diversidade de dados sobre a qualidade da água. Inclui uma selecção diversificada constituída por mais de 23 representações gráficas, incluindo os seguintes diagramas: de Piper, de Schoeller-Berkaloff, de Stiff, de extremos e quartis (“caixa de bigodes”), séries temporais, histograma. Este programa proporciona uma forma única de interagir com os gráficos e permite uma rápida identificação dos pontos nas representações gráficas.

Numa última fase, desenvolveu-se ainda, uma comparação entre as águas de Entre-os-Rios e outras águas sulfúreas e procedeu-se ao refinamento do modelo hidrogeológico conceptual deste sistema hidromineral.

Hidrogeologia: conceitos gerais

3. Hidrogeologia: conceitos gerais

3.1. Origem e circulação da água subterrânea: o ciclo hidrológico

De acordo com Mook (2000), grande parte da hidrosfera é constituída por água oriunda da desgaseificação do manto da Terra, por via de erupções vulcânicas, com uma produção estimada de $1\text{Km}^3/\text{ano}$. No entanto, pelo menos uma parte da água tem origem extraterrestre, uma vez que a Terra está sujeita a colisões com outros astros do sistema solar como, por exemplo, os cometas.

Uma vez na hidrosfera a água poderá assumir a forma sólida, líquida e gasosa, sendo que a existência destes três estados implica a existência de um sistema capaz de a movimentar nos seus diferentes estados físicos (e.g., Fetter, 2001; Younger, 2007). O sistema pelo qual a natureza faz a água circular do oceano para a atmosfera e desta para os continentes, de onde retorna, superficial e subterraneamente ao oceano denomina-se por ciclo hidrológico ou ciclo da água (e.g., Feitosa & Filho, 2000; Custodio & Llamas, 2001; Press et al., 2004).

Uma vez no subsolo, a água é controlada pela gravidade e pela densidade da cobertura vegetal. Por outro lado, na atmosfera e superfícies líquidas esta é dominada pelos elementos e fatores do clima tais como temperatura do ar, ventos, humidade relativa do ar e insolação (Feitosa & Filho, 2000). De um modo geral, os componentes principais do ciclo hidrológico são (Figura 2): a precipitação, a evapotranspiração, o degelo, a condensação, a percolação, o escoamento superficial e a infiltração (Marsalek et al., 2008).

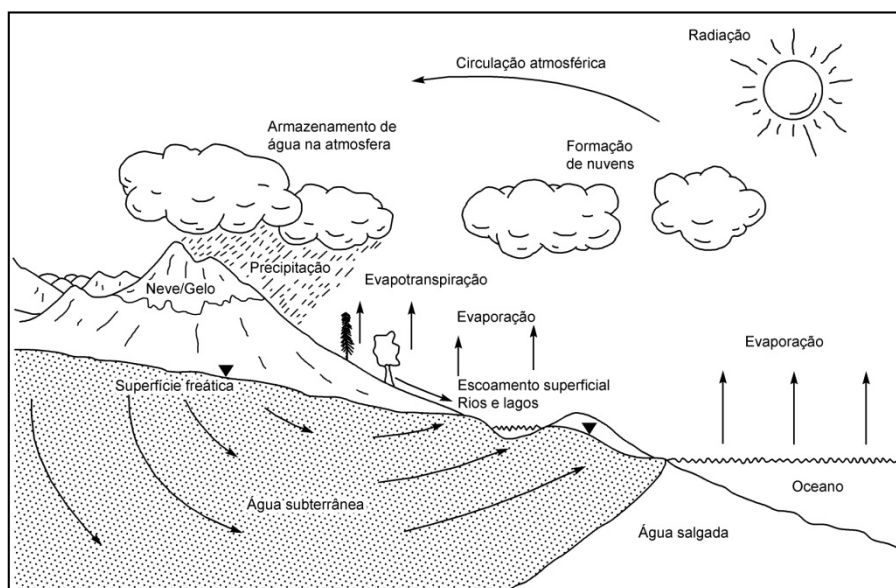


Figura 2. O ciclo hidrológico (adaptado de Brassington, 2007).

De uma forma geral, o ciclo hidrológico pode ser descrito da seguinte forma (e.g., Feitosa & Filho, 2000; Weight, 2000; Fetter, 2001):

A evapotranspiração consiste na passagem das moléculas de água do estado líquido ao gasoso, em forma de vapor de água. O vapor de água obtido por evaporação resulta da radiação solar e, aproximadamente, 5/6 da água evaporada tem origem nos oceanos. O vapor de água resultante da transpiração ocorre devido à perda de água pelas plantas. A água resultante da evapotranspiração atinge um determinado nível da atmosfera, condensando e formando as nuvens. Desta forma, formam-se gotículas de água, no estado líquido, que precipitam quando sujeitas a determinadas condições. Quando 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 ¾ da água precipitada atinge os oceanos. As águas infiltradas podem ter três circuitos distintos: 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 (i.e. descarga de um rio perene que se encontra no período de estiagem).

Embora normalmente toda a água que se encontra abaixo da superfície da Terra seja designada por água subterrânea, Feitosa & Filho (2000) defendem que, na hidrogeologia essa terminologia só se aplica a água que circula na zona saturada. Grosso modo, somente uma pequena parte das se infiltram no subsolo dando origem às designadas águas subterrâneas (Carvalho & Amador, 2001).

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

- Água juvenil ou primitiva: resulta da desgasificação 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).

Entre os diversos tipos de águas subterrâneas salientam-se as designadas “águas minerais”, uma vez que “... estão contidas em aquíferos naturalmente protegidos de agentes poluidores e que, por

esta razão, podem ser consumidas sem tratamento.” (Carvalho, 2006). Ao longo dos tempos, estas águas têm criado controvérsias entre vários autores quanto à sua origem (Scholler, 1962; Hem, 1970; Franko et al., 1975; Apello & Postma, 2005; Nordstrom & Munoz, 1994; Calado, 2001). Voltar-se-á a esta questão mais adiante, quando se desenvolver a temática das águas minerais.

3.2. Formações geológicas: noções e tipos

Existe uma ampla gama de formações geológicas com capacidades diferenciadas para armazenar e transmitir a água. Em Hidrogeologia, é normal dividir as formações geológicas em quatro grupos (e.g., Custodio & Llamas, 2001; Fetter, 2001; Cleary, 2007; González de Vallejo & Ferrer, 2011): aquíferos, aquíferos, aquíferos, aquíferos (Quadro 1).

Os aquíferos são qualquer formação geológica subterrânea, permeável, capaz de armazenar água e que permite a circulação desta pelos seus poros, fissuras e fracturas, de modo que o Homem possa aproveitá-la em quantidade economicamente viável para satisfazer as suas próprias necessidades.

Por seu turno, os aquíferos são formações geológicas capazes de armazenar grandes quantidades de água, mas transmitem-na muito lentamente, pois são formações semi-permeáveis e a sua capacidade de drenagem é média a baixa não permitindo a realização de captações de água. No entanto, estas formações permitem recargas verticais de outros aquíferos que se localizem supra- ou subjacentes.

Relativamente aos aquíferos, definem-se como formações geológicas que contêm água no seu seio até à saturação, mas não a transmitem. Uma vez que a água praticamente não circula, não é possível a sua captação.

Por último, os aquíferos são formações geológicas incapazes de armazenar e transmitir água.

Modernamente é frequente a substituição dos conceitos de aquífero, de aquífero e mesmo de aquífero, entretanto caídos em desuso na literatura técnica, pela designação de camada confinante (Fetter, 2001).

Quadro 1. Água subterrânea e comportamento das formações geológicas (adaptado de González de Vallejo & Ferrer, 2011).

Tipos	Capacidade de armazenamento	Capacidade de drenagem	Capacidade de transmissão	Exemplos de litologias
Aquíferos	Alta	Alta	Alta	Cascalhos, areias, calcários
Aquitardos	Alta	Média a baixa	Baixa	Siltos, areias siltosas e argilosas
Aquiocludos	Alta	Muito baixa	Nula	Argilas
Aquíferos	Nula	Nula	Nula	Granitos, gnaisses, mármore

Quando se procede à extracção de água numa captação, poço ou furo, o nível de água baixa na mesma e no aquífero circundante. Apesar disso, a maior descida do nível da água acontece na captação e diminui gradualmente à medida que aumenta a distância até a sua influência ser nula. Este raio de influência formado em torno do poço constitui um cone de depressão ou de influência, designado por superfície piezométrica “dinâmica”. Desta forma, definem-se dois níveis da água, o dinâmico que é referente à superfície piezométrica e o estático que corresponde ao existente antes da extracção (Figura 3).

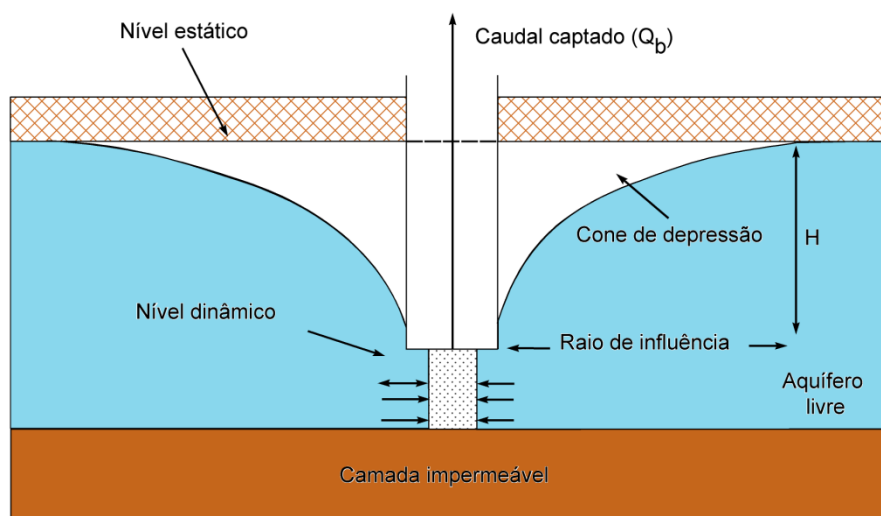


Figura 3. Representação esquemática do cone de influência na bombagem de uma captação (adaptado de González de Vallejo & Ferrer, 2011).

A conceptualização dos aquíferos é uma tarefa básica em qualquer trabalho de investigação hidrogeológica e, deste modo, estabeleceu-se uma classificação dos aquíferos atendendo à sua estrutura, às condições hidráulicas subterrâneas e geológico-estruturais e à sua localização geográfica (Carvalho & Amador, 2001).

Do ponto de vista da estrutura os aquíferos podem ser classificados em aquíferos porosos, fissurados/fracturados e cárlicos, conforme representado na Figura 4.

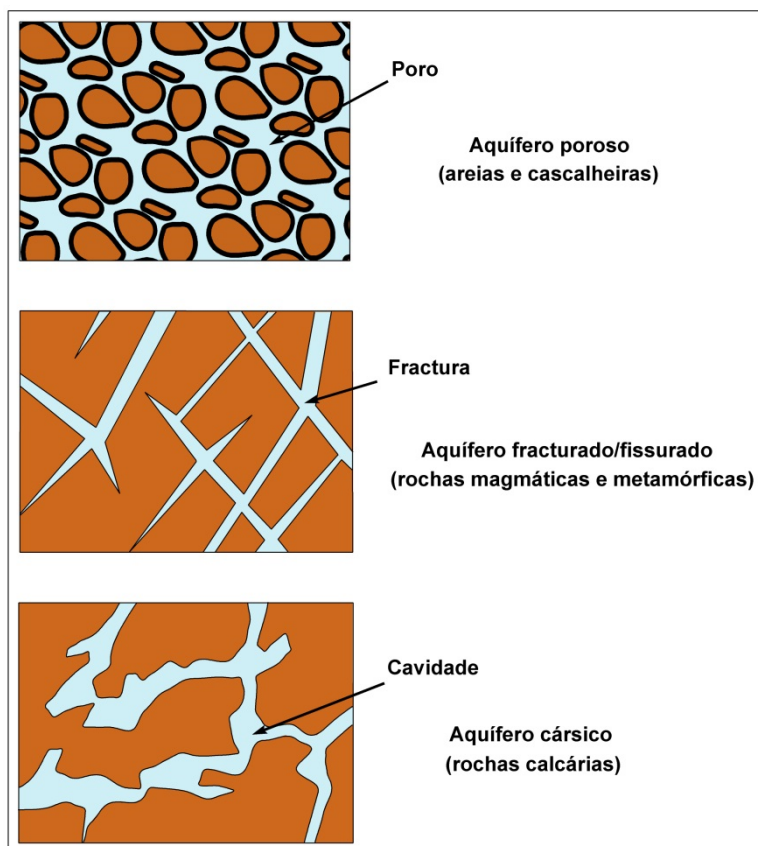


Figura 4. Classificação dos aquíferos quanto à sua estrutura (adaptado de González de Vallejo & Ferrer, 2011).

Os aquíferos porosos estão associados a meios geológicos com grande permeabilidade intergranular, como é o caso das areias e cascalheiras dos depósitos aluvionares, o que permite à água armazenar-se e circular por entre os grãos. No entanto, na presença de material granular siltoso ou argiloso as características do meio diminuirão.

Os aquíferos fissurados surgem em maciços rochosos que apresentem discontinuidades geológicas (fissuras, fracturas, diaclases e falhas), tais como os granitos, gnaisses, xistos, quartzitos e outras rochas cristalinas.

Os aquíferos cárlicos são reconhecidos pela sua heterogeneidade, devido aos processos de dissolução gerados em rochas carbonatadas (calcários e dolomias), que por ação da água formam cavidades por onde a mesma circula. Este fenómeno designa-se por carsificação (Carvalho & Amador, 2001; González de Vallejo & Ferrer, 2011).

De acordo com as condições hidráulicas, os aquíferos podem ser sistematizados em (e.g., Fetter, 2001; Cleary, 2007): aquíferos livres (não-confinados ou freáticos), aquíferos confinados (ou cativos) e aquíferos semi-confinados (Figura 5).

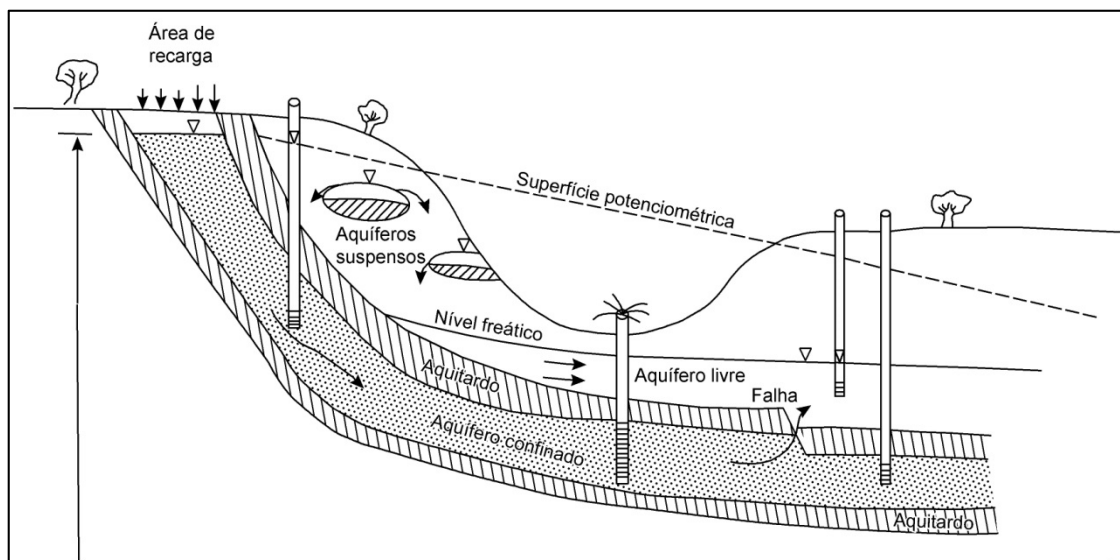


Figura 5. Tipos de aquíferos consoante as condições hidráulicas e estruturais (adaptado de Cleary, 2007).

Nos aquíferos livres, o nível da água encontra-se no seio da formação permeável. Possuem uma grande capacidade de armazenamento, sendo a água libertada por drenagem gravítica. O raio de influência é, geralmente, pouco extenso. O aquífero suspenso, é um caso particular dos aquíferos livres, pois este retém as águas de infiltração, sempre que a impermeabilização acontece entre a área saturada e a superfície do solo. Por vezes o nível freático intersesta a superfície do terreno, sendo por isso de carácter temporário (Feitosa & Filho, 2000).

Os aquíferos confinados estão limitados superior e inferiormente por materiais impermeáveis a semi-permeáveis. Nestes, o nível da água encontra-se acima do topo do aquífero, estando sob pressão dos materiais superiores. A água é libertada quando diminui a pressão no aquífero. Na Natureza não existem, no entanto, aquíferos cativos puros, uma vez que não existem materiais absolutamente impermeáveis. São aquíferos com baixa capacidade de armazenamento de água e nos quais o raio de influência é mais extenso que nos aquíferos livres.

Os aquíferos semi-confinados estão rodeados 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. Perante uma bombagem os raios de influência têm valores intermédios entre os livres e os cativos.

Tendo em vista a localização geográfica, os aquíferos podem ainda ser classificados em costeiros, se mantiverem uma ligação hidráulica com o mar, e interiores ou continentais, se essa ligação for

realizada aos rios e lagos (Carvalho & Amador, 2001). No caso dos aquíferos costeiros, a água do aquífero está em contacto com a água do mar, conforme se observa na Figura 6.

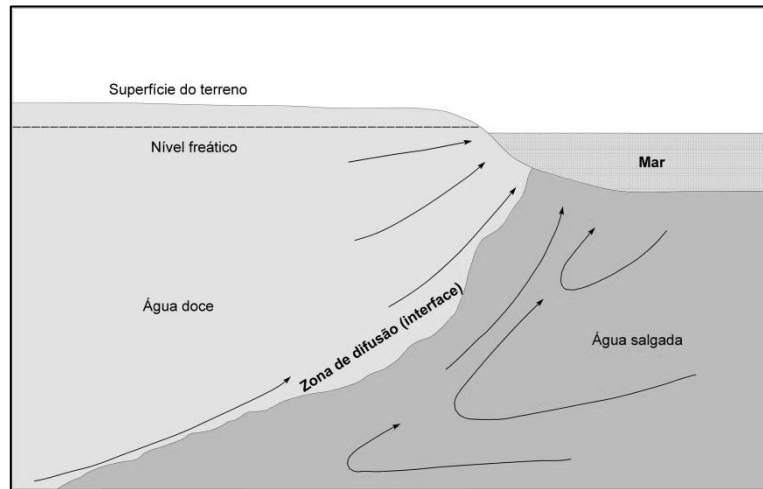


Figura 6. Representação esquemática de um aquífero costeiro (adaptado de Feitosa & Filho, 2000).

A água salgada tem maior densidade e, por isso, forma uma cunha que penetra na parte inferior da região de água doce. A pressão exercida pela água doce e contínuo escoamento para o mar, mantém a posição da cunha salina em equilíbrio. Contudo, quando se procede a uma bombagem do aquífero, a pressão da água doce reduz, diminuindo a sua descarga para o mar. Consequentemente, a cunha salina avança, podendo até invadir todo o aquífero (Feitosa & Filho, 2000).

Relativamente aos aquíferos interiores ou continentais, pode afirmar-se que estes podem alimentar um rio ou serem alimentados por este. Assim, os rios denominam-se por rio efluente e rio influente, respetivamente, conforme ilustrado na Figura 7.

Um aquífero pode alimentar um rio através de descargas de base dos rios, escoamentos em fontes e drenagem agrícola. Um aquífero pode receber água do aquífero se existir uma camada mais permeável que a formação geológica a uma determinada distância abaixo do rio, uma camada impermeável a certa distância abaixo do rio ou uma fina camada de sedimentos, com baixa condutividade hidráulica (Feitosa & Filho, 2000).

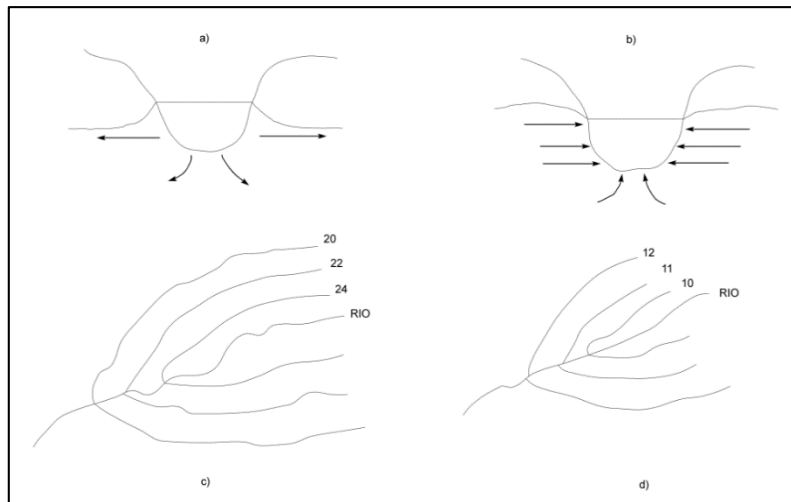


Figura 7. Representação esquemática de um rio: influente, em corte transversal (a), em planta (c); efluente, em corte (b), em planta (d), (adaptado de Feitosa & Filho, 2000).

3.3. Parâmetros hidrogeológicos

Existem várias leis, expressões matemáticas e hidráulicas que tentam explicar o comportamento hidrodinâmico dos aquíferos. De acordo com diversos autores (e.g., Carrillo, 1978; Feitosa & Filho, 2000; Weight, 2000; Carvalho & Amador, 2001; Fetter, 2001; Cleary, 2007) os parâmetros hidrogeológicos e hidrodinâmicos dos aquíferos são os que se encontram resumidos no Quadro 2. Seguidamente far-se-á uma abordagem sucinta de cada um deles.

Quadro 2. Parâmetros hidrogeológicos e hidrodinâmicos (adaptado de Carvalho & Amador, 2001).

Tipo	Designação
Função capacitiva	Porosidade eficaz (η_e) Coeficiente de armazenamento (S) Coeficiente de armazenamento específico (Ss)
Função transmissiva	Permeabilidade (K) Transmissividade (T)
Piezometria e gradiente	Nível piezométrico (H) Carga hidráulica (h) Gradiente hidráulico (i)
Caudal e velocidade	Caudal (Q) Velocidade efetiva de circulação (V_e)

A função capacitiva diz respeito ao controlo do volume de água de um aquífero e pode ser avaliada através da porosidade eficaz (η_e).

Os materiais geológicos são constituídos essencialmente pela fase sólida (grãos, V_s), líquida (água contida nos vazios, V_w) e gasosa (ar contido nos vazios, V_a), (Figura 8).

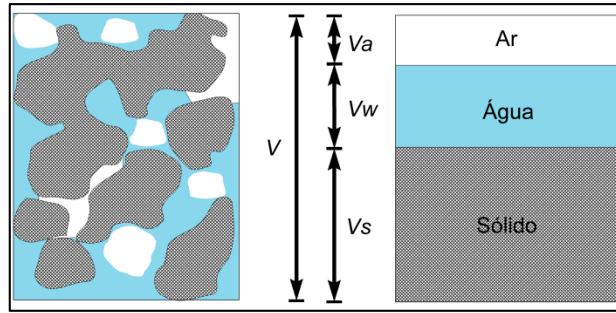


Figura 8. Fases constituintes de um meio geológico (adaptado de Matos Fernandes, 2006).

Nas formações detríticas os vazios compreendem os poros, enquanto que nas fissuradas ou cársticas devem-se a fissuras, diaclases, fracturas ou cavidades. Quando a porosidade, η , de uma formação geológica depende somente da sua textura relaciona-se o volume de espaços vazios e o volume total da rocha [1]:

$$\eta = \frac{\text{Volume dos poros}}{\text{Volume total}} \quad [1]$$

Se a porosidade depender das características do fluido que se move no interior da formação geológica designa-se por porosidade eficaz, útil ou efectiva (η_e). Esta é definida através da razão entre o volume de água libertada de uma amostra de rocha porosa, inicialmente saturada e o volume total da amostra. O conceito está exemplificado na Figura 9 e a fórmula de cálculo na expressão [2].

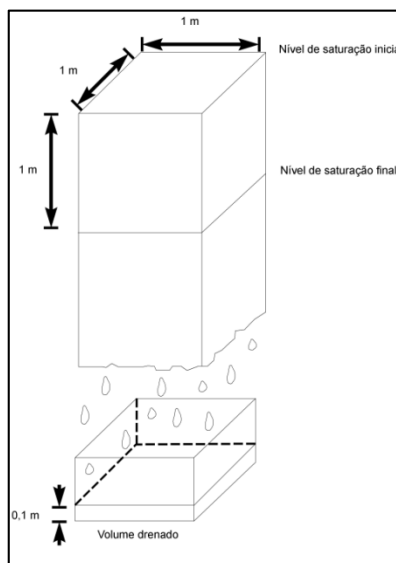


Figura 9. Exemplificação do conceito de porosidade eficaz (adaptado de Feitosa & Filho, 2000).

$$\eta e = \frac{\text{Volume de água drenada por gravidade (Vd)}}{\text{Volume total (Vt)}} \quad [2]$$

A porosidade eficaz é, tal como a porosidade, adimensional, no entanto, pode ser expressa em percentagem. No Quadro 3 apresentam-se intervalos de valores da porosidade efectiva para diversos tipos de rochas. Embora uma determinada rocha possa ter elevado grau de porosidade não significa que toda a água seja libertada, pois existe sempre uma determinada quantidade de água que fica retida, a qual se designa por retenção específica (ηr). A porosidade corresponde ao somatório destas duas grandezas (Meinzer, 1923 in Fetter, 2001).

Quadro 3. Valores de porosidade efectiva (%) para diversos tipos de rocha (adaptado de Morris & Johnson, 1967, Hamill & Bell, 1986, in Singhal & Gupta, 2010).

Tipos de Rocha	ηe (%)
Areia	10 - 30
Argila	1 - 5
Arenito	5 - 25
Calcário	0,5 - 10
Xisto argiloso	0,5 - 5
Basalto	2 - 10
Rocha Cristalina	0- 3
Rocha Cristalina fraturada	2- 5
Rocha Cristalina alterada	10 -20

Enquanto que a porosidade é um parâmetro avaliado, normalmente, em laboratório, o coeficiente de armazenamento (S) é analisado no terreno, através de ensaios de caudal, e permite avaliar a capacidade de libertação de água em cada formação geológica. Este é definido como o volume de água extraído ou armazenado, por unidade de área superficial do aquífero, por unidade de variação na componente da carga normal àquela superfície (Kruseman & de Ridder, 1990; Fetter 2001).

No caso dos aquíferos livres a água é libertada, quase na totalidade, por drenagem gravítica, logo o seu valor coincide com a porosidade eficaz, podendo oscilar entre 0,01 e 0,4. Nos aquíferos confinados ou semi-confinados uma descida do nível piezométrico implica uma variação de pressões no meio físico, traduzindo uma libertação elástica da água (Brassington, 2007). A água bombeada nestes sistemas depende de fatores como: a densidade do fluido, a aceleração da gravidade, a compactação do terreno e a compressibilidade da água. Quando se trata destas formações este parâmetro passa a designar-se por coeficiente de armazenamento específico (Ss) e varia entre 0,01/m (argilas plásticas) e 1×10^{-7} /m (rochas cristalinas).

Este parâmetro é importante no trabalho de campo uma vez que o estado de confinamento das formações influencia a libertação de água, logo é mais fácil detetar a presença de diferentes tipos de aquíferos (Carvalho & Amador, 2001).

Outra função dos aquíferos é a função transmissiva, que diz respeito à facilidade com que as formações geológicas são atravessadas pela água e é, geralmente, traduzida pela permeabilidade ou condutividade hidráulica (K) e a transmissividade (T).

A permeabilidade é um parâmetro que permite aferir a capacidade do aquífero na transmissão de água (e.g., Fetter 2001, Brassington, 2007, Singhal & Gupta, 2010). Este parâmetro pode ainda subdividir-se em permeabilidade efetiva ou condutividade hidráulica e permeabilidade intrínseca. A permeabilidade efetiva é simbolizada pelo coeficiente de permeabilidade K e, depende das características texturais do meio físico (porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas) e do fluido (viscosidade e massa específica). A permeabilidade intrínseca está associada, exclusivamente, às características internas do meio (porosidade, granulometria e disposição estrutural).

Grosso modo, a permeabilidade define-se como a capacidade de uma formação geológica permitir o escoamento da água entre os vazios. Esta pode ser determinada pela Lei de Darcy (Figura 10), no caso de escoamentos laminares, que afirma que o caudal, Q , que atravessa um meio permeável é proporcional à área de passagem do meio, normal ao fluxo, e ao gradiente do nível piezométrico entre a entrada e a saída do fluxo [3]:

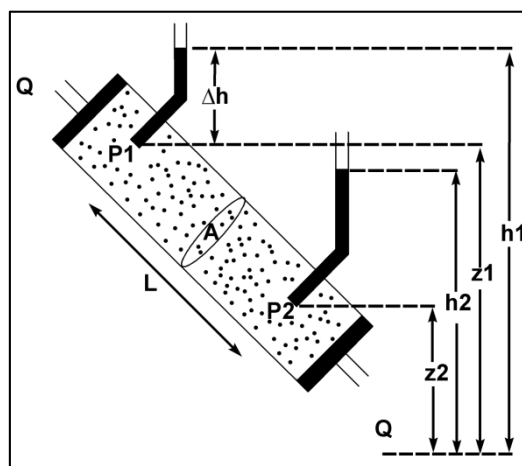


Figura 10. Representação da Lei de Darcy (adaptado de Feitosa & Filho, 2000).

$$Q = K \times A \times \frac{(h_1 - h_2)}{L} = K \times A \times i \quad [3]$$

Onde:

Q - caudal (L³/T)

K - condutividade hidráulica (L/T)

A - área da secção transversal do cilindro (L²)

h₁ – carga hidráulica no piezómetro 1 (L)

h₂ – carga hidráulica no piezómetro 2 (L)

L – distância entre os piezómetros (L)

z₁ – cota do piezómetro 1 (L)

z₂ - cota do piezómetro 2 (L)

i – gradiente hidráulico

Dado que a velocidade média do escoamento é a razão entre o caudal e a área da secção, a equação [3] pode ser simplificada de acordo com a expressão [4]:

$$v = K \times i \quad [4]$$

No entanto, a velocidade tomada na Lei de Darcy não corresponde à velocidade real no terreno, uma vez que o volume efetivo de material disponível para a circulação é menor que o volume total que decorre na dita experiência de Darcy, uma vez que foi considerada toda a secção (S) e o comprimento total da amostra (L). Assim, a velocidade efectiva, *Ve*, é a razão entre o produto do coeficiente de permeabilidade pelo gradiente hidráulico e a porosidade efectiva (*η_e*), expressão [5]. No Quadro 4 apresentam-se valores de permeabilidade para algumas rochas.

$$Ve = \frac{K \times i}{\eta_e} \quad [5]$$

Quadro 4. Valores representativos de condutividade hidráulica para diversos tipos de rocha (adaptado de Singhal & Gupta 2010).

<i>K</i> (m/s)	1	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻²	1x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁸	1x10 ⁻⁹	1x10 ⁻¹⁰	1x10 ⁻¹¹	1x10 ⁻¹²	1x10 ⁻¹³
<i>K</i> (m/d)	9x10 ⁴	9x10 ³	9x10 ²	9x10	9	9x10 ⁻¹	9x10 ⁻²	9x10 ⁻³	9x10 ⁻⁴	9x10 ⁻⁵	9x10 ⁻⁶	9x10 ⁻⁷	9x10 ⁻⁸	9x10 ⁻⁹
Valores relativos	Muito elevada			Elevada		Moderada			Baixa			Muito baixa		
TIPOS DE ROCHA														
Cascalho	←→													
Areia	←→													
Areia siltosa	←→													
Xisto argiloso não-fracturado	←→											←→		
Xisto argiloso fracturado	←→											←→		
Arenito	←→											←→		
Arenito fracturado	←→											←→		
Calcário	←→											←→		
Calcário carsificado	←→											←→		
Basalto não-fracturado	←→											←→		
Basalto fracturado e vesicular	←→											←→		
Rocha cristalina alterada e fracturada	←→											←→		
Rocha cristalina não-fracturada	←→											←→		

Uma formação porosa pode ser muito permeável se os seus poros forem grandes e bem interconectados, tal como sucede nas areias limpas, ou quase impermeável se, apesar de ter muitos poros, eles forem pequenos e se encontrarem semi-fechados, como nas argilas. A Figura 11 representa o conceito de permeabilidade em areias e cascalheiras e em rochas consolidadas.

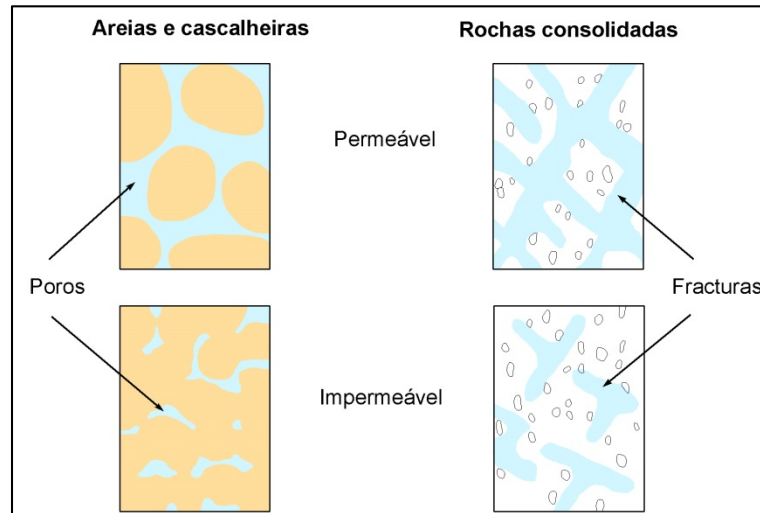


Figura 11. Permeabilidade em areias e cascalheiras e em rochas consolidadas (adaptado de IGM, 2001).

Para avaliar a quantidade de água transmitida horizontalmente por toda a espessura saturada do aquífero definiu-se o conceito de transmissividade, T . É o parâmetro mais utilizado na avaliação dos recursos hídricos subterrâneos uma vez que condiciona o fluxo de água de uma dada captação. Este relaciona a condutividade hidráulica (K) e a espessura saturada do aquífero (e), expressão [6]. Deste modo, aplica-se particularmente a aquíferos confinados, uma vez que nos aquíferos livres a espessura pode ser alterada devido à recarga ou descarga.

$$T = K \times e \quad [6]$$

Onde:

T – transmissividade (L^2/T)

K – condutividade hidráulica (L/T)

e – espessura do aquífero (L)

Hidrogeoquímica

4. Hidrogeoquímica

O conhecimento das características organolépticas e físico-químicas, bem como de outras propriedades da água subterrânea, permite avaliar a sua adequabilidade para o consumo humano, a irrigação e outros fins. Estas características ajudam, igualmente, a compreender os diversos sistemas aquíferos, nomeadamente a sua tipologia geológica, a relação entre os diferentes sistemas, os mecanismos de recarga/descarga, bem como a interacção entre as águas superficiais e subterrâneas.

No Quadro 5 encontram-se sintetizadas e descritas alguns dos principais parâmetros organolépticos e físico-químicos das águas subterrâneas “normais”, para o qual contribuíram os trabalhos de, nomeadamente, Domenico & Schwartz (1998), Feitosa & Filho (2000), Custodio & Llamas (2001) e Mendes & Oliveira (2004).

Quadro 5. Síntese de algumas das principais propriedades organolépticas e físico-químicas das águas subterrâneas (compilado e adaptado de Domenico & Schwartz, 1998; Feitosa & Filho, 2000; Custodio & Llamas, 2001 e Mendes & Oliveira, 2004).

PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS																																															
Cor (mg/L Pt-Co)	Turvação ou Turbidez (UNT)	Aroma ou Cheiro (por diluições sucessivas, com uma água inodora, a 12° e 25°C)	Sabor ou Gosto (diluição da água com água destilada e experimenta-se até que nenhum sabor seja perceptível; expressa-se o resultado em número de maior diluição que ainda confere sabor)																																												
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 geralmente incolor.	É devida à presença em suspensão de materiais diversos, tais como, argila, areia, matéria orgânica, etc; a água subterrânea é geralmente límpida, excepto em casos particulares após chuvas intensas. A turvação transmite à água um aspecto nebuloso.	Conjunto das sensações recebidas pelo órgão olfativo, ao detectar substâncias voláteis presentes na água, que podem ser, por exemplo, de origem biológica, de actividades industriais ou minerais presentes na água (e.g., sulfureto de hidrogénio). No estado puro é inodora.	Trata-se de uma propriedade organoléptica seletiva, no caso das águas para consumo humano, e depende do tipo de sais e outros sólidos dissolvidos. Os componentes químicos responsáveis pela alteração do sabor da água encontram-se sintetizados no quadro seguinte (adaptado de Feitosa & Filho, 2000).																																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Componentes químicos</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 químicos	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 químicos	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																																														
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS																																															
Temperatura (°C)	pH (Escala Sorensen)	Sólidos Dissolvidos Totais, SDT (mg/L)	Alcalinidade Total (mg/L)	Dureza total (mg/L)	Condutividade eléctrica (µS/cm)																																										
As principais fontes de calor são a radiação solar e o gradiente geotérmico, embora esta também possa resultar das reacções 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). As águas subterrâneas, com excepção de algumas águas minerais, têm normalmente valores mais ou menos constantes entre 12°C e 15°C. A classificação das águas de acordo com o critério de Schöeller (1962) apresenta-se no quadro seguinte.	É uma medida do número de iões H ⁺ , correspondendo ao logaritmo decimal negativo da actividade hidrogeniónica. A escala varia entre 0 a 14, sendo as soluções ácidas definidas por valores abaixo de 7 e as soluções básicas ou alcalinas por valores acima de 7. O pH da água é influenciado pela sua origem e pela natureza geológica dos terrenos atravessados.	Corresponde ao peso total das substâncias dissolvidas na água, incluindo matéria orgânica, minerais e outras substâncias inorgânicas, voláteis 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 resíduo seco (RS) e pode ser calculado a partir da seguinte expressão: SDT = RS + 0,5 HCO ₃ ⁻	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.	Reflecte a presença na água de, nomeadamente, metais alcalino-terrosos (compostos de cálcio e magnésio). Deste modo, a natureza das formações geológicas influencia a dureza da água. Em regiões calcárias 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).	Representa a capacidade de uma água para conduzir a corrente eléctrica, estando directamente associada ao conteúdo de sais dissolvidos sob a forma iónica. Permite avaliar o grau de mineralização de uma água, devido à relação entre o teor em sais minerais dissolvidos, e a resistência que ela oferece à passagem da corrente eléctrica. A classificação da mineralização e da qualidade das águas com base na condutividade eléctrica encontra-se sintetizada no quadro seguinte (adaptado de Mendes & Oliveira, 2004).																																										
<table border="1"> <tr> <td>águas hipertermais ou termais</td> <td>T > Tm + 4 °C</td> </tr> <tr> <td>águas ortotermais ou normais</td> <td>T = Tm a Tm + 4 °C</td> </tr> <tr> <td>águas hipotermais ou frias</td> <td>T < Tm</td> </tr> </table> <p>Nota: T representa a temperatura da água e Tm a temperatura média anual do ar na região</p>	águas hipertermais ou termais	T > Tm + 4 °C	águas ortotermais ou normais	T = Tm a Tm + 4 °C	águas hipotermais ou frias	T < Tm				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Dureza total (mg/L de CaCO₃)</th> <th>Tipo de água</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>< 70</td> <td>Muito branda</td> </tr> <tr> <td>70-135</td> <td>Branda</td> </tr> <tr> <td>135-200</td> <td>Dureza média</td> </tr> <tr> <td>200-350</td> <td>Dura</td> </tr> <tr> <td>> 350</td> <td>Muito dura</td> </tr> </tbody> </table>	Dureza total (mg/L de CaCO ₃)	Tipo de água	< 70	Muito branda	70-135	Branda	135-200	Dureza média	200-350	Dura	> 350	Muito dura	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Condutividade eléctrica (µS/cm)</th> <th>Mineralização</th> <th>Qualidade da água</th> </tr> </thead> <tbody> <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 acentuada</td> <td>Excelente</td> </tr> <tr> <td>400-600</td> <td>Média</td> <td>Boa</td> </tr> <tr> <td>600-1000</td> <td>Importante</td> <td>Utilizável</td> </tr> <tr> <td>1000-1500</td> <td>Muito importante</td> <td>Difícilmente utilizável</td> </tr> <tr> <td>>1500</td> <td>Excessiva</td> <td>Não utilizável na rega</td> </tr> </tbody> </table>	Condutividade eléctrica (µS/cm)	Mineralização	Qualidade da água	< 100	Muito fraca	Excelente	100-200	Fraca	Excelente	200-400	Pouco acentuada	Excelente	400-600	Média	Boa	600-1000	Importante	Utilizável	1000-1500	Muito importante	Difícilmente utilizável	>1500	Excessiva	Não utilizável na rega
águas hipertermais ou termais	T > Tm + 4 °C																																														
águas ortotermais ou normais	T = Tm a Tm + 4 °C																																														
águas hipotermais ou frias	T < Tm																																														
Dureza total (mg/L de CaCO ₃)	Tipo de água																																														
< 70	Muito branda																																														
70-135	Branda																																														
135-200	Dureza média																																														
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 acentuada	Excelente																																													
400-600	Média	Boa																																													
600-1000	Importante	Utilizável																																													
1000-1500	Muito importante	Difícilmente utilizável																																													
>1500	Excessiva	Não utilizável na rega																																													
Silica (H ₂ SiO ₄) (mg/L)	Carbono Orgânico Total (mg/L)	Alumínio (Al ³⁺) (mg/L)	Amónio (NH ₄ ⁺) (mg/L)	Ferro (Fe ²⁺) (mg/L)																																											
Meteorização dos silicatos (feldspatos e micas) e das rochas que contém sílica solúvel. O pH tem um papel importante na sua precipitação e o CO ₂ na sua solubilização.	Dá indicação das substâncias orgânicas presentes na água, expressas em carbono. Nas águas subterrâneas corresponde ao somatório do CO ₂ livre e o combinado. O CO ₂ combinado pode estar repartido pelas espécies químicas HCO ₃ ⁻ e CO ₃ ²⁻ .	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 valores de alumínio diminutos. A concentração mediana do alumínio nas águas naturais é cerca de 0,01 mg/L.	Redução dos nitratos; degradação da matéria orgânica; intercâmbio iónico.	Meteorização dos silicatos ferromagnesianos, nomeadamente biotite, sulfuretos e óxidos de ferro. A sua estabilidade depende do potencial redox; solubiliza e precipita com facilidade. As águas naturais contêm teores diminutos de ferro pelo que a sua presença deve-se, na maioria dos casos, a lixiviações do solo ou à poluição industrial.																																											
Cálcio (Ca ²⁺) (mg/L)	Magnésio (Mg ²⁺) (mg/L)	Fosfato (PO ₄ ³⁻) (mg/L)	Potássio (K ⁺) (mg/L)	Bicarbonato (HCO ₃ ⁻) e Carbonato (CO ₃ ²⁻) (mg/L)																																											
Meteorização dos silicatos, nomeadamente das plagioclases. Dissolução de rochas carbonatadas. Concentração da água da chuva. Intercâmbio iónico. Principal responsável pela dureza da água.	Meteorização dos silicatos ferromagnesianos, nomeadamente anfíbolos e micas. Dissolução de rochas carbonatadas. Mistura com água do mar. Intercâmbio iónico. Responsável pela dureza da água.	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.	Meteorização dos silicatos, nomeadamente dos feldspatos potássicos. Dissolução de evaporitos potássicos. Tende a ser fixado irreversivelmente pelos minerais de argila, pelo que o seu teor nas águas subterrâneas é normalmente baixo.	O bicarbonato resulta da dissolução do CO ₂ atmosférico ou do solo, da hidrólise dos silicatos e da dissolução dos calcários. O carbonato é função do pH e do conteúdo de CO ₂ . Em águas naturais doces, a quantidade do ião carbonato é muito baixa que a do bicarbonato. O carbonato só excede o bicarbonato para pH igual ou superior a 10.																																											
Nitrito (NO ₂ ⁻) (mg/L)	Nitrato (NO ₃ ⁻) (mg/L)	Cloreto (Cl ⁻) (mg/L)	Sulfato (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	Fluoreto (F ⁻) (mg/L)	Sódio (Na ⁺) (mg/L)																																										
Produto da oxidação do amónio ou da redução dos nitratos. Na água, em condições oxidantes normais, a conversão dos nitritos é quase imediata. Qualquer acumulação reflecte a existência de processos inibitórios da formação dos nitratos.	Produto da oxidação azoto atmosférico, por processos de nitrificação e decomposição da matéria orgânica. É muito móvel e pode ser oriundo das camadas superficiais do solo.	Resulta da concentração no solo da água da chuva, bem como da mistura com 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).	Resulta 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).	Alteração de minerais, tais como a fluorite e a apatite.	Meteorização dos silicatos, nomeadamente dos feldspatos. Mistura com a água do mar. Concentração da água da chuva. Intercâmbio iónico.																																										

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

4.1. Diagramas hidrogeoquímicos

A representação das análises químicas advém da necessidade de tratamento de numerosas análises, sobretudo quando se pretende compará-las. Por vezes a própria representação pode denunciar eventuais peculiaridades desconhecidas.

Assim, com o objectivo de sintetizar toda a informação e averiguar variações temporais, espaciais e realçar a relação entre os iões de uma ou mais amostras de água recorre-se a diagramas hidrogeoquímicos, entre os quais se destacam os seguintes: triangulares, tais como o de Piper, poligonais, como o de Stiff, semi-logarítmicos, como é o caso do de Schoeller-Berkaloff, colunares, radiais, circulares, de Wilcox, entre outros.

Apresenta-se de seguida uma breve descrição de três dos principais tipos de diagramas, tendo-nos apoiado para tal nos trabalhos de Sanders (1998), Custodio & Llamas (2001) e Fetter (2001).

Os diagramas triangulares são representados através de triângulos equiláteros para representar três elementos, ou seja, um elemento em cada vértice. Cada um dos vértices representa 100% do componente considerado 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 HCO_3 , o CO_3 , o SO_4 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.

No domínio dos diagramas triangulares, destaca-se o Diagrama de Piper, no qual as concentrações dos aniões e dos catiões são representadas em dois triângulos separados. Existe ainda um campo central romboidal, onde se podem projectar os pontos obtidos nos dois triângulos (Figura 12). Este diagrama é importante pois permite: projectar 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 classificar a fácies hidrogeoquímica de uma água (e.g., cloretada sódica, bicarbonatada cálcica).

Dentro dos diagramas poligonais, o Diagrama de Stiff é um dos mais utilizados. Este é formado por quatro retas paralelas, igualmente espaçadas, e cortadas centralmente por uma recta vertical. Do lado esquerdo dispõem-se os catiões (Na , K , Ca , Mg e Fe) e do lado direito os aniões (Cl , HCO_3 , SO_4 e o CO_3 , expressos em % meq/L ou em meq/L. A união das extremidades permite delimitar um polígono característico da água analisada (Figura 13). Esta representação facilita a visualização da fácies hidrogeoquímica das águas, permite comparar rapidamente diferentes amostras e são ideais para representar as análises hidrogeoquímicas em mapas.

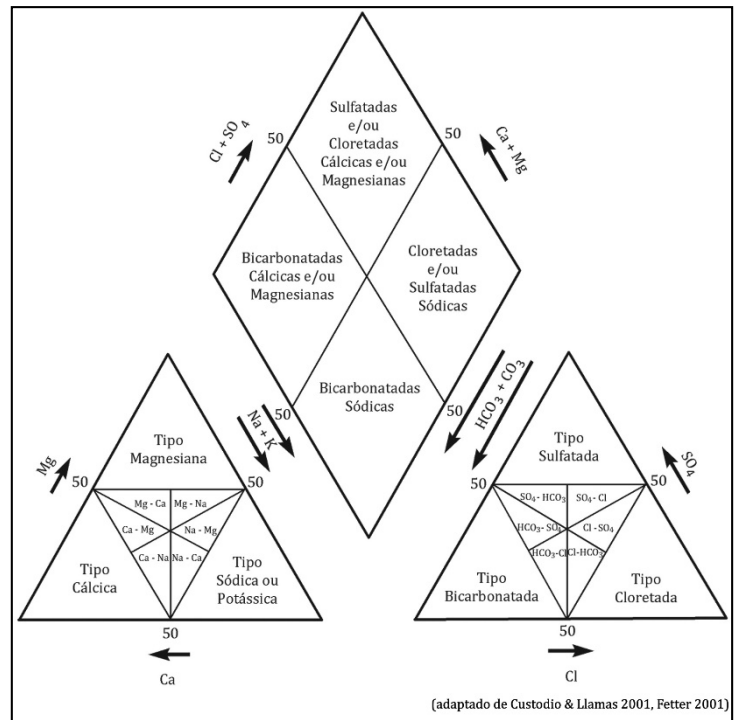


Figura 12. Exemplo de um diagrama de Piper com indicação das fácies hidrogeoquímicas (adaptado de Custodio & Llamas, 2001 e Fetter, 2001).

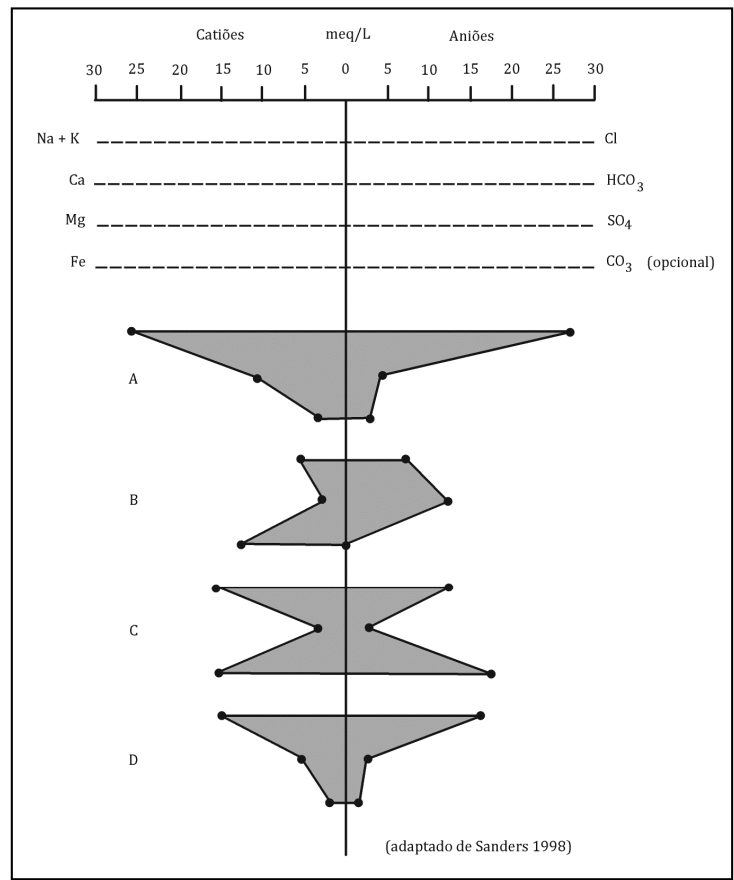


Figura 13. Exemplo de diagramas de Stiff (adaptado de Sanders, 1998).

No que diz respeito aos diagramas semi-logarítmicos, o Diagrama de Schoeller-Berkaloff é um dos mais emblemáticos. Neste diagrama, as concentrações dos diversos aniões e catiões são representadas, em meq/L, em papel semi-logarítmico (Figura 14). Este modo de representação é bastante flexível uma vez que permitir aumentar e reduzir o número de elementos representados, de acordo com os objectivos da análise.

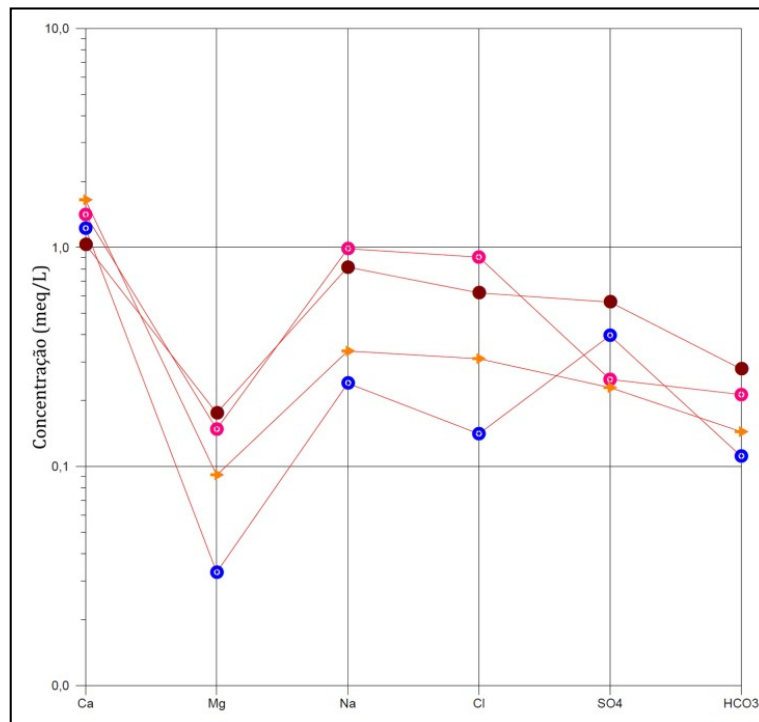


Figura 14. Exemplo de um diagrama de Schoeller-Berkaloff.

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 eléctrica e a taxa de adsorção de sódio.

4.2. Hidrogeoquímica isotópica: breves noções

A composição dos isótopos naturais na precipitação, nomeadamente os isótopos estáveis de oxigénio, oxigénio-18 (^{18}O), e hidrogénio, deutério (^2H), e o isótopo radioactivo de hidrogénio, trítio (^3H), é de extrema importância, não só nas investigações climatológicas, mas também nos estudos relacionados com os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Desta forma, a possibilidade de determinar a origem da água subterrânea a partir dos valores de ^{18}O , implica o

conhecimento deste isótopo na precipitação. Além disso, o ^{18}O permite estimar a altitude das áreas de recarga das águas subterrâneas. Por outro lado, a relação entre o ^{18}O e o ^2H permite avaliar se a água subterrânea resulta ou não da infiltração directa da precipitação. Por seu turno, 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).

De acordo com Carreira et al. (2005), os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ e de $\delta^2\text{H}$ para a estação do Porto (Serra do Pilar), para o período 1988-2004, correspondem a -4.54 ‰ e -26.9 ‰, respectivamente.

A recta das águas meteóricas locais para a estação do Porto (RAML) apresenta uma boa concordância com a recta das águas meteóricas mundiais (RAMM), definida por Craig (1961) e conhecida como GMWL (*Global Meteoric Water Line*), tal como se pode ver na Figura 15.

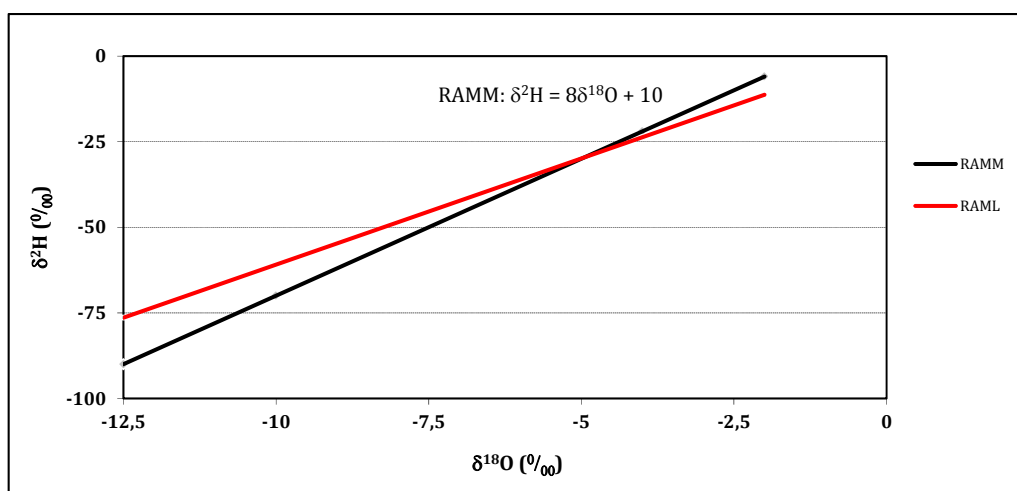


Figura 15. Comparação entre a recta das águas meteóricas locais para a estação do Porto (RAML) e a recta das águas meteóricas mundiais (RAMM).

4.3. Águas minerais

O conceito de “água mineral” encontra-se difundido por todo o mundo, não sendo, contudo, universal a sua definição. As várias definições assentam, fundamentalmente, em dois critérios: um estritamente geológico e hidrogeoquímico e outro que enfatiza uma utilidade, o utilitarista (Carvalho, 2006).

Do ponto de vista geológico o conceito de água mineral deve empregar-se quando alguns dos seus componentes forem superiores ao considerado normal para as águas subterrâneas, por exemplo: mineralização total > 1000 mg/L, total de 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).

Na óptica do especialista em águas subterrâneas, as águas minerais são aquelas que, por qualquer especificidade físico-química, se distinguem das águas “normais” de uma dada região (e.g., Moret, 1946; Schoeller, 1982; Albu et al., 1997; LaMoreaux, 2001). São em geral, mas não necessariamente, águas de circulação profunda e/ou de circuito hidrogeológico longo. As características distintivas mais frequentes são a mineralização e/ou a temperatura elevadas, podendo ainda ser marcantes outras características específicas, tais como o pH, a sulfuração, a sílica, o CO₂, etc., (Carvalho, 2006; Carvalho et al., 2007).

Sendo a temperatura um dos critérios de diferenciação das águas minerais, ao nível das Ciências da Terra toda a água cuja temperatura de emergência exceda os 20°C designa-se por “termal”, de acordo com a convenção adoptada no “Atlas dos Recursos Geotérmicos da Europa” (CEC, 1988). No entanto, muitos investigadores preferem indexar a temperatura da água à temperatura média anual do ar da região da ocorrência, considerando termal quando a ultrapassa. Assim, para White (1957) são consideradas termais as águas que excedem em 5°C ou mais a temperatura média do ar. Por outro lado, para Schoeller (1962) aquelas que excedem em mais de 4°C. Nos casos em que uma água seja, simultaneamente, termal e mineral designa-se por “termomineral”, e “acrototermal” se for “termal” mas com um total de substâncias dissolvidas insignificante (Calado, 1995, 2001).

Quando o critério é o utilitarista, uma água mineral pode designar-se como (Carvalho, 2006): “medicinal”, com fins terapêuticos, ou “industrial”, se serve como matéria-prima para extracção de substâncias úteis contidas na água (sais, gases, etc.). Contudo, uma água mineral também é aceite como tal se possuir, simplesmente, grande qualidade para ser consumida como bebida, pelos seus efeitos benéficos para a saúde humana.

É, sobretudo, com base neste valor de uso que a maior parte dos países fixa a definição de água mineral para efeitos jurídico-administrativos.

Anteriormente a 1990, o conceito de água mineral estava estreitamente ligado a água minero-medicinal (Calado, 1995, 2001; Carvalho, 2002). Assim, em Portugal, na primeira lei sobre águas minerais (Decreto de 1892, publicado no Diário do Governo nº 225, de 5 de Outubro), o termo “água mineral” era sinónimo de “água minero-medicinal”, isto é, a água deveria ter propriedades terapêuticas. Por essa razão, estas só eram ministradas em balneários, embora também pudessem ser vendidas engarrafadas (em farmácias), ou ser objecto de extracção de sais, também estes para uso medicinal. Este critério foi mantido no Decreto nº 5787-F, de 10 de Maio de 1919 e, posteriormente, no Decreto-lei nº 15401, 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.

O conceito de recurso hidromineral, que se confunde frequentemente com o de água mineral aparece descrito na legislação Portuguesa (DGGM, 1990; 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. De acordo com este diploma, 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. Ainda segundo o mesmo decreto, as águas minero-industriais são águas naturais subterrâneas que permitem a extracção económica de substâncias nelas contidas.

Por seu turno, no Artigo 2º do Decreto-Lei nº 156/98, de 6 de Junho (DGGM, 1998), uma água mineral natural passa a ser entendida 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).

4.3.1. Tipos hidrogeoquímicos

As águas minerais possuem características de mineralização que as distinguem das outras águas subterrâneas. A formação deste tipo de águas, durante o processo de interação água-rocha, depende de factores tais como o tempo de residência da água no subsolo e do gradiente geotérmico (Calado, 1995, 2001).

Para Franko et al. (1975), determinados componentes presentes na água apenas são explicáveis admitindo uma origem a grandes profundidades, sendo, por isso, de origem juvenil. Scholler (1962), Hem (1970), Franko et al. (1975), Appelo & Postma (2005), Nordstrom & Munoz (1994), afirmam 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.

A classificação genética de Ivanov (1979) considera 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. Assim, existem três situações que permitem, fundamentalmente, explicar a mineralização da água (e.g., Ivanov, 1979; Fernández-Rubio, 2005):

- i) Vulcanismo activo recente: ocorrem águas muito quentes mineralizadas por influência de gases vulcânicos e termometamórficos. As águas minerais destes ambientes caracterizam-se pela presença de gases, tais como CO₂+H₂S ou CO₂+N₂;
- ii) Processos magmáticos ou termometamórficos profundos: neles é gerado 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;
- iii) Ausência de magmatismo e de processos termometamórficos: a mineralização da água resulta, principalmente, da dissolução dos minerais que formam a rocha e de reacções bioquímicas. Nestes casos, os gases dominantes são os mesmo da atmosfera, ou os devidos às reacções bioquímicas (e, eventualmente, termoquímicas), tais como CH₄, H₂S, CO₂ e N₂.

Estes autores assumem pontos de vista diferentes no que respeita ao quimismo das águas minerais. No entanto, existem diferenças entre este tipo de águas, bem visíveis, o que levou à sua distinção em tipos hidrogeoquímicos. A classificação dos aquíferos onde ocorrem águas minerais tende a seguir a classificação das águas neles contidas (Herculano de Carvalho et al., 1961; Curto Simões, 1993; Calado, 1995).

Calado (1995) propôs para Portugal Continental nove tipos hidrogeoquímicos bem definidos, advogando que esta classificação teve como principais objectivos facilitar a identificação directa do essencial da composição química de cada água e, ao mesmo tempo, dar uma imagem de conjunto da relação entre essas características e as condições geológicas regionais. Desta forma, os nove tipos propostos foram os seguintes (Figura 16):

- Sulfúrea sódica;
- Gasocarbónica;
- Bicarbonatada sódica;
- Bicarbonatada cálcica e/ou magnesiana;
- Cloretada sódica;
- Cloretada sódica em ambiente metalífero;
- Sulfatada cálcica em ambiente evaporítico;
- Sulfatada cálcica em ambiente metalífero;
- Oxidrilada.

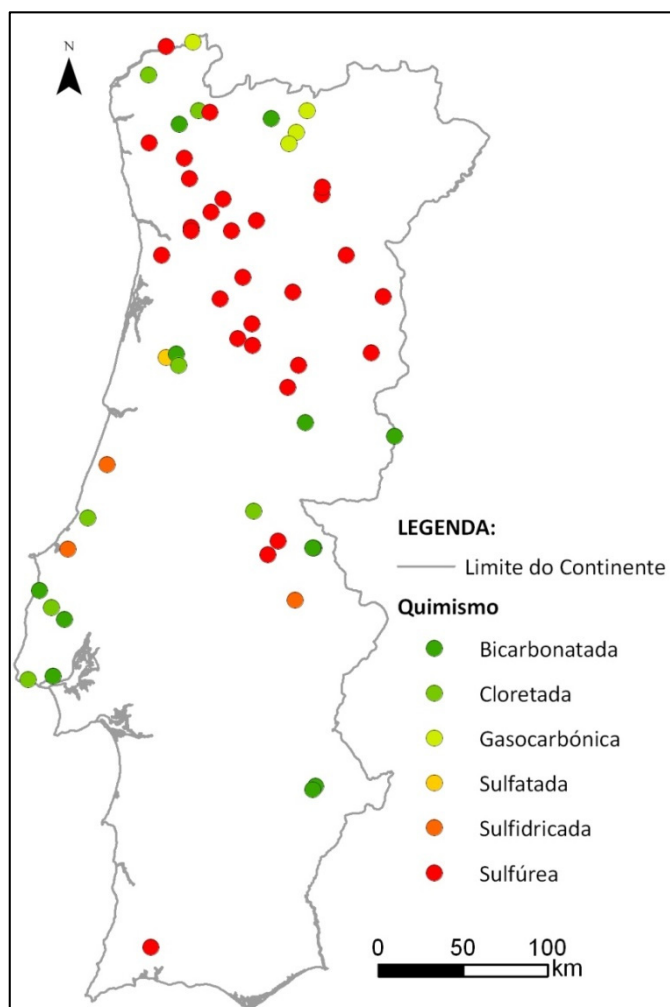


Figura 16. Distribuição e quimismo das águas minerais em Portugal Continental (adaptado de Atlas do Ambiente, <http://sniamb.apambiente.pt/atlas/>).

Apresenta-se seguidamente, de forma sucinta, cada um destes tipos, desenvolvendo-se posteriormente em tópico próprio o caso das águas sulfúreas, face aos objectivos desta dissertação.

As águas *sulfúreas sódicas*, preferencialmente designadas por *sulfúreas alcalinas* (Calado, 1995, 2001), distinguem-se não só 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 doutras águas com cheiro idêntico.

Por seu turno, as águas *gasocarbónicas* destacam-se pelo facto de possuírem concentrações de CO₂ livre que excedem 500 mg/L, para além de outras características, nomeadamente: pH ligeiramente ácido, (entre 6 e 7); são águas frias, com excepção das Caldas de Chaves (75°C); mineralização total muito elevada (> 1 g/L); são águas bicarbonatadas sódicas, com excepção de Melgaço (bicarbonatada cálcica); teores de flúor superiores a 1 mg/L, excepto as águas de Melgaço.

As águas catalogadas como *Bicarbonatada*, *Cloretada* e *Sulfatada* são águas onde o ião bicarbonato, o ião cloreto e o ião sulfato, representam mais de 50% do total dos meq/L, do grupo aniónico de que fazem parte, respectivamente. No caso da classificação *Sódica*, *Cálcica* e *Magnésiana*, o significado é o mesmo, mas para o grupo catiónico.

Os outros dois tipos que tem na designação *ambiente metalífero* foram criados para realçar águas com grandes concentrações de elementos metálicos como o cobre, o chumbo e o zinco. As águas sulfatadas são extremamente ácidas.

As águas sulfatadas cálcicas em ambiente evaporítico remetem-nos, como o próprio nome sugere, a sistemas aquíferos associados a formações diapíricas (sal-gema e gesso), tais como são exemplos as águas de Monte Real e da Curia.

O tipo *Oxidrilada* refere-se, exclusivamente, à água mineral de Cabeço de Vide (Alto Alentejo), devido às suas características excepcionais (e.g., Marques et al., 2004, 2008). Esta possui um pH de cerca de 11,5 e, devido ao seu cheiro característico, é conhecida tradicionalmente como água sulfúrea alcalina, no entanto, não apresenta teores de carbono combinado. Os aniões predominantes são o oxidrilo (OH⁻) e o cloreto e o catião é o sódio, embora em quantidades menores que as sulfúreas alcalinas. Tal como essas águas não tem elevados teores de flúor.

Calado (1995, 2001) refere ainda que existe um grupo químico designado por *Sulfidricada*, que corresponde a uma sobrecarga de algumas águas Cloretadas sódicas e Sulfatadas cálcicas de zonas sedimentares e metassedimentares. Embora possuam o mesmo cheiro a gás sulfídrico que as sulfúreas sódicas, distinguem-se destas por outras características físico-químicas.

A localização de alguns destes tipos hidrogeoquímicos, no que diz respeito às águas termais ($T > 20^{\circ}\text{C}$), nas grandes unidades geotectónicas de Portugal pode sintetizar-se da seguinte forma (IGM, 1998; Figura 17):

- *Maciço Hespérico* ou *Maciço Antigo*: dominado por águas bicarbonatadas e cloretadas, sendo a maioria das quais águas sulfúreas, que apresentam geralmente valores de $\text{pH} > 8$. As principais nascentes minerais do Maciço Antigo localizam-se 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);
- *Orla Meso-Cenozóica Ocidental*: águas essencialmente cloretadas e bicarbonatadas sódicas, podendo também ocorrer águas sulfatadas cálcicas. O pH encontra-se próximo da neutralidade;
- *Orla Meso-Cenozóica Meridional*: compreende águas bicarbonatadas, sódicas ou cálcicas.

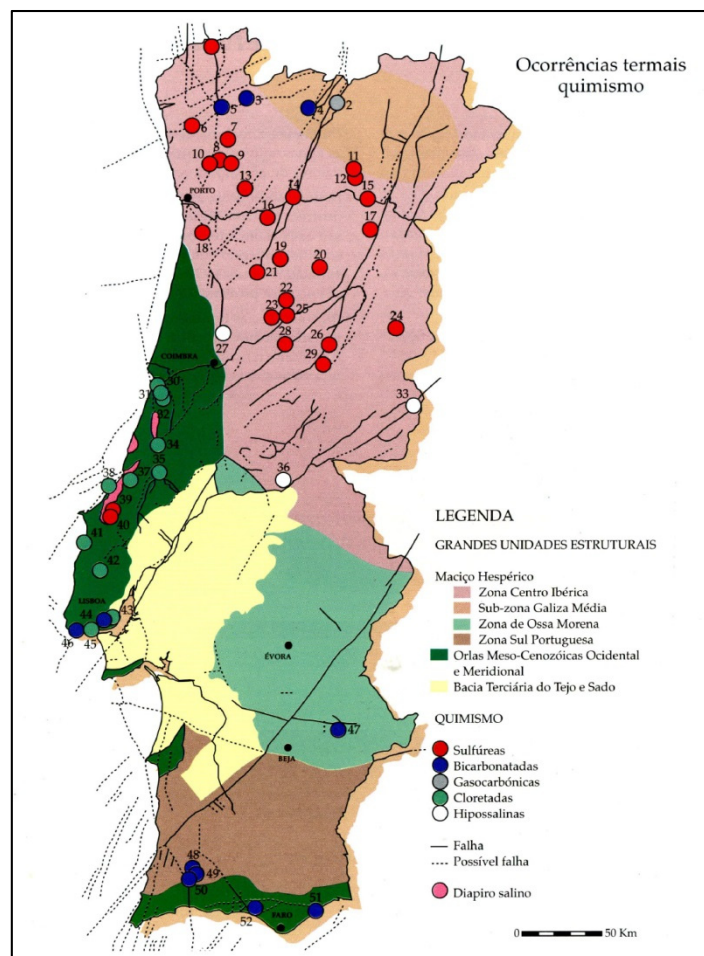


Figura 17. Quimismo das ocorrências termais nas principais unidades geotectónicas de Portugal (IGM, 1998).

4.3.2. Águas sulfúreas alcalinas

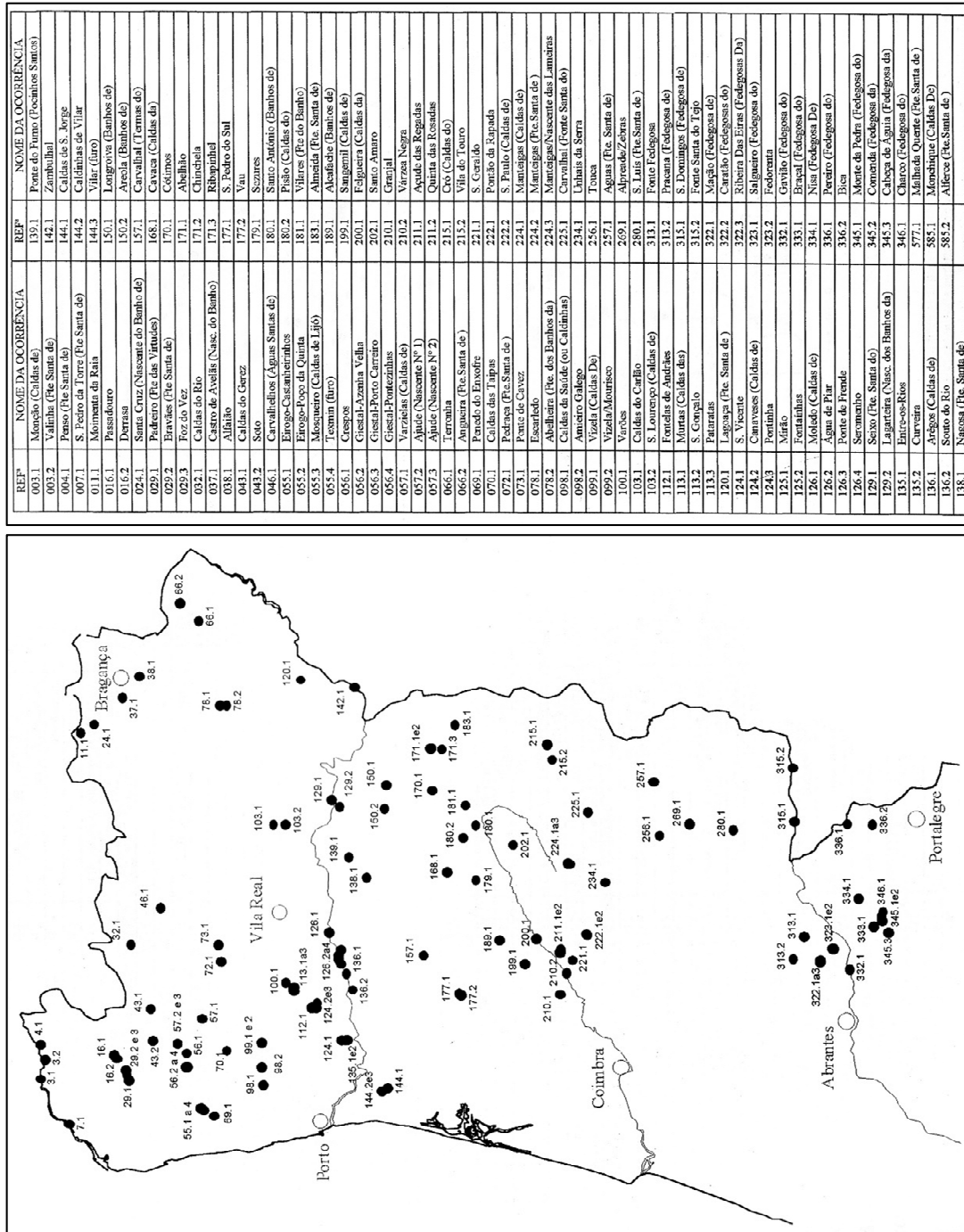
A região Noroeste da Península Ibérica, em geral, e Portugal em particular, são particularmente ricas em ocorrências hidrominerais, na sua maioria enquadráveis nas águas sulfúreas alcalinas. O enquadramento geotectónico desta região, na qual abundam rochas graníticas de idade hercínica, recortadas por falhas de grande extensão e profundidade, justifica a abundância destas águas minerais. Os circuitos subterrâneos, por vezes longos e profundos, conferem às águas meteóricas que se infiltram características físico-químicas particulares em função da composição mineralógica das formações geológicas por onde circulam. Em parte descontextualizadas ao nível físico-químico, estas águas minerais emergem frequentemente com temperaturas superiores às do ambiente e às das restantes águas subterrâneas (Calado, 2001; Lima, 2001; Carvalho, 2006).

Em Portugal, as ocorrências de águas sulfúreas alcalinas circunscrevem-se, fundamentalmente, na Zona Centro Ibérica (Figura 18). Aparece, ainda, um grupo isolado, no contacto entre a Zona Sul Portuguesa e a Orla Meso-Cenozóica Meridional, representado pela Fonte Santa da Malhada Quente, as nascentes das Caldas de Monchique e a Fonte Santa de Alferce.

As águas sulfúreas distinguem-se bem das restantes águas que ocorrem no território continental, devido às concentrações anómalas de H_2S , SiO_2 , CID (carbono inorgânico dissolvido), cloreto, fluoreto, brometo, sódio, lítio, amónio, manganês, alumínio, volfrâmio, boro e arsénio (Calado 1995, 2001).

A mineralização típica destas águas parece ter origem em processos hidrogeoquímicos iniciados em zonas profundas da crosta terrestre, geradores de produtos tais como CO_2 , H_2S , NH_3 , $NaCl$, HCl , HF , B (Almeida & Calado, 1993). A utilização de geotermómetros químicos permitiu apontar para temperaturas em profundidade por vezes superiores a $100^\circ C$ (Aires-Barros, 1979; Almeida, 1979; 1982; Machado, 1992; Almeida & Calado, 1993). Os teores anómalos de flúor não resultam da dissolução de fluorite, mas sim de uma génese profunda, relacionada com fenómenos de levantamento crustal (Calado & Almeida, 1993), fenómenos que afectam, sobretudo, o norte e o centro do País (Ribeiro & Almeida, 1981).

A síntese das principais características organolépticas e físico-químicas, que seguidamente se apresenta no Quadro 6, foi apoiada nos trabalhos de Machado (1988), Calado (2001) e Lima (2010).



REF*	NOME DA OCORRÊNCIA	REF*	NOME DA OCORRÊNCIA
003.1	Monção (Caldas de)	139.1	Ponte do Fumo (Pocinhos Sulfos)
003.2	Valinha (Fte Santa de)	142.1	Zambullal
004.1	Penso (Fte Santa de)	144.1	Caldas de S. Jorge
007.1	S. Pedro da Torre (Fte Santa de)	144.2	Caldas de Viar
011.1	Monte da Raia	144.3	Vilar (furo)
016.1	Presadouro	150.1	Lourosa (Banhos de)
016.2	Berrão	150.2	Aresia (Banhos de)
024.1	Santa Cruz (Nascente do Banho de)	157.1	Carvalhal (Termas de)
029.1	Pedreiro (Fte das Vinhas)	168.1	Cavaca (Caldas de)
029.2	Bravães (Fte Santa de)	170.1	Comos
029.3	Foz de Vez	171.1	Abelho
032.1	Caldas do Rio	171.2	Chimeta
037.1	Castro de Aveiãs (Nasc. do Banho)	171.3	Ribapinhal
038.1	Alfaião	177.1	S. Pedro do Sul
043.1	Caldas de Gerez	177.2	Vau
043.2	Soto	179.1	Szemes
046.1	Carvalhinhos (Águas Santas de)	180.1	Santo António (Banhos de)
055.1	Erogo-Casaminhéiros	180.2	Piálo (Caldas de)
055.2	Erogo-Povo da Quinta	181.1	Vilares (Fte do Banho)
055.3	Mosqueiro (Caldas de Lijó)	183.1	Almeida (Fte. Santa de)
055.4	Texmin (furo)	189.1	Alfaiade (Banhos de)
056.1	Crespos	199.1	Saugemil (Caldas de)
056.2	Ciasta-Azemia Velha	200.1	Felgueira (Caldas de)
056.3	Ciasta-Porto Carrateo	202.1	Santo Amaro
056.4	Ciasta-Ponteziñhas	210.1	Granjal
057.1	Varzelas (Caldas de)	210.2	Varzea Negra
057.2	Alvide (Nascente Nº 1)	211.1	Acude das Regadas
057.3	Alvide (Nascente Nº 2)	211.2	Quinta das Rosadas
066.1	Terronha	215.1	Cró (Caldas de)
066.2	Arqueira (Fte Santa de)	215.2	Vila do Touro
069.1	Penedo do Faveiro	221.1	S. Gerardo
070.1	Caldas das Fajãs	222.1	Porto da Rapada
072.1	Podreza (Fte Santa de)	222.2	S. Prulho (Caldas de)
073.1	Fonte de Carvez	224.1	Manajoga (Caldas de)
078.1	Escarifeiro	224.2	Manajoga (Fte Santa de)
078.2	Abelheira (Fte das Banhos de)	224.3	Manajoga (Nascente das Lameiras)
098.1	Caldas de S. André (ou Callinias)	225.1	Carvalhal (Fte Santa de)
099.1	Amieiro Chãgo	234.1	Unhão da Serra
099.2	Vizela (Caldas de)	236.1	Touca
100.1	Veiros	257.1	Águas (Fte. Santa de)
103.1	Caldas do Carvão	269.1	Alpendre/Zebras
103.2	S. Lourenço (Caldas de)	280.1	S. Luís (Fte Santa de)
112.1	Fonfelas de Andrales	313.1	Fonte Pedregosa
113.1	Mouras (Caldas das)	313.2	Pracana (Fedeigosa de)
113.2	S. Conçalo	315.1	S. Domingos (Fedeigosa de)
113.3	Patralas	315.2	Fonte Santa do T'go
120.1	Lapouça (Fte. Santa de)	322.1	Maçãlo (Fedeigosa de)
124.1	S. Vicente	322.2	Caralho (Fedeigosa de)
124.2	Camveses (Caldas de)	322.3	Ribeira Das Eiras (Fedeigosa de)
124.3	Pentinha	323.1	Salgueiro (Fedeigosa de)
125.1	Mirão	323.2	Pedrorain
125.2	Fontaltinas	332.1	Gravito (Fedeigosa de)
126.1	Molado (Caldas de)	333.1	Braxal (Fedeigosa de)
126.2	Água de Par	334.1	Nisa (Fedeigosa de)
126.3	Ponte de Frende	336.1	Peratro (Fedeigosa de)
126.4	Sermunho	336.2	Bien
129.1	Saivo (Fte. Santa de)	345.1	Monte da Pedra (Fedeigosa de)
129.2	Lagarticha (Nasce. dos Banhos de)	345.2	Comanda (Fedeigosa de)
133.1	Eriveses-Rêos	345.3	Cabeça de Ámia (Fedeigosa de)
135.2	Curraio	346.1	Charco (Fedeigosa de)
136.1	Arigos (Caldas de)	577.1	Melhada Queiroz (Fte Santa de)
136.2	Santo do Rio	585.1	Monsaque (Caldas de)
138.1	Nagasar (Fte. Santa de)	585.2	Alferez (Fte Santa de)

Figura 18. Mapa e nome das 129 ocorrências de águas sulfúreas alcalinas no Maciço Antigo Português (adaptado de Calado, 2001).

Quadro 6. Síntese das principais características organolépticas e físico-químicas das águas sulfúreas (compilado e adaptado de Machado, 1988; Calado, 2001; Lima, 2010).

CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS SULFÚREAS					
Características organolépticas	Temperatura (T)	pH	Potencial redox (Eh)	Sílica (SiO ₂)	Carbono Inorgânico Dissolvido (COD)
A característica mais marcante destas águas é o seu odor fétido, originado pela presença de gás sulfídrico (H ₂ S). A cor é normalmente incolor e a aparência em geral límpida. Contudo, associados a estas águas existe o desenvolvimento de uma mucilagem esbranquiçada e filamentososa (biofilmes - colónias de bactérias filamentosas cuja vida depende do enxofre) ao 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 da média anual do ar da região e muitas delas são quentes. A maioria delas apresenta, contudo, valores inferiores 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 Lameiras – Vizela, cujos valores apontaram para 65°C.	Francamente alcalino, na maioria dos casos entre 8 e 9.5, com uma mediana de 8.64, podendo ser superior a 10 (e.g., Escarledo, pH = 10,6).	Estas águas possuem normalmente um Eh negativo, apresentando as águas de Mação, S. Vicente e Caldas de Canaveses as condições mais redutoras, com valores de -418mV, -381 mV e -356 mV, respectivamente.	Teores relativamente elevados de SiO ₂ , em geral entre 10 e 15% da mineralização total.	Característica importante, uma vez que o carbono inorgânico total é francamente superior ao da água subterrânea vulgar dos terrenos graníticos (M.R. Carvalho et al., 1990). A composição química das águas sulfúreas alcalinas é peculiar, não apresentando semelhança com as sulfidricadas das Orlas Meso-Cenozóicas e do Baixo Alentejo.
Mineralização total	Gases	Sulfuração total	Radioactividade	Enxofre total	
Moderada, a maioria situada no intervalo 200 a 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 Manteigas (169 mg/L), nas Caldas de Manteigas (180 mg/L) e nas águas de Bravões (195 mg/L).	Estas águas libertam gases como oxigénio (O ₂), dióxido de carbono (CO ₂), gás sulfídrico (ou sulfureto de hidrogénio, H ₂ S) e 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 (-II), 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 (furo Barbeitos), com 25,7 mg/L, e da Nascente da Curveira, com 22,7 mg/L.	Esta deve-se à presença de radão (²²² Rn), existindo um espectro largo de concentrações, entre 11.1 Bq/L, nas Caldas de Arêgos, e 3115.4 Bq/L em Fedegosa de Nisa. O Carvalhal, as Caldas da Cavaca e Alcafache apresentam valores muito elevados de 1202,5 Bq/L, 1938,8 Bq/L e 1132,2 Bq/L, respectivamente.	O enxofre ocorre essencialmente sob duas espécies dominantes: o sulfidrato ou hidrogenossulfureto (HS ⁻) e o sulfato (SO ₄ ²⁻). O sulfidrato corresponde ao enxofre no seu estado mais reduzido (-2). Nestas águas aparece, maioritariamente, sob a forma de hidrogenossulfureto (HS ⁻), mas com sulfato (SO ₄ ²⁻) diminuto. Excepto nas águas de S. Vicente, Entre-os-Rios e Curveira onde o efeito se deve às concentrações de enxofre reduzido. Os valores de concentração mais elevados registaram-se nas águas de Penedo de Enxofre, Caldas da Saúde, Mosqueiro, Eirogo/Furo dos Castanheirinhos, com valores entre 30 a 36 mg/L. Por outro lado, as águas de S. Vicente, Entre-os-Rios (furo Barbeitos), Curveira, Giestal, Caldas de Monchique e Poço de Eirogo oscilam entre 20 a 30 mg/L.	
Componente maioritária					
Bicarbonato (HCO ₃)	Fluoreto (F)	Sulfato (SO ₄)	Cloreto (Cl)	Tiosulfato (S ₂ O ₃)	
As águas são predominantemente bicarbonatadas, uma vez que não bicarbonato é, em geral, o dominante no grupo aniónico, isto é, 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 fluoreto 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 fluoretadas (Flúor > 1 mg/L). Exceptua-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 da Cavaca e 105,2 mg/L em Penedo do Enxofre, prevalecendo no entanto as concentrações baixas. As concentrações mais elevadas, são Penedo do Enxofre, com 105,2 mg/L, Mosqueiro, com 73,0 mg/L e Caldas da Saúde, com 58,8 mg/L.	O cloreto é o segundo ou terceiro anião mais abundante. Relativamente às cloretadas, destacam-se as águas das Caldas de S. Jorge, onde foi registado o valor de cloreto de 209 mg/L.	Nas águas em que é registada, a sua presença surge com valores inferiores a 0,2 mg/L. Somente em 10 casos surgiram com valores superiores: Monchique e Águas (Fte.Santa de) (2,5 mg/L), Cró (2,7 mg/L), Unhais da Serra (2,9 mg/L), Arêgos e Vizela/Lameira (4,0 mg/L), S.Pedro do Sul (5,4 mg/L), Mação (7,8 mg/L), Sangemil (8,7 mg/L) e Caldas de Canaveses (12,5 mg/L).	
Sódio (Na), Potássio (K) e Lítio (Li)			Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg)		Amónio (NH ₄)
Estes três metais alcalinos apresentam concentrações distintas. No grupo catiónico predomina sempre o ião sódio, com mais de 75% dos meq/L do grupo. Os valores mais elevados detectaram-se na água mineral de Várzea Negra e nas Caldas de S.Jorge com concentrações que variam entre 200 mg/L e 240 mg/L. Segue-se o potássio e o Lítio, este último podendo atingir concentrações entre 2 a 5 mg/L. A presença do Lítio pode tornar-se importante para justificar a eficácia terapêutica das águas.			Nestas águas, a concentração de cálcio é, na maioria dos casos, superior à do magnésio. Os valores máximos detectados para o cálcio foram 28,4 mg/L e para o magnésio 17,3 mg/L.		Teores discretos, em geral entre 0,1 e 0,6 mg/L, mas sem acompanhamento dos iões nitrato e nitrito. Não se regista em todas as águas sulfúreas, mas chegam a atingir 1,80 mg/L. Destacam-se as águas da Fedosa de Mação e a da nascente nº da Lameira (Vizela), com concentrações que variam entre 1,6 mg/L e 1,8 mg/L. Seguindo-se as Caldas da Saúde e de Entre-os-Rios com valores próximos de 1,4 mg/L e 1,2 mg/L, respectivamente.
Componente minoritária e/ou vestigial					
Brometo (Br)	Boro (B)	Bário (Ba)	Césio (Cs)	Crómio (Cr)	
Surge em concentrações inferiores a 1 mg/L, no entanto, aferiu-se o valor de 1,25 mg/L na água das Caldas de S.Jorge.	Surge em concentrações consideráveis, chegando a alcançar um valor máximo de 2,5 mg/L nas Caldas de S. Jorge.	Na maioria dos casos apresenta concentrações inferiores a 0,005 mg/L, tendo sido detectado o valor máximo de 0,013 mg/L nas águas de Fedegosa de Mação.	Em ambientes hidrotermais são referidas concentrações que variam entre 0,3 a 0,7 mg/L (Lima, 2010).	Nas águas subterrâneas apresenta concentrações baixas (cerca de 0,54 ppb), excepto em ambientes de elevada capacidade de oxidação (100 ppb a 200 ppb). Geralmente apresenta 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.	
Vanádio (V)	Níquel (Ni)	Prata (Ag)	Ytrio (Y)	Ferro (Fe)	
O vanádio existe em três estados de oxidação e depende do pH e do Eh da água e o seu comportamento em solução aquosa, o que leva à presença de concentrações muito variáveis. Em águas ácidas pode atingir concentrações na ordem dos 70 µg/L. Nas águas sulfúreas apresenta concentrações inferiores a 0,005 mg/L.	A maior parte das águas apresenta concentrações inferiores a 0,003 mg/L. Acima deste valor foram registadas: Caldas de Arêgos (0,004 mg/L), Alcafache (0,006 mg/L), Fedegosa do Monte da Pedra (0,013 mg/L) e a Fedegosa de Mação (0,024 mg/L).	As águas de Caldas de Moledo, Fonte Santa de Almeida e Fedegosa de Nisa registaram valores de 0,0003 mg/L. As restantes águas surgiram com valores inferiores a 0,0002 mg/L.	Surge com teores inferiores a cerca de 0,0001 mg/L. No entanto, nas Caldas do Gerês registou-se o valor máximo de 0,0003 mg/L.	Grande parte destas águas apresentam concentrações muito inferiores a 3 mg/L. Exceptuam-se as águas da Touca, perto de Alpedrinha, que registaram 3 mg/L.	

Compilado e adaptado de: Machado (1988); Calado (2001); Lima (2010)

Caso de estudo: o recurso hidromineral de Entre-os-Rios

5. Caso de estudo: o recurso hidromineral de Entre-os-Rios

5.1. Trabalhos prévios

A área em estudo foi alvo de uma série de estudos técnico-científicos prévios, cujas informações ajudaram a compreender os constrangimentos geotectónicos e hidrogeológicos e a refinar o modelo hidrogeológico conceptual da área. De índole local e/ou regional, salientam-se os estudos de:

- A. Cavaco (1987), o qual incidiu numa área de 3km² em torno das Termas de Entre-os-Rios, apresentando uma carta relativa ao exaustivo inventário hidrogeológico realizado, bem como o resultado de diversas campanhas de campo, que conduziram à elaboração duma carta hidrogeológica de pormenor, à escala 1/10.000;
- A. Cavaco (1989), onde foram descritos os resultados dum levantamento geofísico recomendado em A. Cavaco (1987);
- A. Cavaco (1990), no qual foram apresentados os trabalhos realizados na execução de dois furos de prospecção e pesquisa, AC1 e AC2, localizados através dos estudos A. Cavaco (1987, 1989). O furo AC1 foi entretanto selado por produzir um caudal insuficiente para as necessidades das Termas de Entre-os-Rios. Por seu turno, o furo AC2 foi posteriormente “baptizado” de Barbeitos e constitui actualmente a única captação de água mineral em Entre-os-Rios.
- Calado (2001), apresenta, na sua tese de doutoramento, uma caracterização hidrogeoquímica das águas sulfúreas portuguesas, nas quais se incluem as águas de Entre-os-Rios;
- Geosurveys (2003) apresentou um estudo dos trabalhos de levantamento geofísico, nomeadamente através de métodos geoelectricos, na área envolvente às Termas de Entre-os-Rios;
- INETI (2006), procedeu a uma caracterização preliminar hidrogeológica e a uma avaliação da qualidade das águas na área envolvente ao posto de gasolina da REPSOL do Lugar da Torre;
- LNEC (2008) apresentou trabalhos de prospecção geofísica e de prospecção hidrogeológica, incluindo um exaustivo inventário hidrogeológico de campo, e uma caracterização e avaliação da qualidade das águas, solos e sedimentos da área, visando a avaliação de potencial contaminação originada por hidrocarbonetos na área envolvente às Termas de Entre-os-Rios;

- LABCARGA (2009) apresenta um estudo geomorfológico e geológico-estrutural da concessão hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre) e área envolvente, incluindo um inventário hidrogeológico de campo, visando a elaboração duma síntese cartográfica actualizada das principais condicionantes geológico-estruturais e morfotectónicas desta área;
- TERMARED (2011), apresenta um catálogo de águas termais do Espaço SUDOE, no qual uma das nascentes seleccionadas foi a da Curveira, em Entre-os-Rios;
- Teixeira (2011), na sua tese de doutoramento, destaca o papel da geomorfologia aplicada à gestão sustentável dos recursos hídricos subterrâneos, em áreas-chave, um dos quais as Termas de Entre-os-Rios e área envolvente.

É de realçar ainda a existência de monografias científicas, actualmente com cariz histórico, as quais não sendo de índole hidrogeológica, no sentido estrito, versam a temática da hidrologia subterrânea, numa perspectiva química e medicinal. Alguns destes trabalhos irão ser explorados mais adiante, destacando-se aqui alguns dos mais importantes, Baptista (1884, 1912), Amorim (1900) e Ferreira da Silva (1896, 1909).

5.2. Resenha histórica das águas de Entre-os-Rios

Do ponto de vista histórico, as Termas de Entre-os-Rios (ou *Estância da Torre*) estão situadas no Lugar da Torre (Eja – Penafiel), sendo conhecidas, pelo menos, desde meados do Século XVI (e.g., Tavares 1810; Ortigão, 1875; Baptista, 1884, 1912; Lopes, 1892; Amorim, 1900; Ferreira da Silva, 1896, 1909; Acciaiuoli, 1952/53; Bastos et al., 2008).

Segundo Lopes (1892): "*Não se pode precisar a epocha do descobrimento d'estas nascentes; mas sem duvida é muito anterior á que lhe pretendeu dar o dr. Tavares no seu Aquilegio. Um Tombo do mosteiro do Paço de Souza, mandado fazer pelo abbade Paulo Pereira mostra, a folha 166, que estas caldas já eram conhecidas e frequentadas em 1551. Em 1795 ha egualmente documentos que attestam o mesmo facto. O medico de Penafiel, Antonio Pimentel, referindo-se a ellas n'uma memoria então enviada á Academia das Sciencias, disse ignorar a epocha das suas primeiras applicações, mas que ouvira d'ellas fallar em 1791, presumindo por isso dever talvez datar do meado do seculo XVI...*"

O "*dr. Tavares*" a que se refere o autor anterior é Francisco Tavares que no seu trabalho Tavares (1810) descreve assim as nascentes (Bastos et al., 2008): "*Sai pela fenda de uma duríssima rocha [...] na quantidade de meia telha, uma água muito fria e cristalina, cujo cheiro sulfúreo começa a*

sentir-se em distância de vinte passos ou pouco mais. Na superfície da água junta na bacia de água onde cai, formada do mesmo rochedo, observa-se à superfície uma crosta alvacenta resplandecente e em todo o transito que faz para o rio Tâmega se faz denegrada, o que sucede também sobre o papel pardo que se lhe mergulhe, e arde em chama e cheiro próprio depois de seco. É muito abundante de gás hidrogénio sulfurado tão intimamente combinado, que sem perda em garrafas bem tapadas não somente conserva as águas transportadas a sua eficácia, mas dura meses, e por ventura mais de ano sem diminuição das suas qualidades e virtudes medicinais. Haverá doze anos, que esta água começou a ser conhecida, e aplicada internamente pelos sábios médicos do Porto, tirando delas vantagens, que de outras da Província não tinham alcançado nos casos em que as águas sulfúreas são aplicadas...”

De acordo com Amorim (1900), pensa-se que a primeira utilização terapêutica destas águas tenha sido por volta de 1780 a 1781, pelo cirurgião da região, João José Nogueira. Até então, estas águas eram conhecidas popularmente por “água que féde” e as suas propriedades eram desconhecidas. Em 1791, o médico Dr. António de Almeida dedicou-se ao estudo destas águas e sem certezas dos seus efeitos, em 1795, os médicos do Porto já as aplicavam em doenças do peito. Em 1815, o Dr. António de Almeida publicou uma notícia no Jornal de Coimbra (vol. III, parte I, pp. 254-255) que entre muitas considerações dizia (Amorim, 1900): *“Agora estas aguas acham-se com um credito tão estabelecido, que he prodigioso o numero de garrafas que quotidianamente se conduzem d’esta fonte para diferentes partes, mas em especial para a cidade do Porto, para a qual cidade he facillimo o transporte pelo rio Douro, em cuja visinhança se acha a fonte da sobredita agua”*. Seguidamente a este e outros artigos reuniu 25 observações clínicas e corolários destas águas deduzidos, que publicou até 1817, e que bem comprovam e atestam o alto valor e merecimento terapêutico destas nascentes.

No decurso do ano de 1815, há anúncios publicados na "Gazeta de Lisboa", referindo a venda desta água na Botica do Hospital Real da Misericórdia do Porto ou na nascente, ao preço de 20 réis, não incluindo a garrafa. Por esta altura, já eram notórias as propriedades destas águas, mas somente as características físicas é que as distinguiam de outras águas (Amorim, 1900; Bastos et al., 2008).

Em 1875, Ramalho Ortigão faz a seguinte descrição sobre estas águas (Ortigão, 1875): *“As águas minerais são frias e límpidas. Nascem nos xistos cristalinos em contacto com o granito porfiróide. O dispêndio da nascente é pouco mais ou menos de 25 mil a 30 mil litros em vinte e quatro horas, havendo a cerca de 80 metros da nascente uma outra fonte mais abundante que não está por enquanto explorada. As águas de Entre-os-Rios têm um gosto bem pronunciado a ácido sulfídrico; deixam um depósito de enxofre precipitado na sua passagem...”*

Em 1884, o médico Albino Baptista, analisa-as qualitativamente no laboratório da Academia Politécnica do Porto, e, juntamente com a análise de outras águas do concelho de Penafiel, apresenta a sua dissertação inaugural no fim do curso médico (Baptista, 1884). Vinte e oito anos mais tarde, o Dr. Albino Baptista publica um trabalho de referência sobre as águas de Entre-os-Rios (Baptista, 1912).

Em 1894 foi concedida a licença de exploração das nascentes de água minero-medicinais de Entre-os-Rios a António Joaquim Teixeira Coelho Mello (publicado no Diário do Governo, nº 230 de 10/10/1894). Esta licença foi transmitida no ano seguinte ao seu filho Luiz Maria Teixeira de Mello (Figura 19), o qual mandou analisar a nascente da Torre em 1896, qualitativa e quantitativamente, ao Químico A. J. Ferreira da Silva (Ferreira da Silva, 1896).

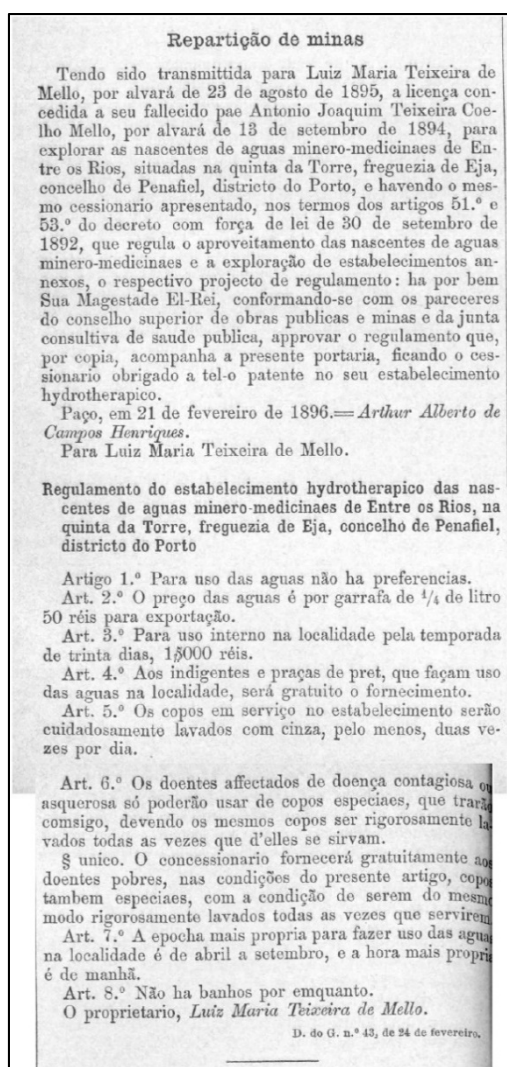


Figura 19. Extracto do Diário do Governo nº 43, de 24 de Fevereiro, no qual é feita a referência da transmissão da licença de exploração das nascentes de água minero-medicinais de Entre-os-Rios de António Joaquim Teixeira Coelho Mello para o seu filho Luiz Maria Teixeira de Mello.

Posteriormente, em 1905, o alvará de exploração (publicado no Diário do Governo, nº 103 de 8/5/1905) transitou para a Sociedade das Águas de Entre-os-Rios, formada por Gaspar Ferreira Baltar, Eduardo da Silva Machado e Joaquim França Oliveira Pacheco. Foram estes três capitalistas do Porto que edificaram, no final do século XIX, a estância da Torre, com o seu Grande Hotel.

Em 1906, as águas de Entre-os-Rios são consideradas, pelos Professores A. J. Ferreira da Silva e Alberto Aguiar, química e bacteriologicamente puras (Figura 20).



Figura 20. Placa afixada nas Termas de Entre-os-Rios atestando a qualidade química e bacteriológica destas águas em 1 de Agosto de 1906.

Em 1908, o médico Tenreiro Sarzedas não poupa elogios a todo o complexo termal (Bastos et al., 2008): *“Inexcedíveis, a estância com o seu esplêndido hotel e estabelecimento termal anexo [...] É a água da nascente da Torre, preferida pela sua notória estabilidade e riqueza de mineralização, a que é empregada no uso interno, assentando sobre ela a buvete, onde chega por tubagem de vidro; servindo, a mais, as inalações, pulverizações e gargarejos e o engarrafamento para exportação. Os banhos de imersão, amarelos ou brancos, os de lamas ou lodos e os duches são alimentados pelas outras fontes.”*

Em 1909, A. J. Ferreira da Silva apresenta um estudo químico e bacteriológico das quatro nascentes conhecidas, que constituíam o grupo das águas de Entre-os-Rios (Ferreira da Silva, 1909): Torre, Ardias, Casas Novas e Curveira (Figura 21 e Figura 22).

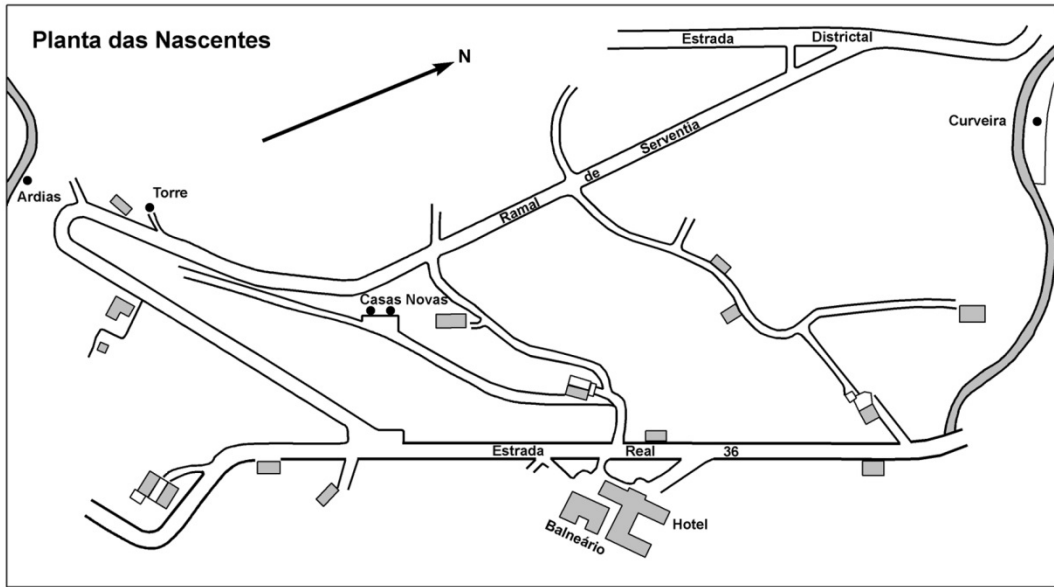


Figura 21. Carta das nascentes de Entre-os-Rios, Torre, Ardias, Casas Novas e Curveira, em exploração desde finais do século XIX (Ferreira da Silva, 1909).

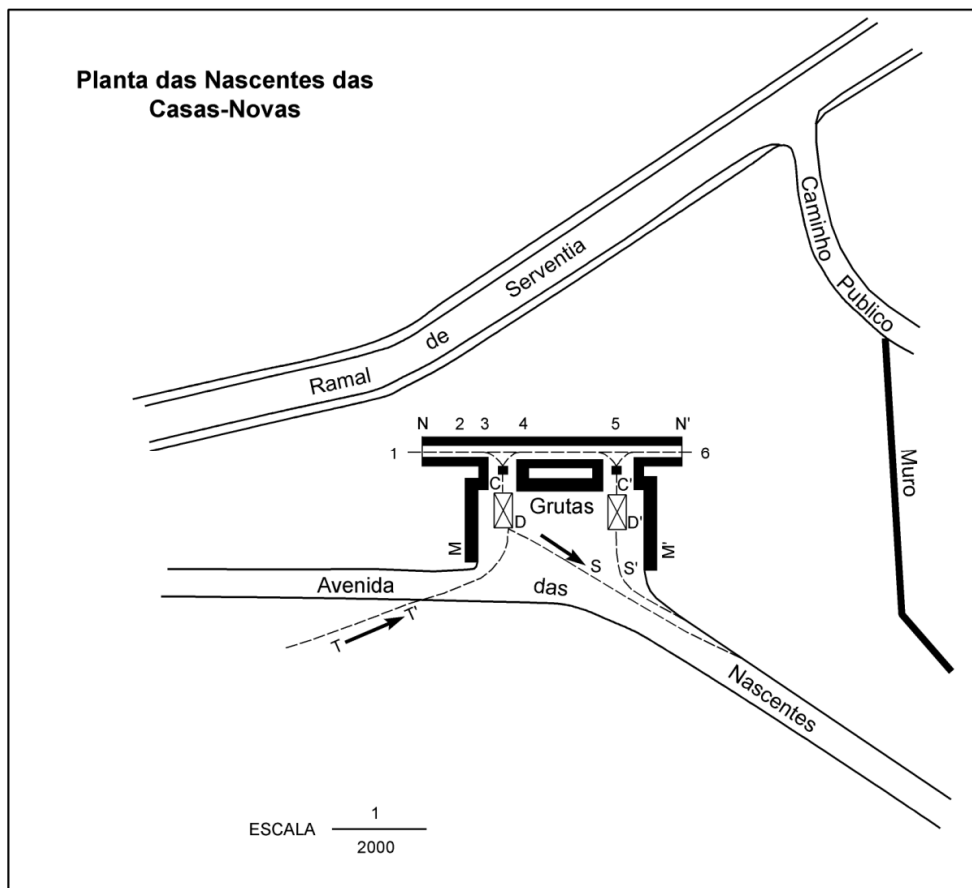


Figura 22. Plantas das nascentes das Casas Novas (Ferreira da Silva, 1909).

Em 1918, o catálogo “Águas e Termas Portuguesas” considera as instalações só comparáveis às do Gerês (Bastos et al., 2008). Estas mesmas referências são apontadas por Acciaioli (1952/53).

Em 1970, a então FNAT (Fundação Nacional para a Alegria no Trabalho) adquiriu todo o complexo termal da quinta da Torre: balneário, dois hotéis e capela, além de todo o parque termal, e a zona agrícola onde se produzia o vinho D’Ega.

O actual contrato foi firmado em 22 de Agosto de 1997 com o INATEL (Instituto Nacional para o Aproveitamento dos Tempos Livres dos Trabalhadores, I.P.), que remodelou todas as instalações, criando um centro termal e de férias para os trabalhadores sócios deste instituto. Actualmente a concessionária das Termas de Entre-os-Rios é a Fundação INATEL.

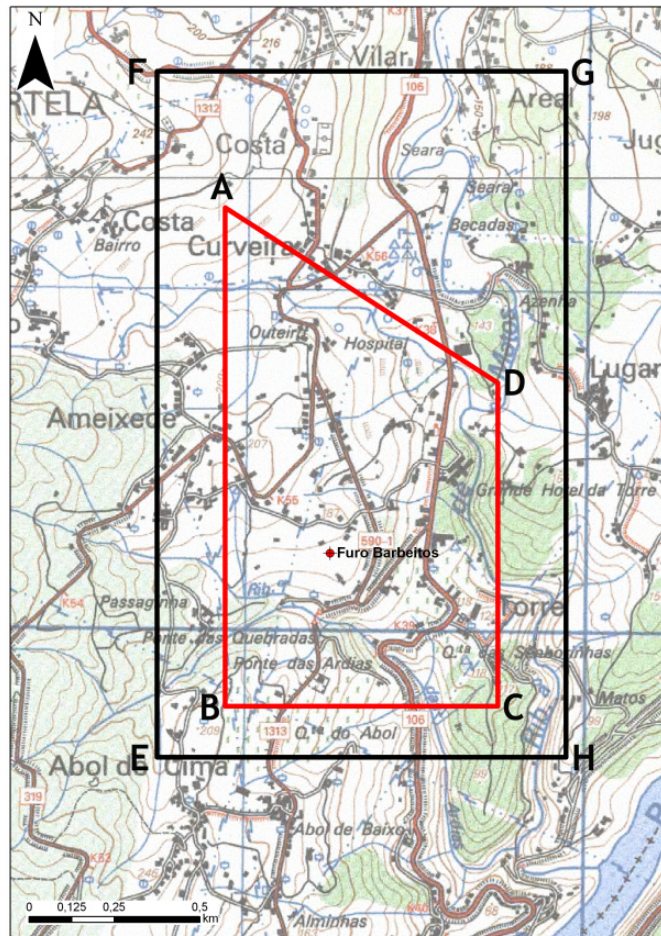


Figura 24. Área de concessão (ABCD) e zona alargada do perímetro de protecção (EFGH) da Concessão Hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre), (Portaria nº 203/2003, de 7 de Março). Base topográfica das Folhas 135 (Castelo de Paiva), IGeoE (1999) e 124 (Marco de Canavezes), IGeoE (1997).

A morfologia local é marcada pela geometria dos acidentes tectónicos que serão os principais responsáveis pelo arranjo regional do relevo. Destaca-se um conjunto de falhas com direcções NW-SE, N-S a NNE-SSW que individualizam vários blocos e que explicam o traçado rectilíneo das ribeiras das Ardias e de Matos, assim como, os seus vales muito encaixados (Figura 25). Este condicionamento tectónico manifesta-se igualmente na ocorrência de nascentes termais, com águas mineralizadas, o que em parte revela uma circulação lenta e profunda (Calado, 2001; Carvalho, 2006). Os lineamentos tectónicos secundários com direcção aproximada ENE-WSW a NE-SW determinam a disposição em blocos aplanados sendo, a maioria, entalhados pela rede hidrográfica secundária, a qual corresponderão nalguns casos a vales de fractura alinhados, típicos do modelado granítico (Daveau, 1988).

Tal como noutras regiões graníticas do Norte de Portugal a morfologia desta área é marcada pela conservação de superfícies de aplanamento, separadas por vertentes abruptas, quer se trate de flancos das elevações quer das vertentes dos vales. Por isso, os cursos de água apresentam um traçado geométrico que resulta da sua adaptação às faixas de esmagamento de falhas (Brum Ferreira, 1979).

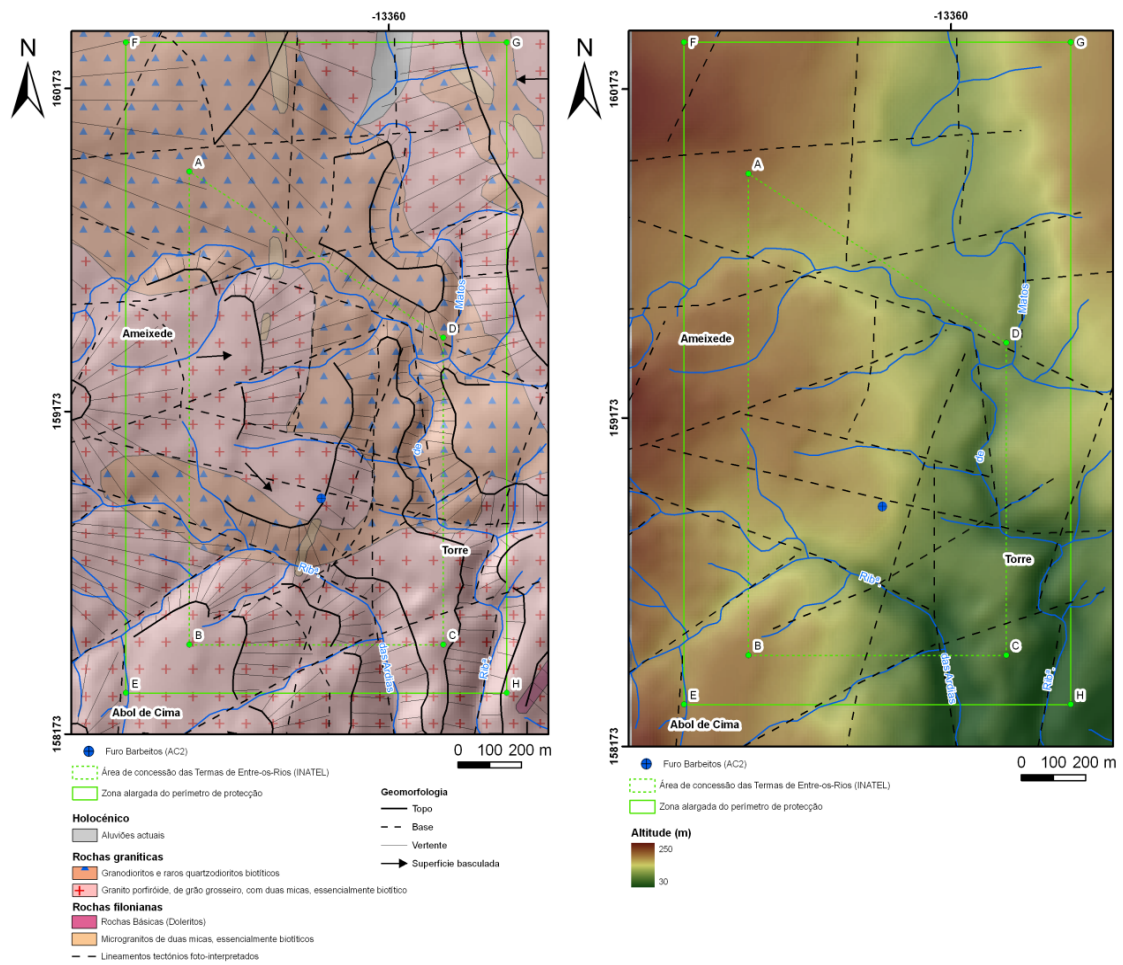


Figura 25. Esboço geomorfológico e modelo digital de terreno da região envolvente à Concessão Hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre), (LABCARGA, 2009).

Na região envolvente às Termas de Entre-os-Rios afloram as seguintes unidades geológicas (Medeiros et al., 1964, 1980; Pereira et al., 1989; LABCARGA, 2009; Teixeira, 2011), a saber (Figura 26):

- Aluviões actuais

Ocorrem na região Norte da área em apreço, associadas à Ribeira de Matos. São depósitos coluvionares e aluvionares de fundo de vale, de matriz argilo-arenosa;

- Rochas graníticas

Afloram na região em estudo duas fácies distintas: um granito porfiróide, de grão grosseiro, de duas micas, essencialmente biotítico, correspondente à unidade regional; granodioritos e raros quartzodioritos biotíticos, rochas granitóides de grão fino a médio, ricas em biotite com megacristais, em geral de feldspato;

- Rochas filonianas

Diversos filões de microgranitos de duas micas, essencialmente biotíticos, afloram nesta região. Além destes, aflora ainda uma estrutura dolerítica no extremo SE da região.

A análise fotogeológica e morfotectónica permitiu caracterizar os principais lineamentos tectónicos regionais e delinear o padrão geológico estrutural da área. Assim, os principais lineamentos fotointerpretados, e reconhecidos no terreno, constituem fundamentalmente três sistemas de fracturação regional (LABCARGA, 2009; Teixeira, 2011):

- N-S a NNE-SSW, o mais importante, materializado, por exemplo, pelo vale da Ribeira de Matos e pelos microgranitos;
- ENE-WSW a E-W;
- NE-SW e NW-SE, o menos expressivo.

O diaclasamento local é dominado pela atitude N20°E-subvertical, salientando-se ainda a ocorrência das seguintes atitudes: N5°E-subvertical, N30°E-subvertical, N70°E-subvertical, N140°E-70°NE e N120°E-subvertical.

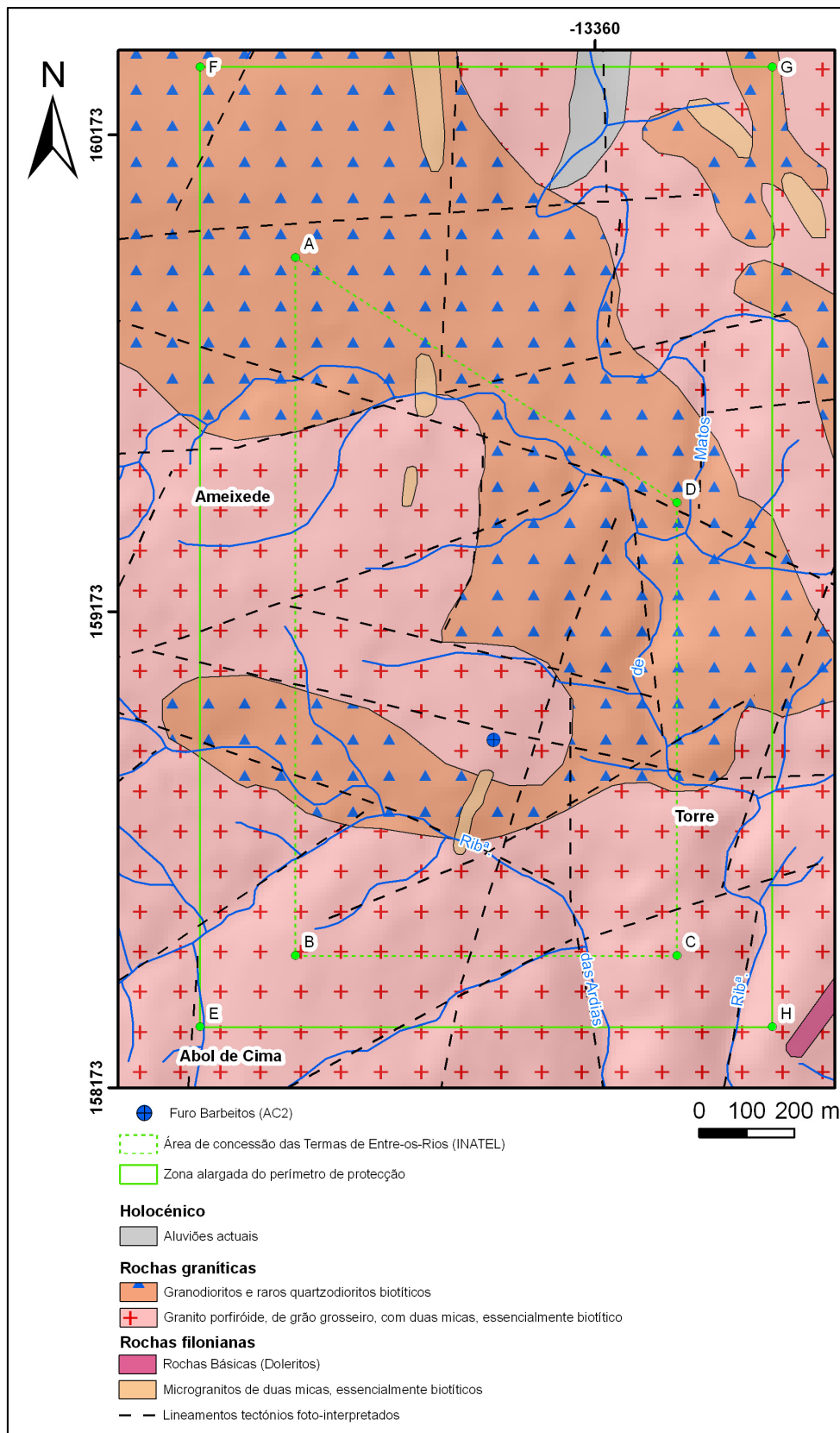


Figura 26. Enquadramento geológico-estrutural da região envolvente à Concessão Hidromineral HM-23 de Entre-os-Rios (Quinta da Torre), (LABCARGA, 2009; adaptado e revisto de Medeiros et al., 1964, 1980 e Pereira et al., 1989).

O recurso hidromineral de Entre-os-Rios está condicionado pela litologia e pelas condições tectónicas. Desta forma, as nascentes minerais clássicas, Torre, Arcos Direita e Arcos Esquerda (antigas nascentes das Casas Novas), Curveira e Ardias (Figura 27), parecem estar na dependência dos contactos entre o granito grosseiro porfiróide e os granitóides de grão médio a fino. Além disso, o microgranito parece condicionar, igualmente, as emergências da Torre e das Ardias. Em termos tectónicos, as águas minerais de Entre-os-Rios resultam da convergência dos seguintes sistemas: uma fracturação N-S a NNE-SSW, uma fracturação ENE-WSW e ainda dos sistemas de fracturação regional NW-SE e NE-SW. Localmente, à escala do afloramento, as nascentes minerais atrás referidas ocorrem em zonas de forte diaclasamento, na dependência de fracturação N-S a $N15^{\circ}E$ e $N60^{\circ}-70^{\circ}E$, mas sobretudo de atitude $N20^{\circ}E$ -subvertical (LABCARGA, 2009).

As águas minerais das nascentes da Curveira e das Ardias, bem como o Furo Barbeitos (Figura 28), representados na Figura 28, situam-se em áreas de fracturação mais intensa, próximos a contactos geológicos entre o granito de grão grosseiro e o granodiorito, com cotas que variam entre os 150 e os 200 m. Refere-se ainda que, nas proximidades das nascentes da Curveira e das Ardias, se registou a presença de microgranito de duas micas, sob a forma de estrutura filoniana (LABCARGA, 2009; Teixeira, 2011).



Figura 27. Aspectos gerais das nascentes clássicas: a) caseta que alberga a Nascente da Torre; b) Nascente da Torre; c) Entrada da mina que dá acesso à Nascente da Curveira; d) tanque no qual aflui a água da Nascente da Curveira; e) Ribeira das Ardias, na qual brota a Nascente das Ardias; f) Nascente das Ardias; g) Entradas para as Nascentes dos Arcos Esquerda e Direita; h) interior da Nascente dos Arcos Direita.

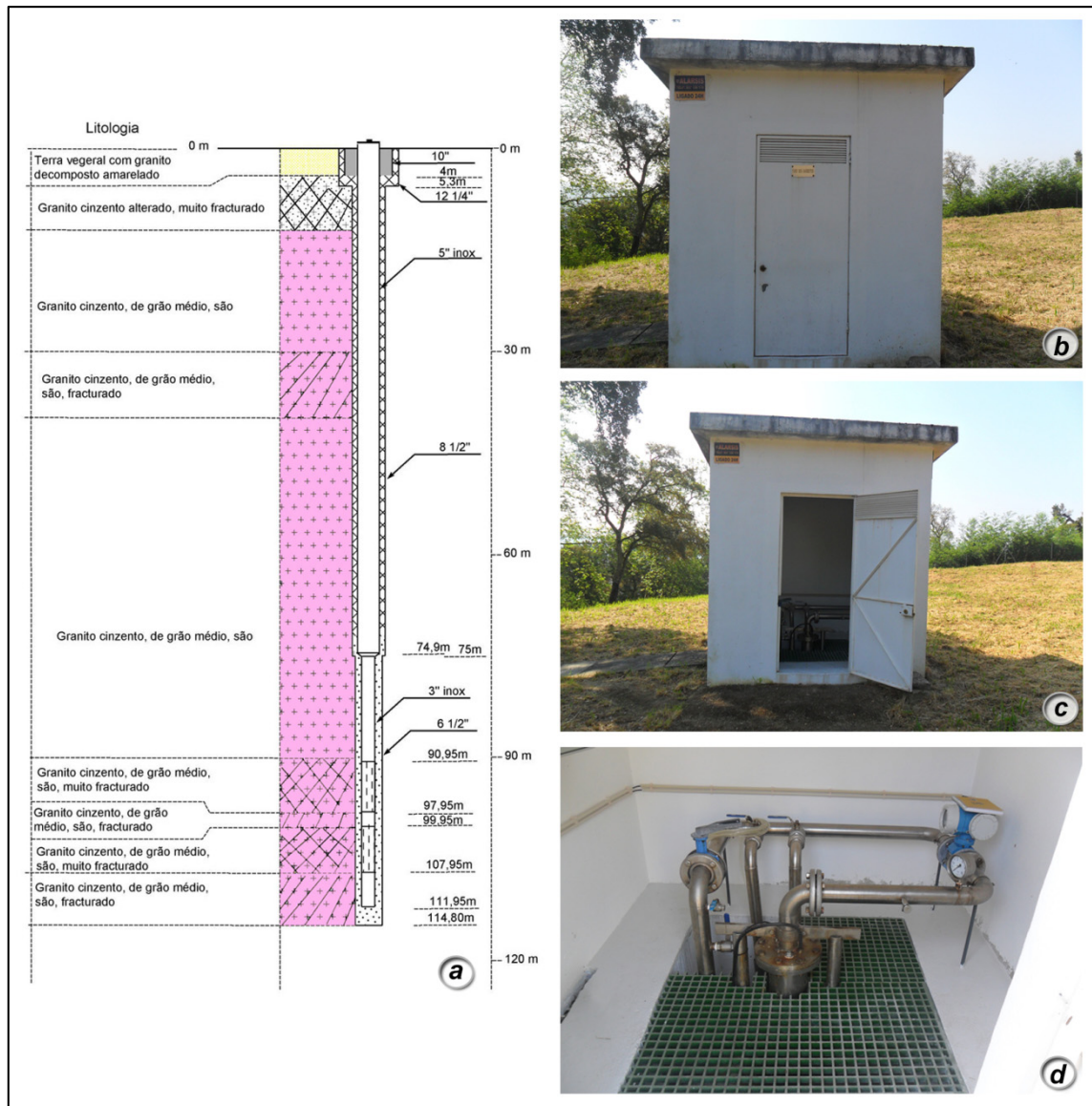


Figura 28. Furo Barbeitos: a) perfil geológico esquemático (adaptado de A.Cavaco, 1990); b) e c) aspectos da caseta de protecção; d) interior da caseta e boca do furo.

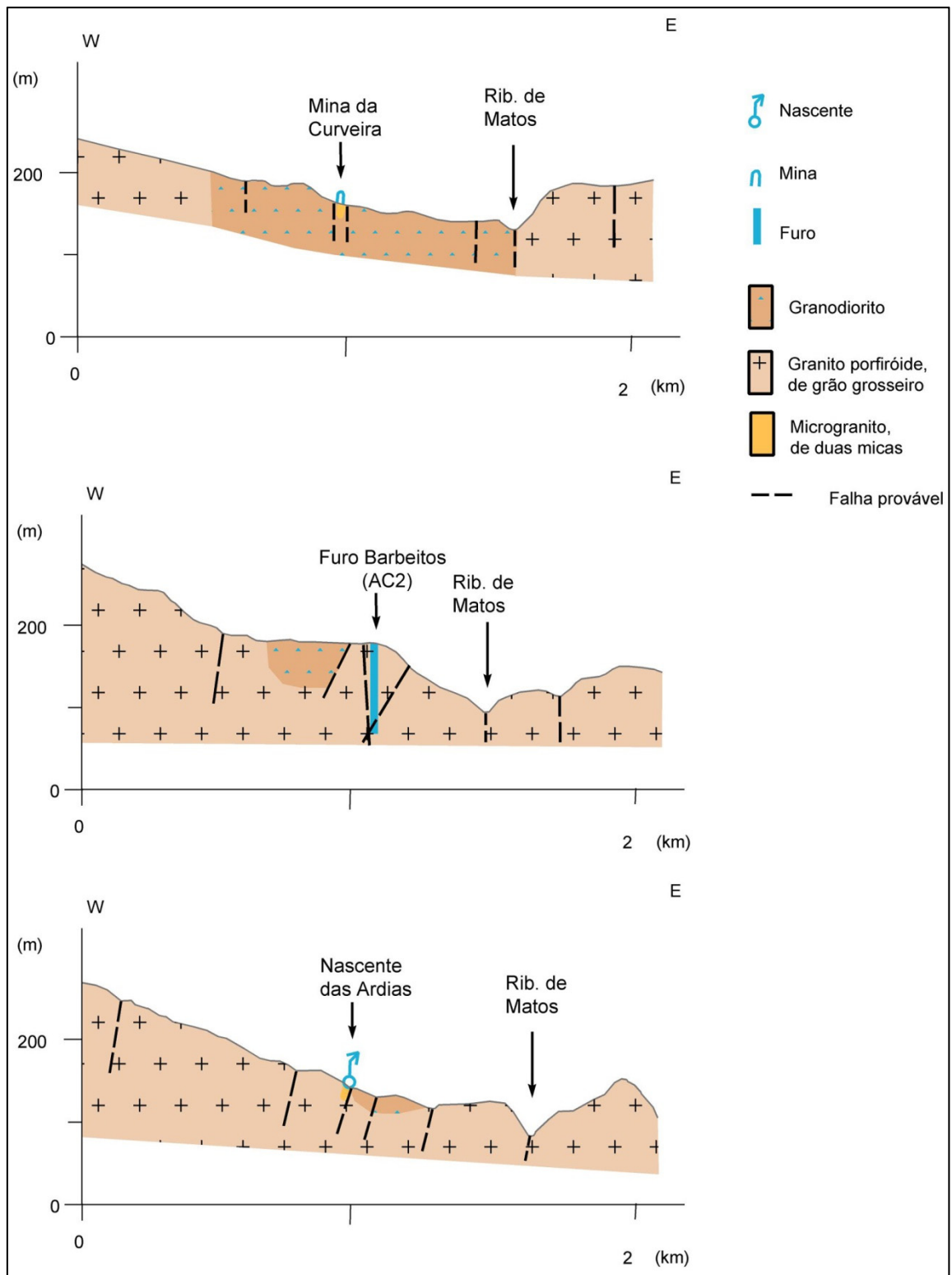


Figura 29. Perfis geológicos da área de Entre-os-Rios com a localização da Mina (ou Nascente) da Curveira, Furo Barbeitos e Nascente das Ardias; sobre-elevação vertical: 3 vezes escala horizontal (Teixeira, 2011).

5.4. Hidroclimatologia e recarga

A região das Termas de Entre-os-Rios enquadra-se na região centro do país – zona continental e província Atlântica do Norte – nas características típicas do subtipo climático de fachada atlântica (Daveau et al., 1977; Ribeiro et al., 1987, 1988), com um Inverno moderado (temperatura mínima entre 4 e 6°C) e um Verão ligeiramente mais rigoroso (temperatura máxima do mês mais quente superior a 29°C).

Em termos de precipitação média anual, esta é normalmente superior a 1000 mm podendo atingir os 1500 mm nas zonas mais elevadas (INAG, 2001), variando os valores de acordo com a estação e o período considerados: i) cerca de 1566 mm, para a estação udométrica de Penafiel (06H/01UG; período 1913-1996; dados disponibilizados pelo SNIRH, <http://snirh.pt/>); ii) cerca de 1700 mm, para a estação de Penafiel-Eja (período 1994-1998; Monteiro, 2005); cerca de 1335 mm, para a estação climatológica de Luzim (período 1984-1998; Monteiro, 2005; Teixeira 2011). No entanto, no decorrer do ano, evidenciam-se dois meses algo secos, cujas precipitações são inferiores a 30 mm.

Relativamente à temperatura média anual do ar, os dados da estação climatológica de Luzim, respeitantes ao período de 1984-1998 (Monteiro, 2005), conduziram aos seguintes resultados: o valor médio anual é cerca de 14°C, relevando o mês de Janeiro um valor mínimo (ca. 8°C) e Julho o valor máximo (ca. 21°C).

Quanto à evapotranspiração real média anual (ETR), défice hídrico (DH) e excedentes hídricos (EH), Teixeira (2011) propôs valores de 507,6 mm, 19,4 mm e 827,1 mm, respectivamente (Figura 30). INAG (2001), para a sub-bacia do rio Tâmega, numa área total de 2649,2 km², citou valores indicativos um pouco mais elevados de ETR (617,8 mm) e de DH (353 mm). No entanto, o valor dos excedentes hídricos, SH, é coincidente com o valor anteriormente evidenciado (825,4 mm). Em termos de escoamento superficial médio anual, de acordo com INAG (2001), o valor para a sub-bacia do rio Tâmega é cerca 719 mm.

Desta forma, existem importantes excedentes hídricos para a recarga profunda dos aquíferos, sendo este facto apoiado pelos trabalhos de Carvalho et al. (2000) e Carvalho (2006). Considerando estes autores taxas de infiltração na ordem dos 15%, estas conduziram a infiltrações de cerca de 200 mm, compatíveis com os excedentes calculados. No entanto, a recarga profunda (Carvalho, 2006) não deverá ultrapassar 3%, isto é, cerca de 40 mm.

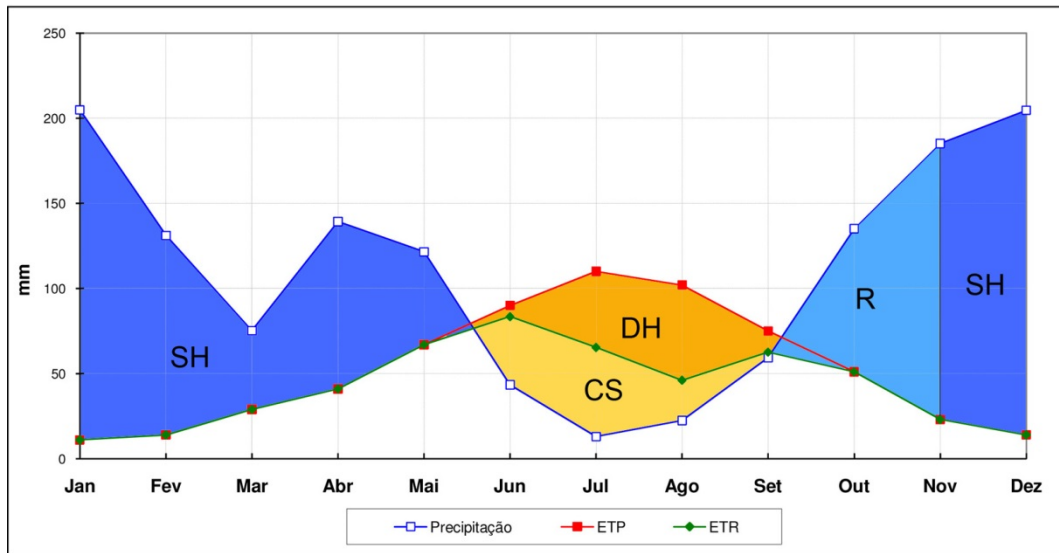


Figura 30. Balanço hidrológico sequencial mensal relativo à estação climatológica de Luzim (SH – Excedentes hídricos; DH – Déficit hídrico; CS - Cedência de água pelo solo; R – Reposição de água no solo), (Teixeira, 2011).

5.5. Caracterização hidrogeológica

Propõe-se aqui aprofundar o estudo hidrogeológico convencional das águas minerais de Entre-os-Rios recorrendo, quer aos dados disponíveis das nascentes clássicas, Torre, Curveira, Arcos Esquerda, Arcos Direita e Ardias, quer do furo Barbeitos.

Os resultados das nascentes clássicas serão apresentados separadamente dos do furo Barbeitos, uma vez que os períodos de análise são distintos. No entanto, far-se-á, posteriormente, uma discussão integrada e comparativa.

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados adoptar-se-ão siglas para as nascentes e furo, as quais serão as seguintes: Nascente da Torre – NT, Nascente da Curveira – NC, Nascente dos Arcos Esquerda – NAE, Nascente dos Arcos Direita – NAD e Furo Barbeitos - AC2.

Os parâmetros analisados nas nascentes clássicas e no furo Barbeitos encontram-se sintetizados no Quadro 7.

Quadro 7. Parâmetros organolépticos e físico-químicos e componente maioritária (aniões e catiões) e vestigiária analisados nas nascentes clássicas e/ou no furo Barbeitos.

Parâmetros organolépticos		Cheiro, Cor e Turvação
Parâmetros físico-químicos globais		Temperatura da água (°C); pH (in situ); pH (a 23°C); Condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); Resíduo seco a 180°C (mg/L); Mineralização Total (mg/L); Alcalinidade total (mg/L CaCO_3); Sulfuração total (mg/L); Dureza total (ppm CaCO_3); Sílica (mg/L SiO_2); CO_2 Total (mmol/L CO_2)
Componente maioritária (mg/L)	Aniões	Fluoreto; Cloreto; Brometo; Bicarbonato; Carbonato; Sulfidrato; Sulfato; Tiosulfato; Silicato; Nitrato; Nitrito; Fosfato
	Catiões	Lítio; Sódio; Potássio; Magnésio; Cálcio; Amónio
Componente vestigiária ($\mu\text{g/L}$)		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; Tálío; Chumbo; Bismuto; Urânio; Ferro

5.5.1. Nascentes clássicas

Os dados mais antigos aos quais se teve acesso para estas nascentes correspondem a análises históricas, realizadas por Ferreira da Silva (1896, 1909), encontrando-se sintetizados no Quadro 8.

Quadro 8. Composição elementar das águas das nascentes da Torre, Casas Novas, Ardias e Curveira (adaptado de Ferreira da Silva, 1896, 1909).

Composição elementar das águas das nascentes da Torre, Casas Novas, Ardias e Curveira em Entre-os-Rios (adaptado de Ferreira da Silva, 1896, 1909)				
Parâmetros (mg/L)	Torre	Casas Novas	Ardias	Curveira
Acido carbonico total CO ₃	179,69	168,994	221,056	202,316
Enxofre dos sulfhydratos (S)	25,54	22,888	24,017	22,802
Acido hyposulfuroso (S ₂ O ₃)	0,95	1,185	0,447	0,559
Acido carbonico (CO ₃) combinado	95,69	-	-	
Acido sulfurico (H ₂ SO ₄)	32,96	29,629	20,956	28,55
Chlora	64,07	57,656	57,098	52,788
Bromio, iodo e fluor	vestigios nitidos	vestigios nitidos	0,1619	0,0765
Acido borico	vestigios nitidos	vestigios nitidos	vestigios nitidos	vestigios nitidos
Arsenio	nullo	nullo	vestigios	vestigios
Silica (SiO ₂)	43,87	46,217	72,937	74,083
Sodio	140,68	132,474	125,152	124,512
Potassio	2,34	2,497	3,156	2,336
Lithio	0,48	0,895	0,688	0,577
Ammonio (AzH ₄)	1,04	0,312	0,647	0,66
Calcio	4,11	2,736	4,136	5,078
Magnesio	vestigios nitidos	0,952	3,18	0,603
Oxydo de ferro, alumina e acido phosphorico	0,62	2,4	1,17	0,171
Materias organicas	6,91	9,45	12,6	13,512
Materias fixas doseadas	419,57	309,643	-	-
Peso do residuo seco a 180°	438,58	420,725	416,845	419,85
Residuo sulfatado	500,91	503,937	482,92	485,05
Alcalinidade total, expressa em H ₂ SO ₄	105,64	191,727	187,325	185,858

Nota: a grafia antiga foi mantida na descrição dos parâmetros.

Retomar-se-ão estas análises históricas no final deste tópico, para avaliar as variações ocorridas no espaço temporal superior a 100 anos.

No que diz respeito às análises compreendidas entre 1938 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 das 4 nascentes apresentam de forma sistemática um cheiro a gás sulfídrico, uma coloração nula e, em termos de turvação, são límpidas.

Temperatura

Relativamente à temperatura, não foi possível obter o seu valor para todas as datas analisadas, tal como se pode observar na Figura 31. Relativamente aos valores disponíveis, constata-se que a temperatura mediana da Nascente da Torre (NT) é de 19°C, sendo ligeiramente superior à da Nascente da Curveira (NC), à da Nascente dos Arcos Esquerda (NAE) e à da Nascente dos Arcos Direita (NAD), as quais apresentam temperaturas medianas de 17°C, 16,9°C e 16,4°C, respectivamente (Figura 32).

Uma vez que a temperatura média anual do ar nesta região é de 14°C, e de acordo com o critério de Schöeller (1962), as águas de todas as nascentes classificam-se como ortotermais, com excepção da NT, que é hipertermal.

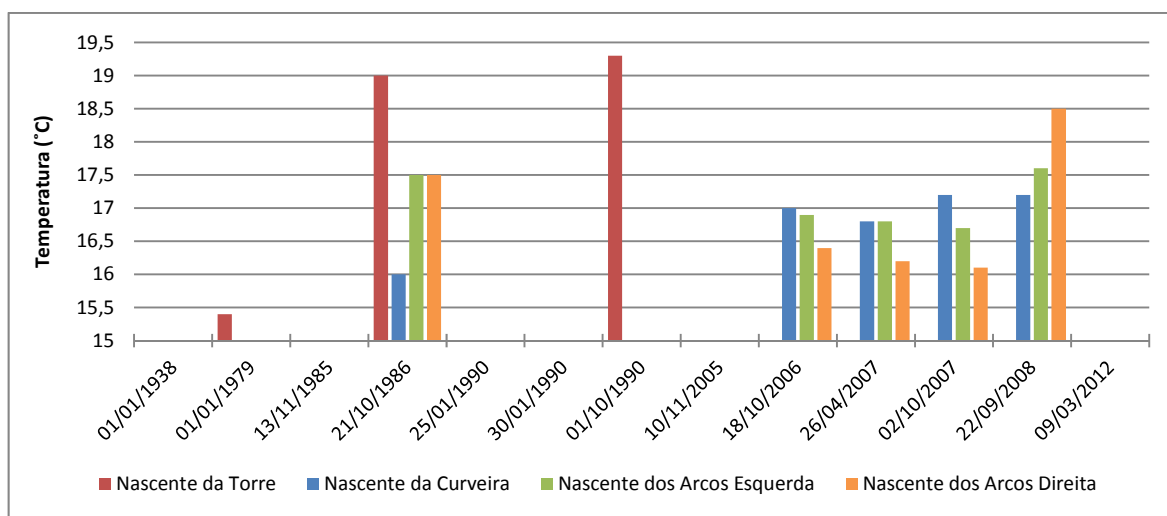


Figura 31. Valores da temperatura da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 1/1/1979 e 22/9/2008.

pH

No que respeita ao pH, recorreu-se sempre que possível aos valores determinados “in situ”, sendo utilizados os valores medidos em laboratório para os restantes casos.

As águas das 4 nascentes são muito idênticas, sendo as medianas de 8.68, 8.59, 8.41 e 8.84, para a NT, a NC, a NAE e a NAD, respectivamente (Figura 34). As NAE e NAD exibem uma variação temporal mais notória que a das restantes nascentes (Figura 33).

Assim, estas águas classificam-se como alcalinas e enquadram-se, tal como definido por Machado (1988), no sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00.

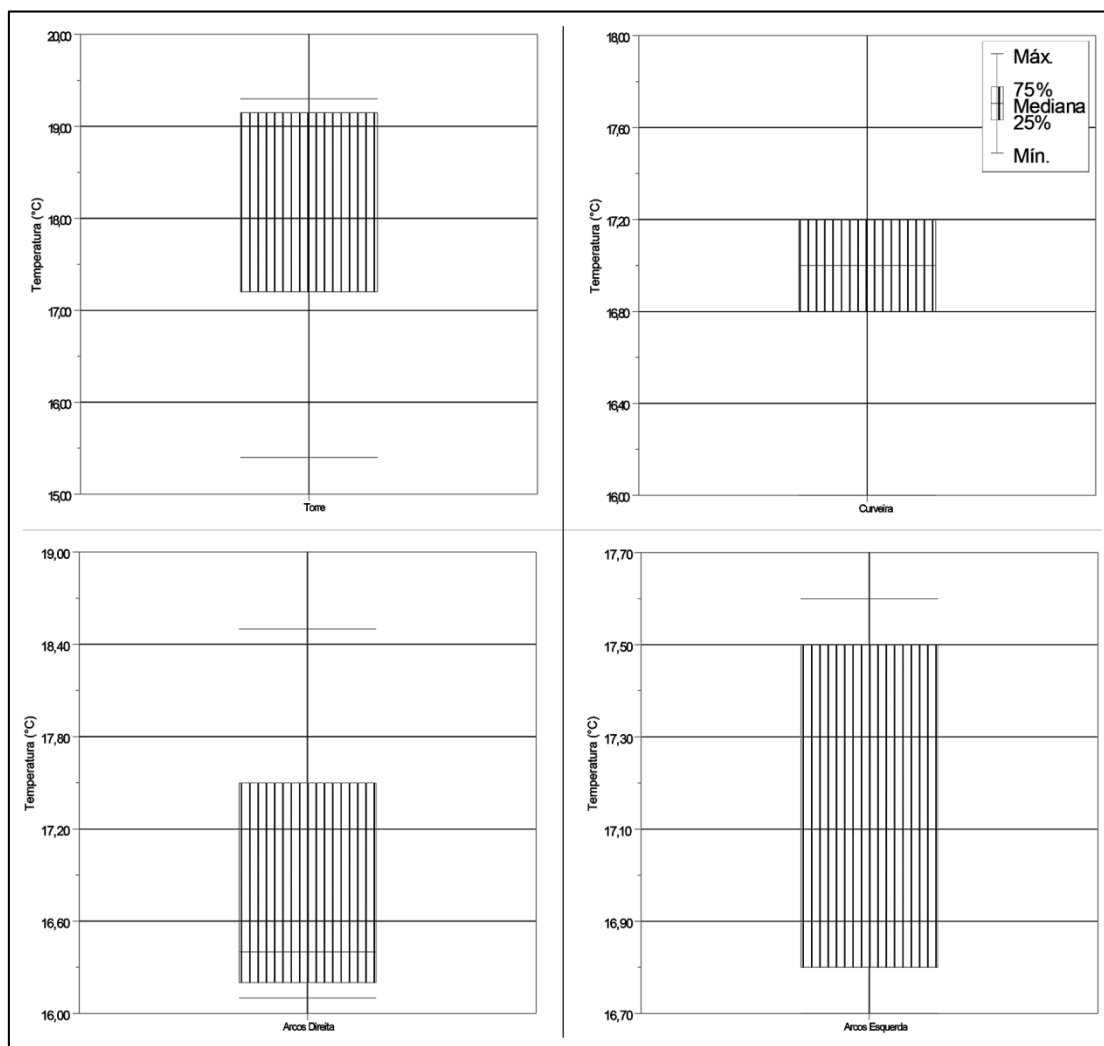


Figura 32. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos à temperatura (°C) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1979 e 22/9/2008.

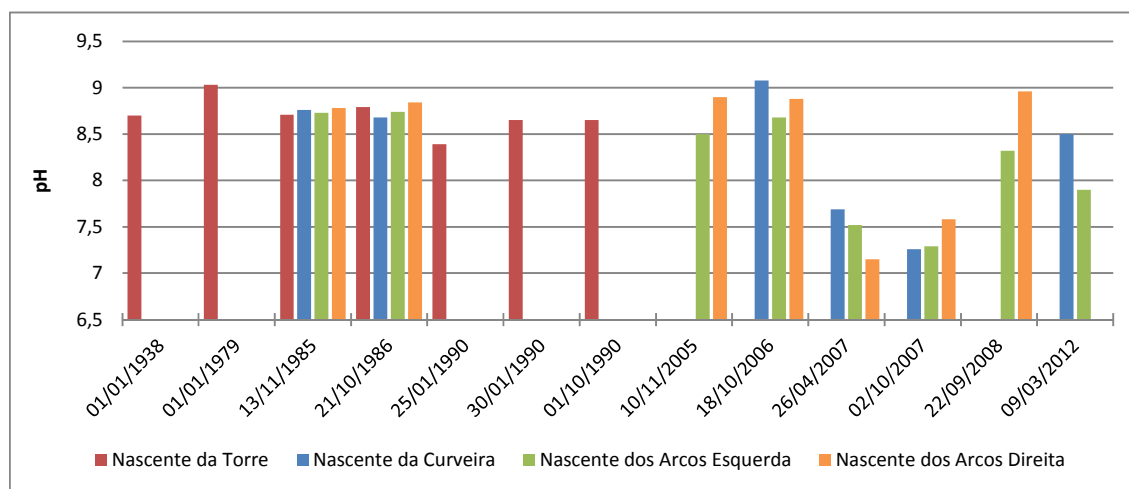


Figura 33. Valores de pH da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.

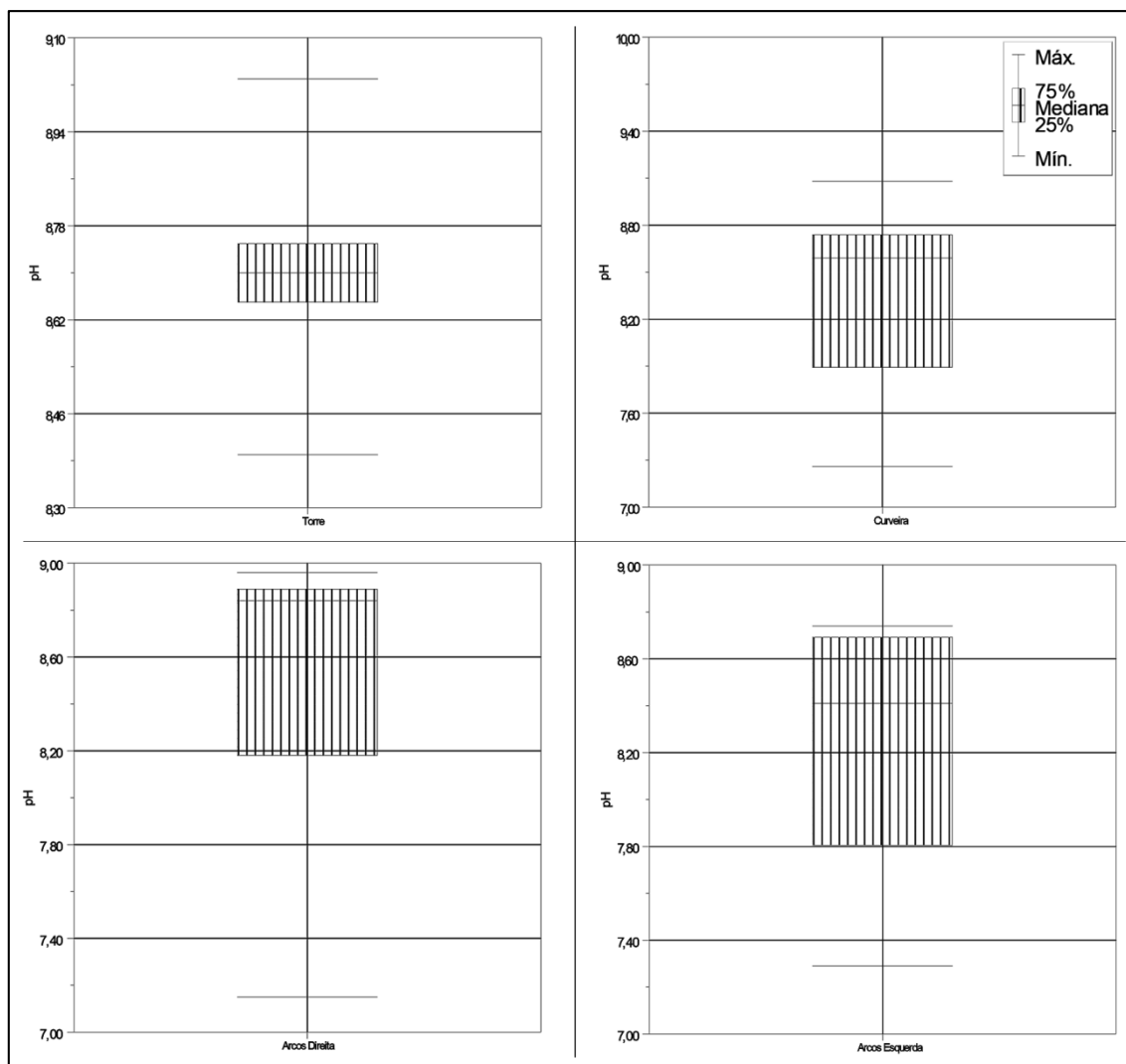


Figura 34. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos ao pH para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.

Potencial redox

Relativamente ao potencial redox (Eh) os valores a analisar são escassos, no entanto, observando a Figura 35 e a Figura 36 pode afirmar-se que estas águas apresentam um carácter claramente redutor. Uma vez que para a NT apenas se dispunha de um valor, não foi possível construir o diagrama de caixa e fio. A NT é, contudo, a que apresenta o valor mais baixo de Eh, -332 mV. Por seu turno, a NC apresenta valores entre -196 e -270 mV, a NAE entre -168 e -263 mV e na NAD os valores oscilam entre -95 e -170 mV. As medianas das nascentes têm valores próximos, -182 mV (NAE), -174 mV (NC) e -147 mV (NAD). Segundo Machado (1988) e Calado (2001), o carácter marcadamente redutor destas águas advém da presença de formas reduzidas de enxofre, tal como se verificará mais adiante.

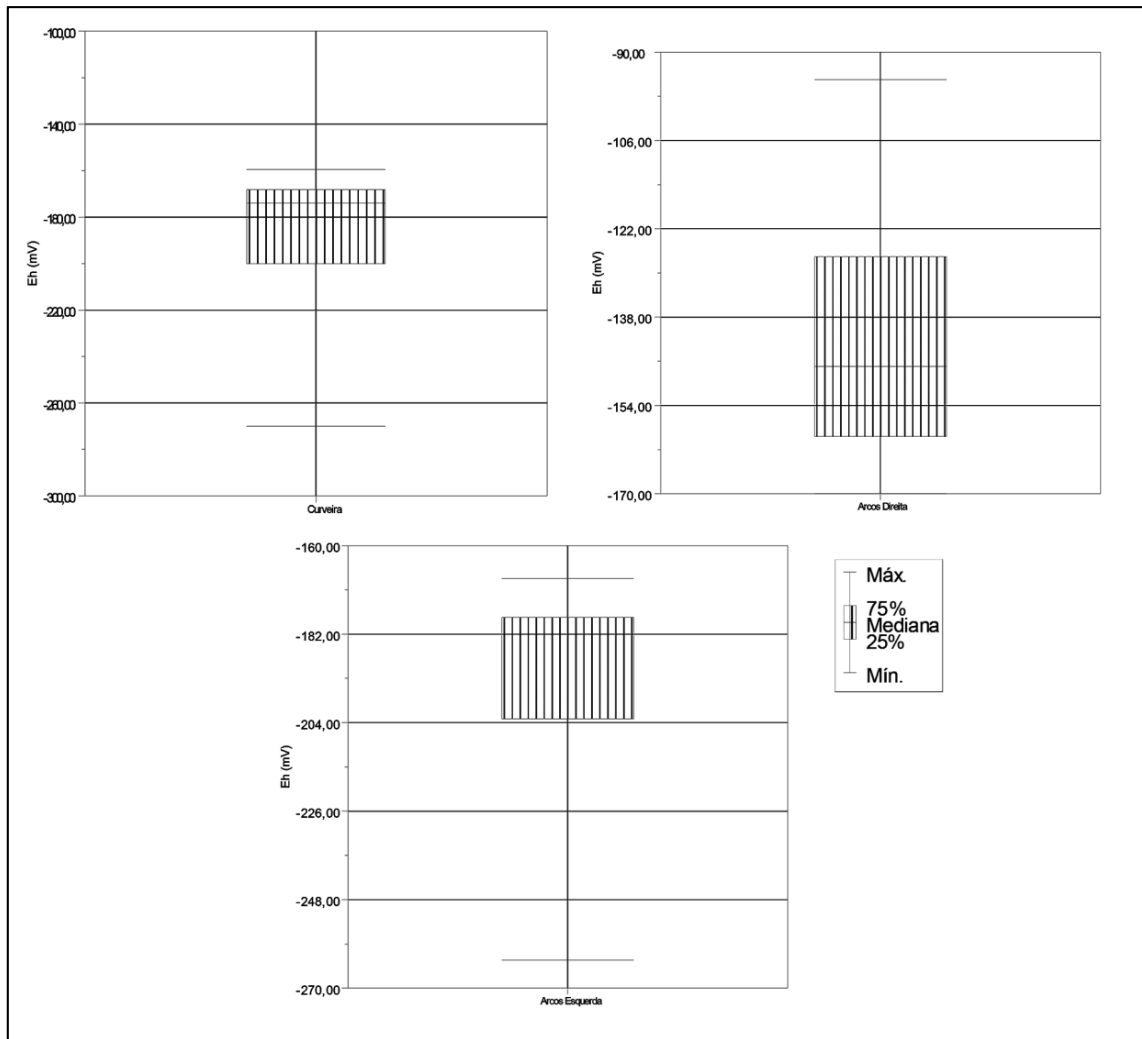


Figura 35. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos ao Eh para as águas das nascentes da Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 21/10/1986 e 2/10/2007.

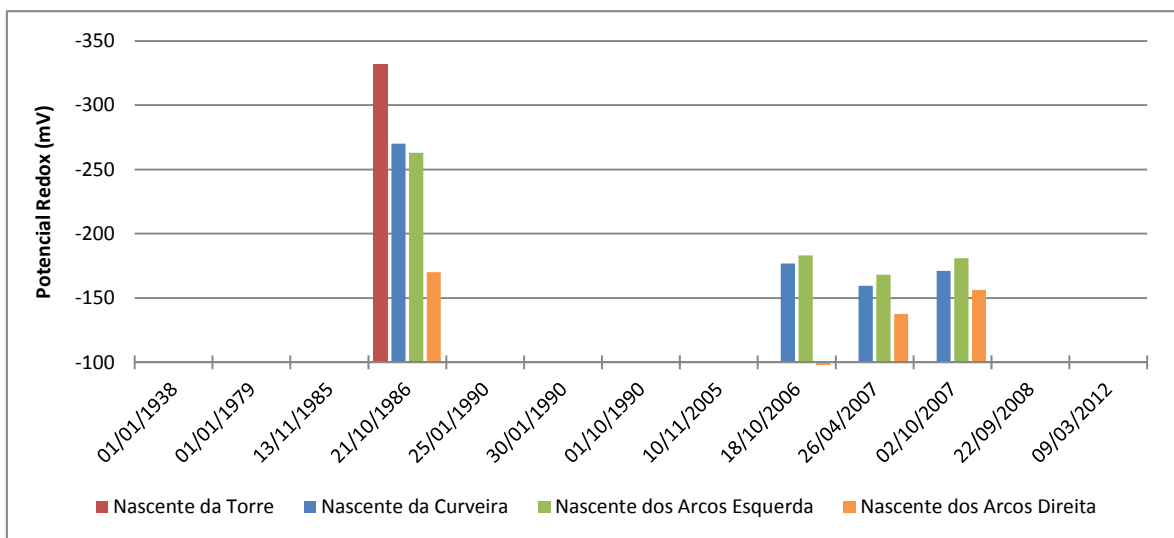


Figura 36. Valores de Eh da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 21/10/1986 e 2/10/2007.

Condutividade eléctrica

No que diz respeito à condutividade eléctrica as nascentes apresentam valores muito próximos com medianas de $552 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na NT, $596 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na NC, $589 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na NAD e $564 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na NAE. Os valores mínimo e máximo foram ambos registados na NAD, $335 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, em 21/10/1986, e $739 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, em 22/9/2008, respectivamente (Figura 37 e Figura 38).

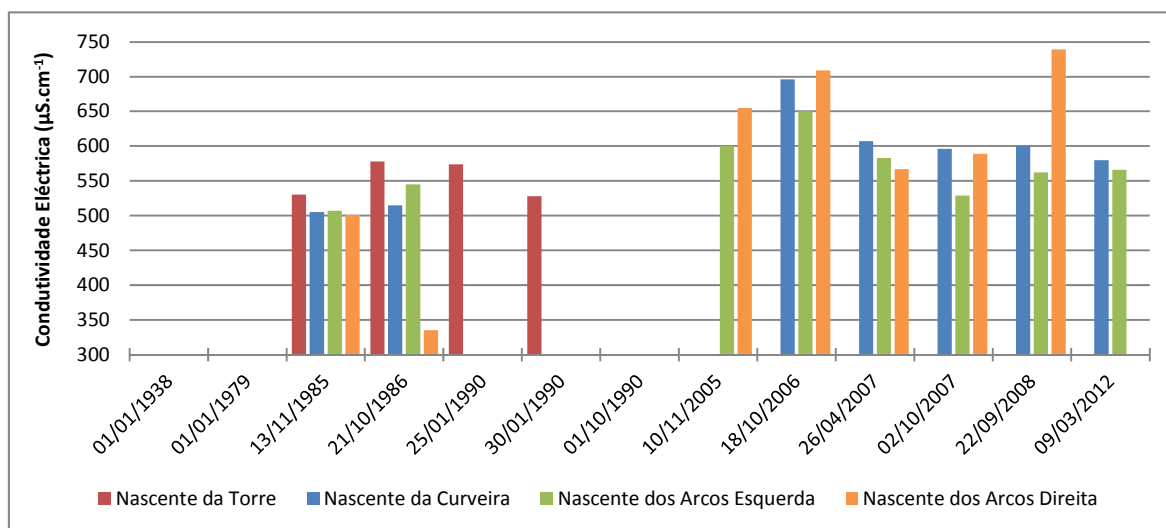


Figura 37. Valores de condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) da água das 4 nascentes para o período compreendido entre 13/11/1985 e 9/3/2012.

Resíduo seco

À semelhança do Eh, os valores a analisar são escassos, oscilando entre os 399 mg/L e os 428 mg/L (Figura 39).

A NT apresenta o maior número de dados (4) exibindo uma mediana de $415,2 \text{ mg/L}$. Para as restantes nascentes apenas existiam dois valores. Desta forma, optou-se por não construir o diagrama de caixa e fio. Os valores da NC oscilam entre $420,8 \text{ mg/L}$ e $425,6 \text{ mg/L}$. Por seu turno, as NAE e NAD surgem com valores muito próximos, sendo o valor máximo para ambas de $405,6 \text{ mg/L}$ e o mínimo de $403,6 \text{ mg/L}$ e 399 mg/L , respectivamente.

Segundo Mendes & Oliveira (2004), esta água classifica-se como de mineralização média, face aos valores de condutividade eléctrica. No entanto, de acordo com outros autores, tais como Lepierre (1930-31), Acciaiuoli (1952/53) e Herculano de Carvalho et al. (1961), esta água cataloga-se como fracamente mineralizada, uma vez que o total de sólidos dissolvidos se situa entre 200 e 1000 mg/L .

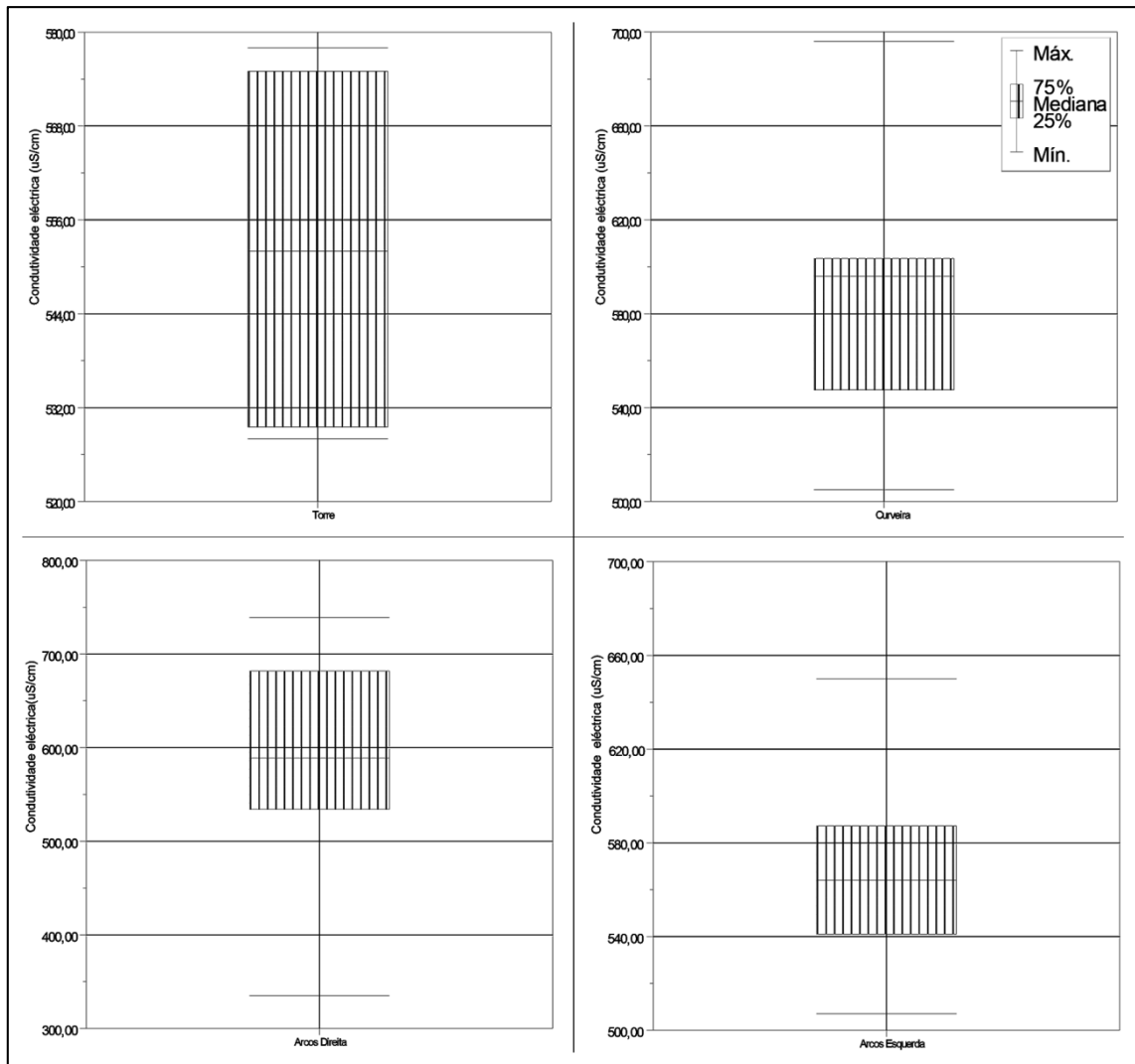


Figura 38. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos à condutividade eléctrica para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 13/11/1985 e 9/3/2012.

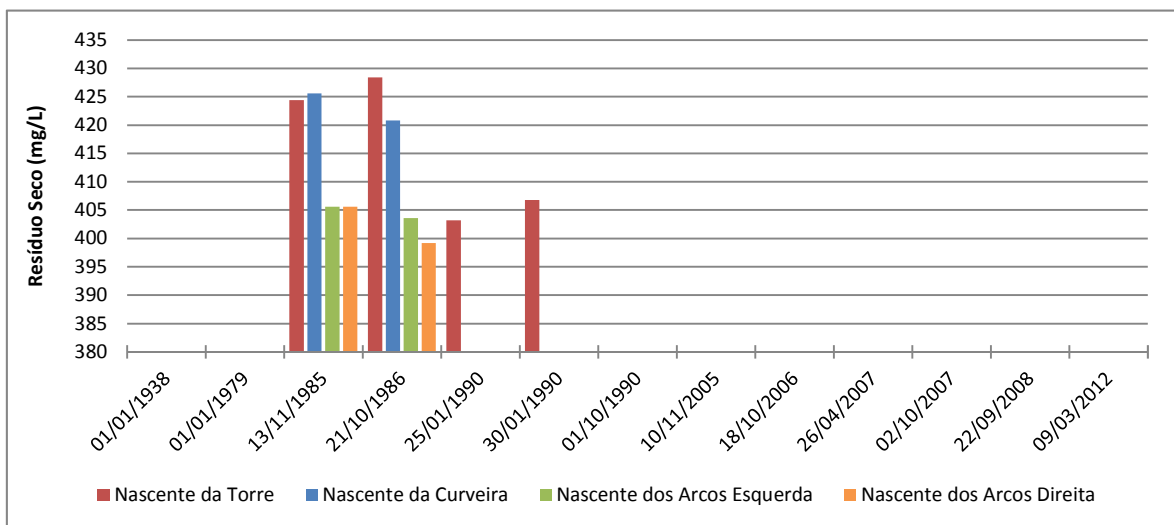


Figura 39. Valores de resíduo seco a 180°C (mg/L) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 13/11/1985 e 30/1/1990.

Alcalinidade total

Este parâmetro apresenta uma baixa variabilidade ao longo do tempo analisado (Figura 40). Os valores mais baixos registaram-se, em 9/3/2012, na NC com 130 mg/L e na NAE com 140 mg/L. As medianas das 4 nascentes apresentam valores próximos, oscilando entre 177,7 mg/L na NAD e 190,2 mg/L na NT (Figura 41).

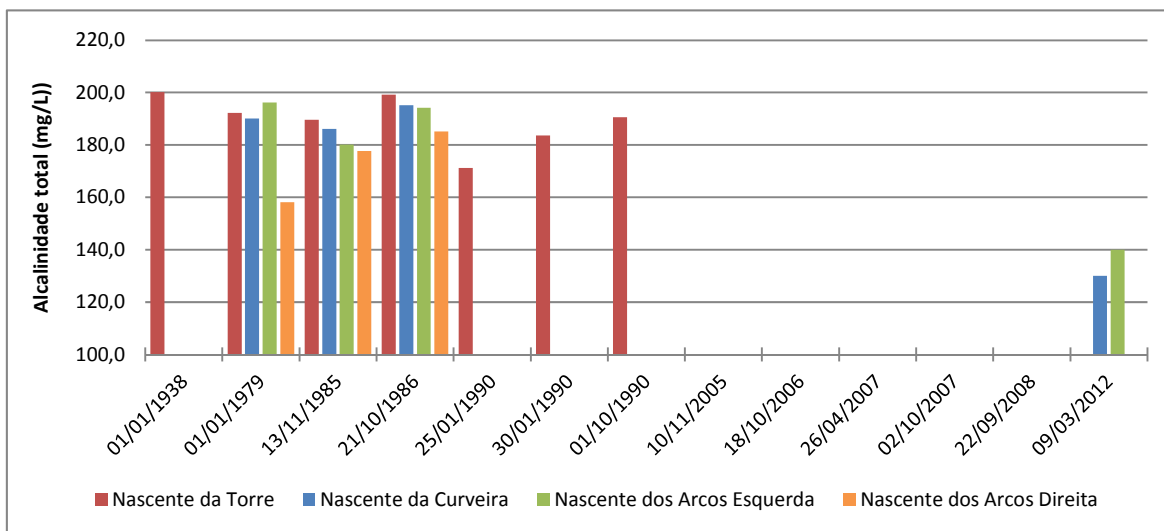


Figura 40. Valores de alcalinidade total (mg/L de CaCO₃) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1938 e 9/3/2012.

Sulfuração total

Com excepção da NAD cuja mediana é de 18 mg/L, as restantes nascentes apresentam concentrações medianas muito próximas, 24,9 mg/L (NT), 24 mg/L (NC) e 23,8 mg/L (NAE). O valor máximo detectado foi de 27,7 mg/L na NAE, em 13/11/1985, e o valor mínimo de 9,8 mg/L na NAD, em 1/1/1979 (Figura 42 e Figura 44).

De acordo com Machado (1988), estes valores de sulfuração são os mais elevados no sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00, com valores médios de $1,1 \pm 0,7$ mg/L, constituindo assim uma anomalia neste sub-grupo.

A este respeito salienta-se o facto de Ferreira da Silva (1896, 1909) apresentar um gráfico de sulfuração de diversas águas minerais portuguesas, no qual se destacam as águas de Entre-os-Rios pelo seu mais elevado grau de sulfuração, aliado a sua mais baixa temperatura (Figura 43).

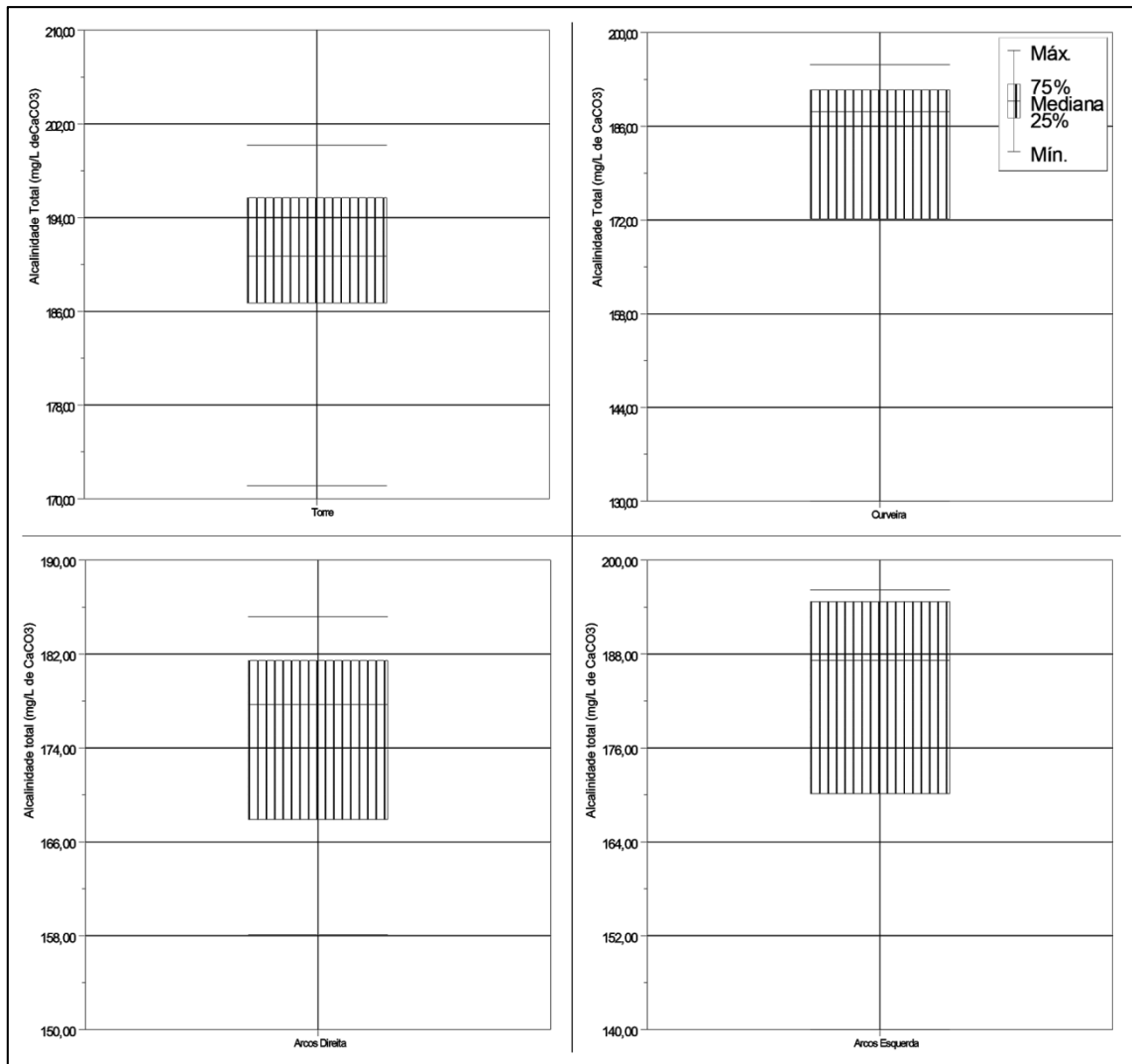


Figura 41. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos à alcalinidade total (mg/L de CaCO₃) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.

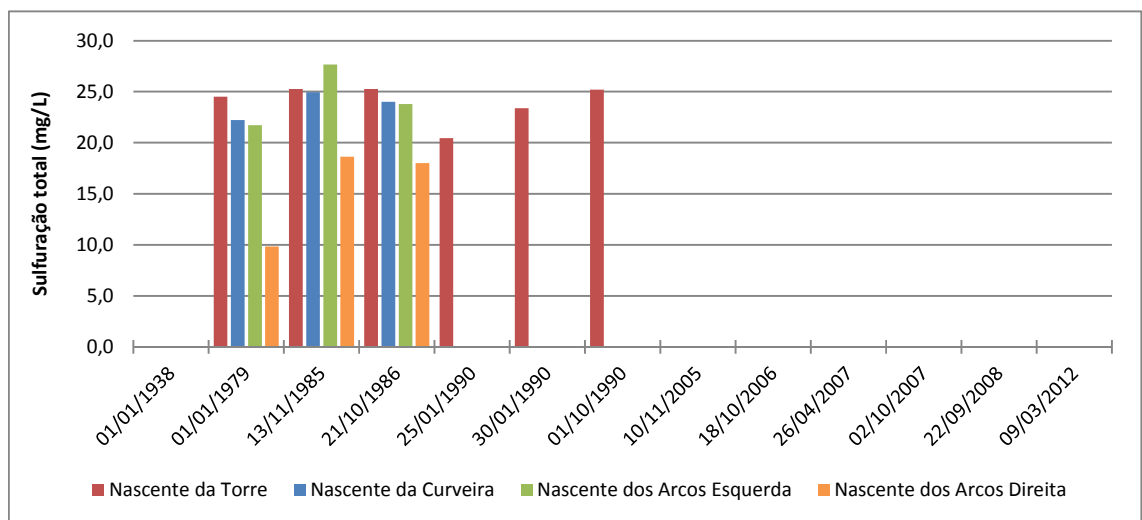


Figura 42. Valores de sulfuração total (mg/L) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1/1/1979 e 1/10/1990.

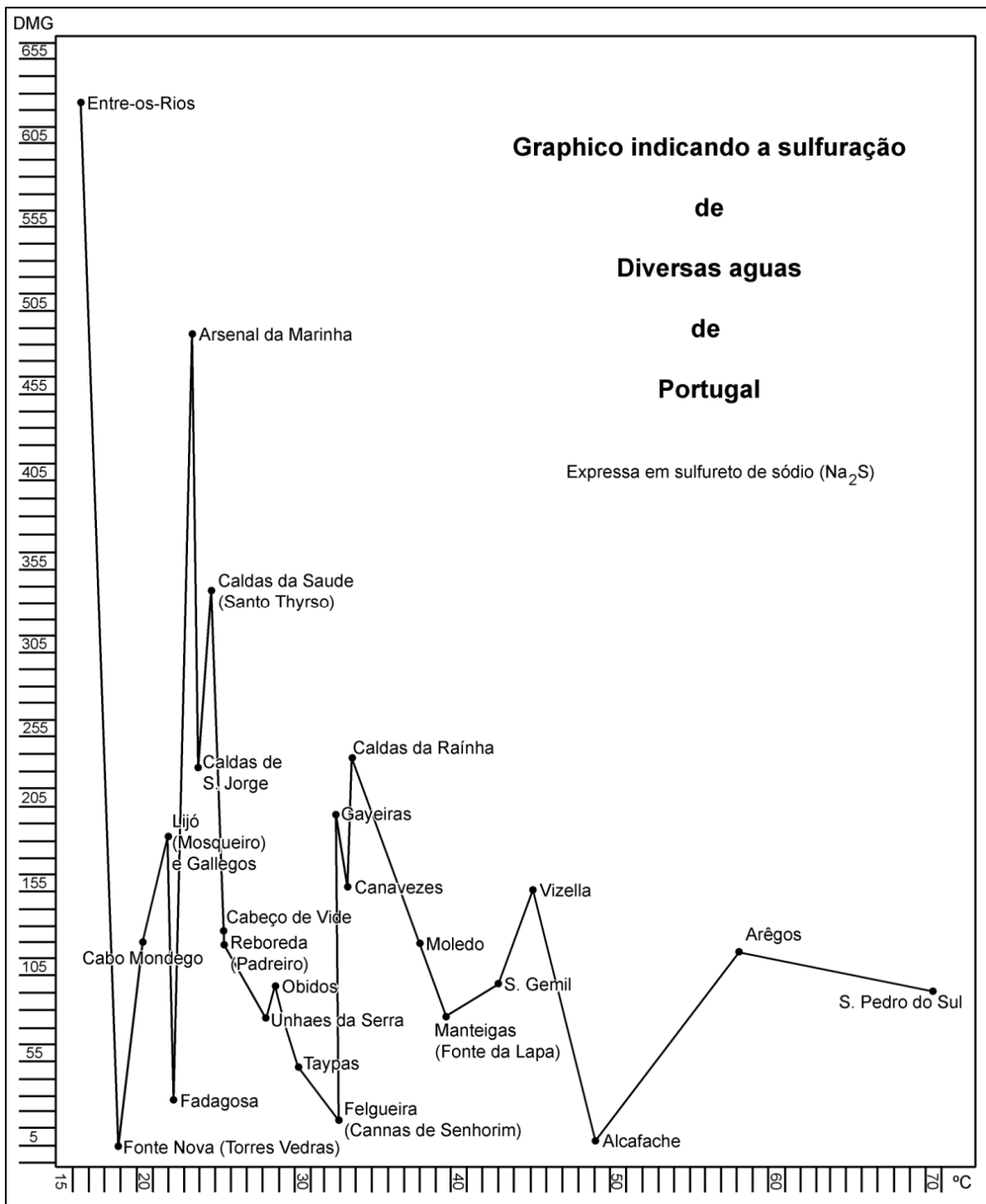


Figura 43. Valores de sulfuração, expressa em decimiligramas de sulfureto de sódio e temperatura (°C) de diversas águas minerais portuguesas (adaptado de Ferreira da Silva, 1896, 1909).

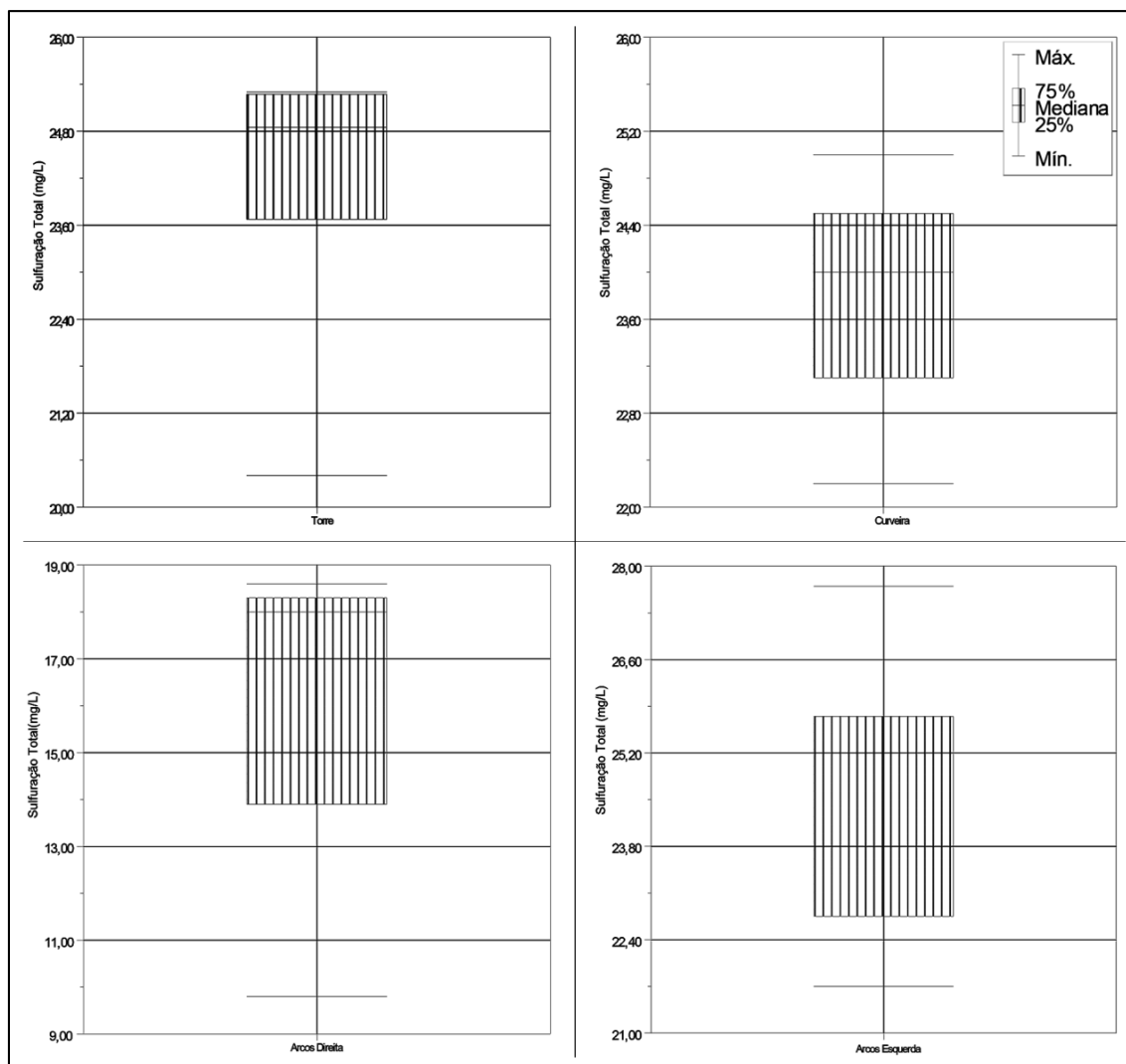


Figura 44. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos à sulfuração total (mg/L) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1979 e 1/10/1990.

Dureza total

Este parâmetro apresenta uma variabilidade baixa no decurso do período analisado (Figura 45).

As águas da NT, NAD e NAE apresentam valores muito semelhantes, rondando a mediana em torno de 1 ppm de CaCO_3 . A NC surge com valores um pouco superiores, entre 1,3 e 1,65 ppm de CaCO_3 (Figura 46).

Estes valores são superiores aos apresentados por Machado (1988) para o sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00: $0,35 \pm 0,23$ ppm de CaCO_3 .

De acordo com Mendes & Oliveira (2004) esta água é considerada muito branda.

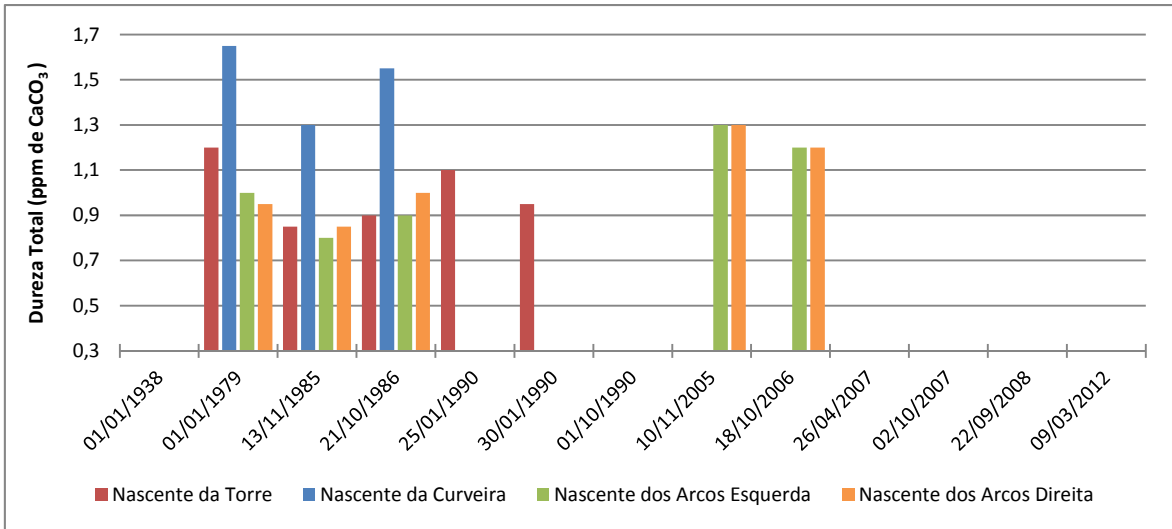


Figura 45. Valores de dureza total (ppm de CaCO₃) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1/1/1979 e 18/10/2006.

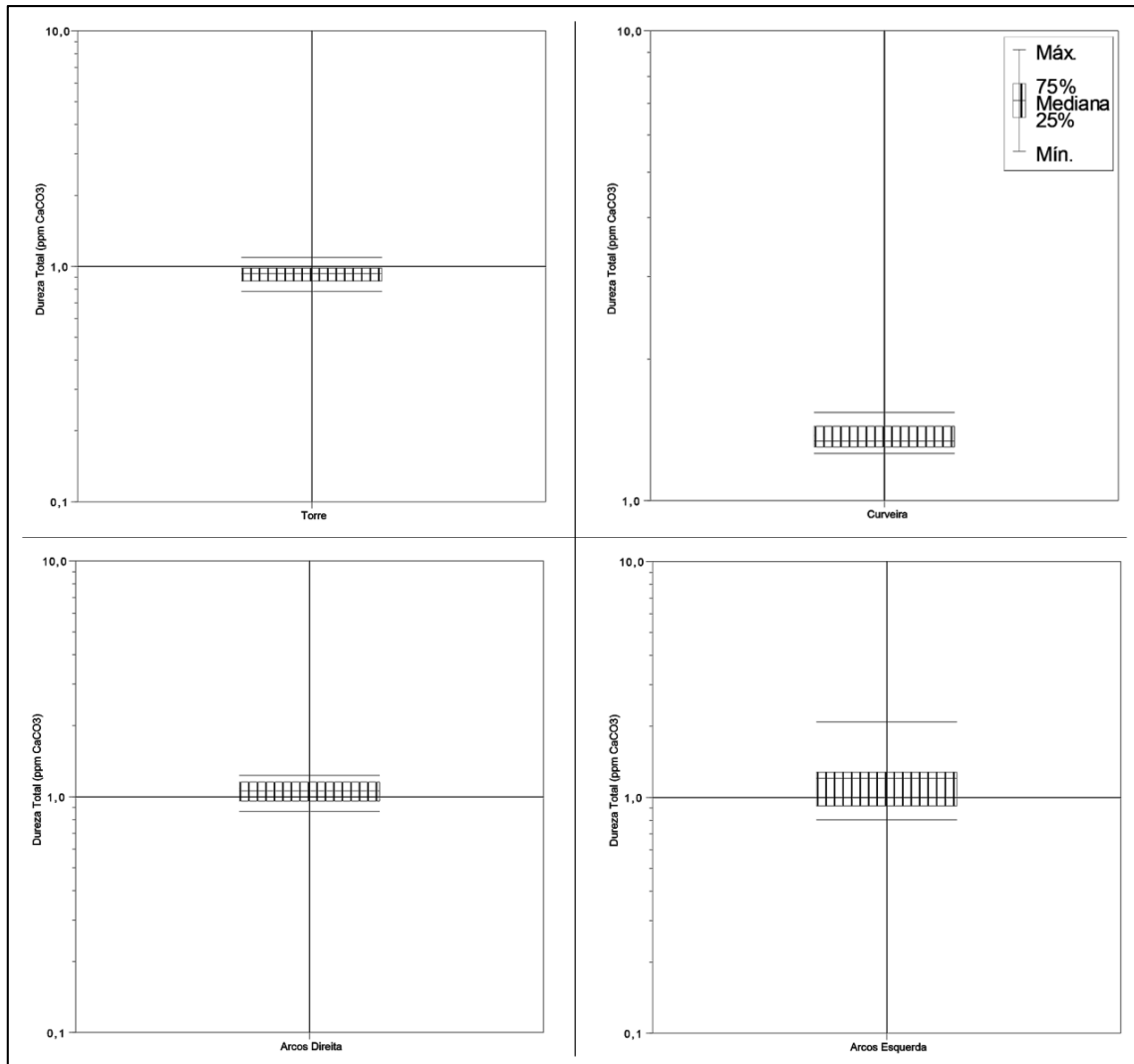


Figura 46. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos à dureza total (ppm de CaCO₃) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1/1/1979 e 18/10/2006.

Sílica

As análises relativas ao ano de 1985 correspondem às concentrações máximas de sílica: a NC com um teor de 78,8 mg/L, seguida da NT com 61,4 mg/L, a NAE com 60,1 mg/L e a NAD com 59 mg/L. O teor mínimo atingido foi de 41 mg/L na NAE, em 9/3/2012 (Figura 47). As concentrações medianas são muito próximas, cerca de 44 mg/L, com exceção da NC, cujo valor é de 57,4 mg/L (Figura 48).

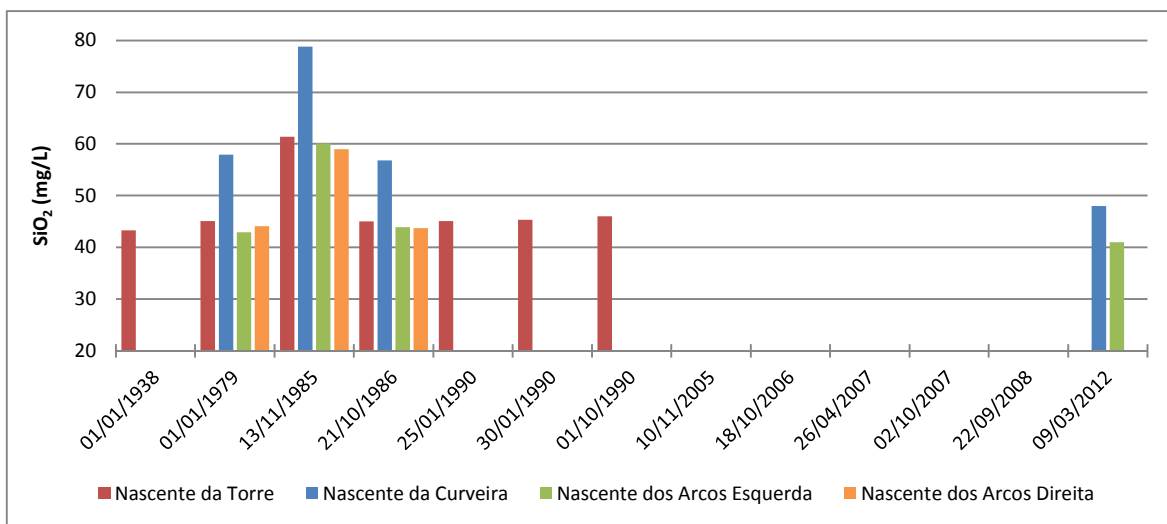


Figura 47. Valores de sílica (mg/L) da água das 4 nascentes no período compreendido entre 1/1/1938 e 9/3/2012.

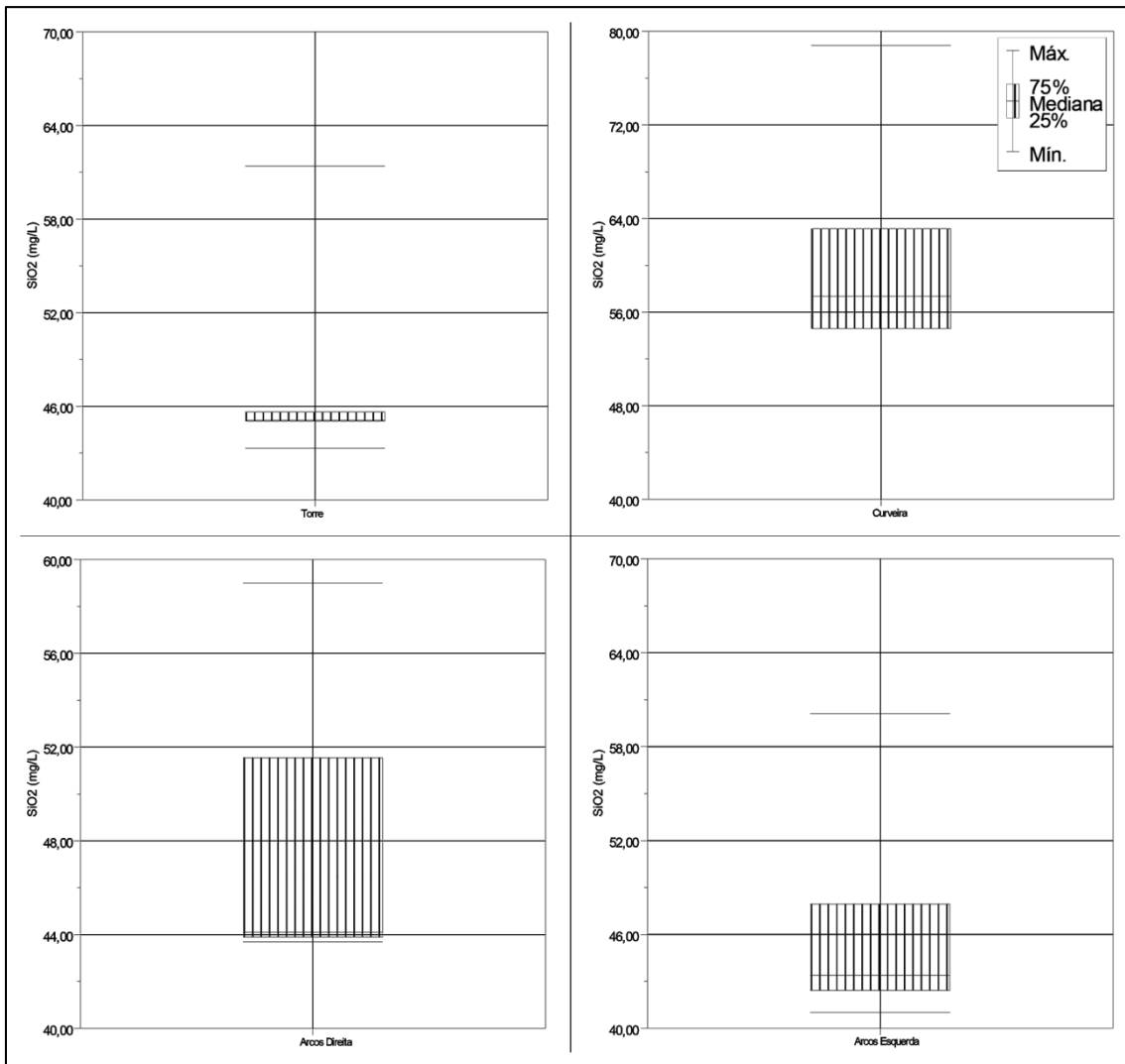


Figura 48. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à sílica (mg/L) para as águas das nascentes da Torre, Curveira, Arcos Direita e Arcos Esquerda no período compreendido entre 1938 e 9/3/2012.

Componente maioritária: Aniões

Relativamente ao grupo dos aniões, não foi possível fazer a análise temporal dos 12 analisados, uma vez que as concentrações de iodeto, de nitrato e de nitrito eram inferiores aos limites de detecção do método (Figura 49). Por outro lado, face ao escasso número de análises de diversos aniões, apenas foi possível construir os diagramas de caixa e fio para: o bicarbonato (HCO_3), na NT, NC e NAE; o carbonato (CO_3), na NT; o sulfato (SO_4), o cloreto (Cl) e o fluoreto (F), na NT, NC, NAE e NAD (Figura 50).

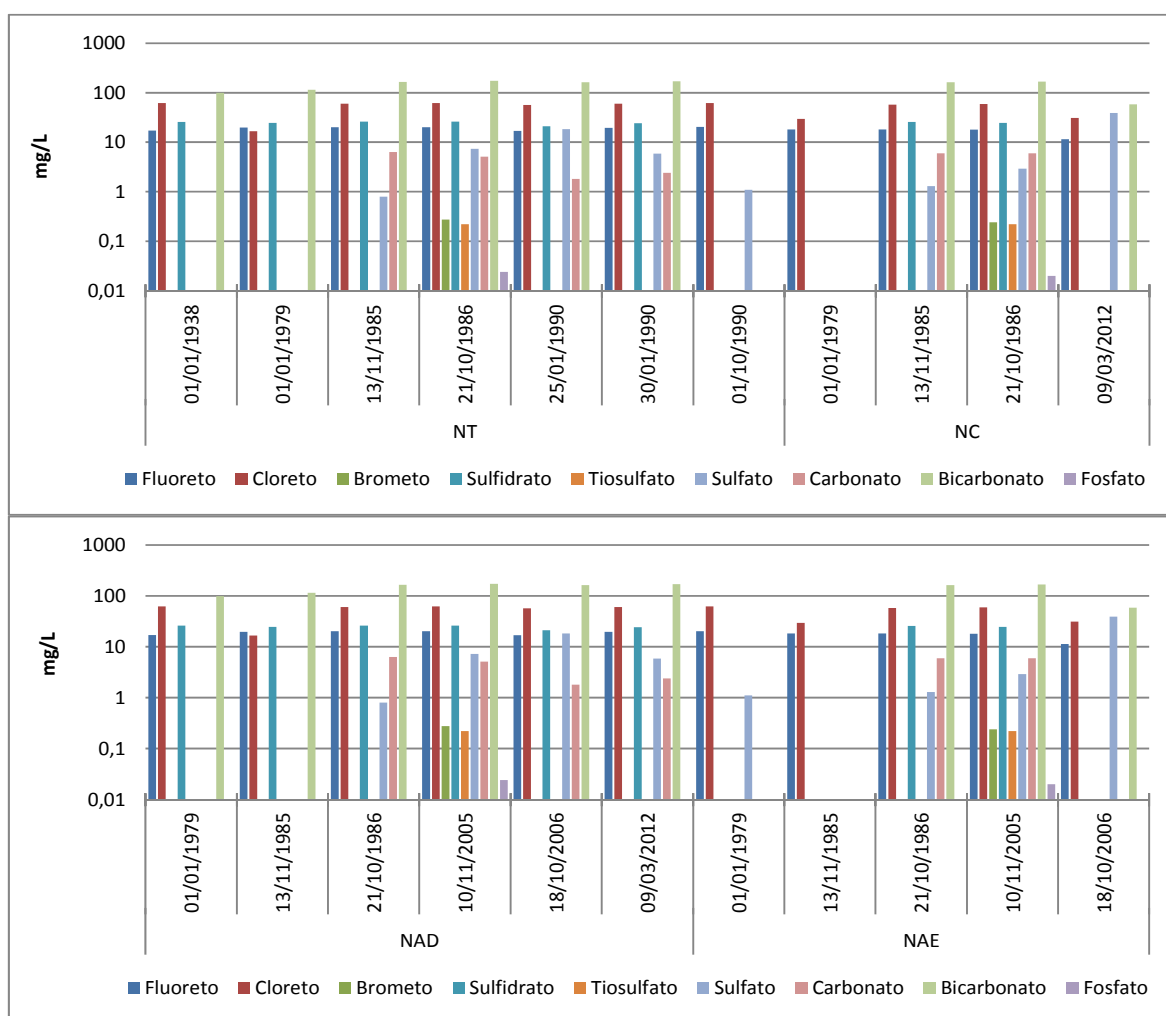


Figura 49. Valores de F, Cl, Br, HS, S_2O_3 , SO_4 , CO_3 , HCO_3 e H_2PO_4 para a água das 4 nascentes no período de 1/1/1938 a 9/3/2012.

Desta forma, no grupo dos aniões presentes nas nascentes clássicas, destaca-se o HCO_3 , com uma variação pouco significativa ao longo do tempo, com concentrações medianas entre 100 e 200 mg/L, tendo sido o valor máximo registado de 173,6 mg/L na NT, em 21/10/1986, e o mínimo de 58,6 mg/L na NC, em 9/3/2012.

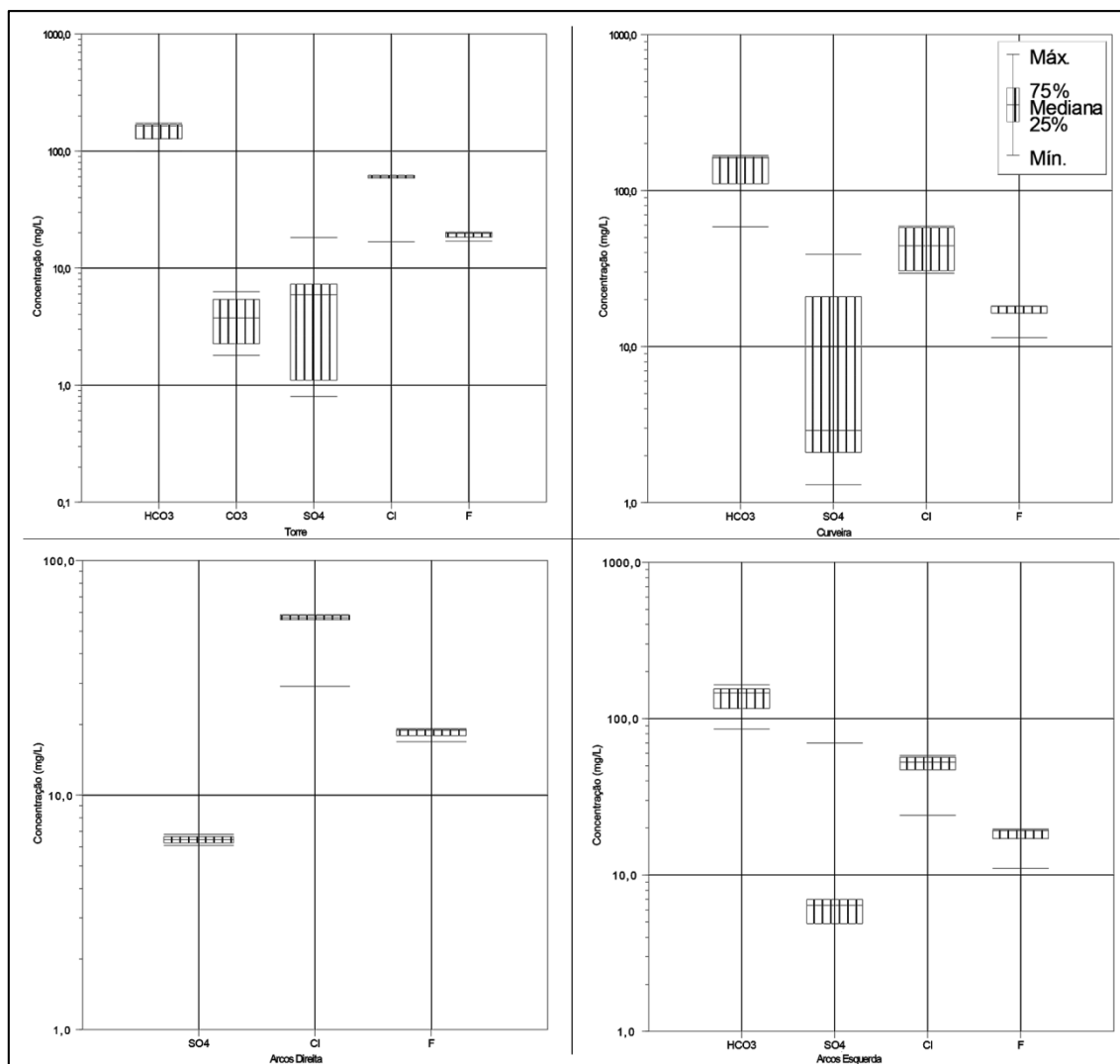


Figura 50. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos aos principais aniões, HCO₃, CO₃, SO₄, Cl e F, para a água das 4 nascentes no período de 1938 a 9/3/2012.

Com concentrações medianas entre 10 a 100 mg/L encontram-se o Cl, o sulfidrato (HS) e o F. Relativamente ao Cl, verificou-se que as concentrações máxima e mínima correspondem à NT, com 62,1 mg/L e 16,7 mg/L. No que diz respeito ao HS, pode afirmar-se que apresenta uma variabilidade reduzida, uma vez que apresenta baixa dispersão nos valores analisados. Os valores da mediana rondam os 26 mg/L na NT, na NC e na NAE, sendo ligeiramente mais baixos (18,2 mg/L) na NAD. O valor mais baixo registado foi de 17,4 mg/L na NAD e o mais elevado de 28,5 mg/L na NAE. Por último, o F atingiu o teor mínimo de 11 mg/L na NAE e o máximo de 20,3 mg/L na NT; por sua vez, as concentrações medianas obtidas foram de 18,1 mg/L (NC), 18,9 mg/L (NAD), 19,2 mg/L (NAE) e 19,7 mg/L (NT). Os teores de F reiteram as conclusões de Machado (1988) e Calado (2001), os quais referem como características das águas sulfúreas concentrações de F superiores a 5 mg/L.

No intervalo de 1 a 10 mg/L surge o SO_4 e o CO_3 . O SO_4 exibe grande variabilidade temporal, pois embora as suas concentrações medianas se encontrem neste intervalo – NC (2,9 mg/L), NT (5,9 mg/L), NAE (6,4 mg/L) e NAD (6,45 mg/L) – chega a atingir 70 mg/L na NAE e 39 mg/L na NC. Por outro lado, atingiu o mínimo de 0,8 mg/L na NC, 1,3 mg/L na NT, 4,9 mg/L na NAE e 6,1 mg/L na NAD. Foi ainda registado o tiosulfato, somente na NAD, com concentrações na ordem dos 7,6 mg/L.

Relativamente aos aniões brometo, fosfato, nitrito, nitrato e iodeto existem poucos dados, no entanto, aferiu-se que o brometo surge com concentrações máximas de 1,8 mg/L na NAD e mínimas de 0,28 mg/L na NT. O nitrito atingiu o teor máximo de 0,005 mg/L na NT e o mínimo de 0,003 mg/L na NC. Para o iodeto apenas se conhece o valor de 0,003 mg/L para todas as nascentes. De acordo com Machado (1988), o brometo surge sempre com concentrações superiores ao iodeto, o que corrobora a análise efectuada.

Componente maioritária: Catiões

No que diz respeito ao grupo dos catiões, foi possível fazer a análise temporal dos 9 analisados, não obstante alguns apresentarem concentrações, por vezes, inferiores aos limites de detecção dos métodos (Figura 51). Por outro lado, face ao número reduzido de análises de diversos catiões, apenas foi possível construir os diagramas de caixa e fio para: o sódio (Na), o potássio (K), o cálcio (Ca) e o magnésio (Mg) na NT, NC, NAE e NAD; o lítio (Li) e o amónio (NH_4) na NT e NC (Figura 52).

Neste grupo denota-se uma variabilidade temporal muito baixa em todos os catiões.

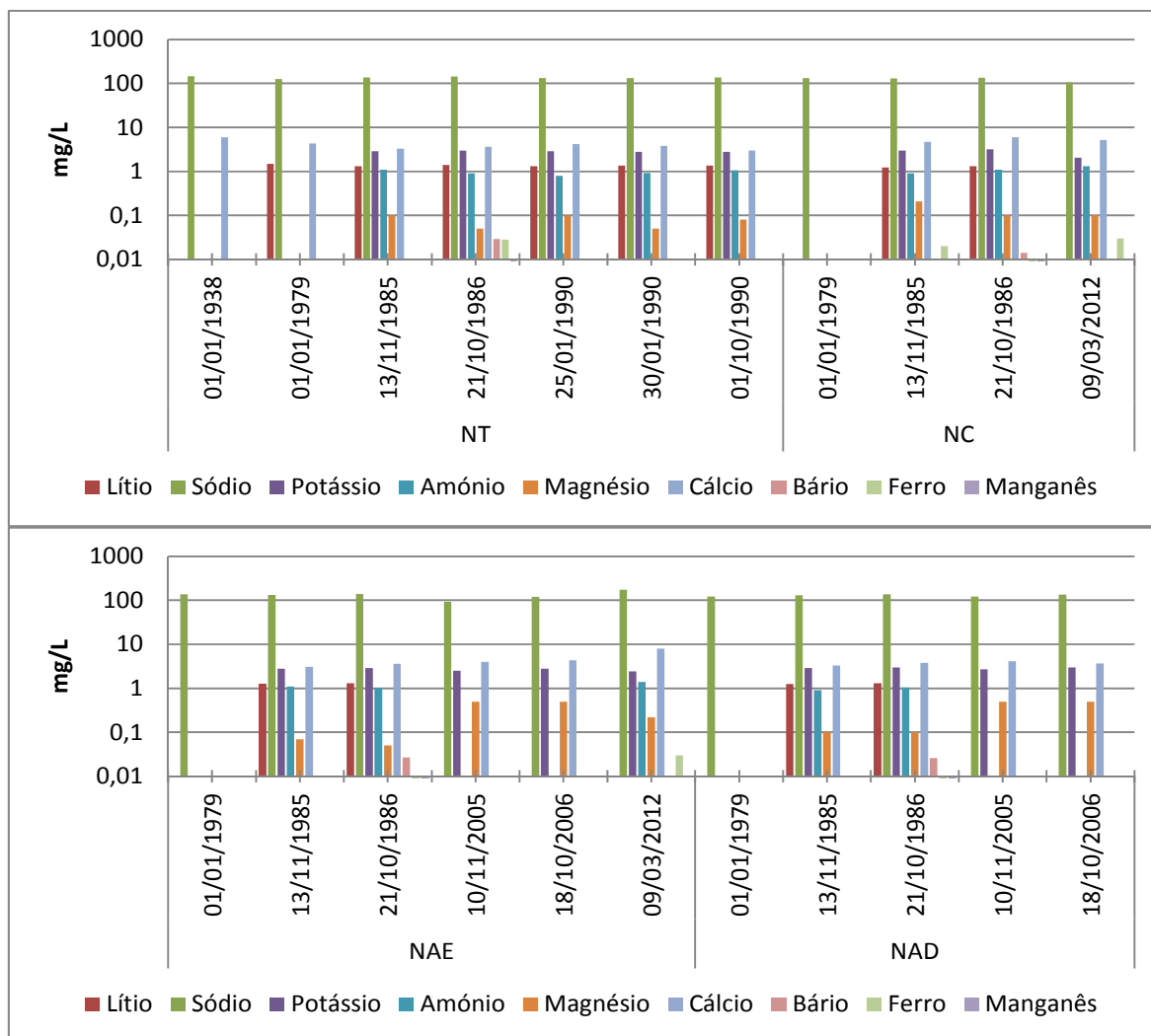


Figura 51. Valores de Li, Na, K, NH₄, Mg, Ca, Ba, Fe e Mn para a água das 4 nascentes no período de 1/1/1938 a 9/3/2012.

Denota-se uma acentuada predominância do íon Na, com concentrações, na maioria das análises, superiores a 100 mg/L. As concentrações medianas são muito próximas em todas as nascentes, oscilando entre 130 a 137 mg/L. O teor máximo de 174 mg/L foi registrado na NT e o teor mínimo de 92,1 mg/L na NAE. Estes valores corroboram as análises realizadas por Machado (1988) e Calado (2001), os quais referem o Na como catião largamente maioritário nas águas sulfúreas.

O K, o Ca, o Li e o NH₄ apresentam concentrações, na maior parte dos casos, entre 1 a 10 mg/L. O K e o Ca têm teores próximos, apresentando o Ca valores mais elevados: a mediana do Ca oscila entre 4 mg/L, nas NT, NAE e NAD, e 5 mg/L na NC; por seu turno, o K tem uma concentração mediana de 3 mg/L em todas as nascentes.

Por outro lado, o Li e o NH₄ apresentam teores próximos de 1 mg/L, exibindo o Li uma concentração mediana mais elevada, 1.3 mg/L, em todas as nascentes. No que diz respeito ao NH₄, Machado (1988) e Calado (2001) referem que este se encontra sempre presente nas águas sulfúreas, em maior ou menor quantidade, constituindo uma característica destas águas.

O Mg apresenta concentrações próximas de 0,1 mg/L na NT e na NC e, nas NAD e NAE, de cerca de 0,5 mg/L.

Os restantes catiões, bário (Ba), ferro (Fe) e manganês (Mn) surgem em poucas análises, no entanto, os valores que se conseguiram obter são muito semelhantes em todas as nascentes. O Ba e o Fe apresentam concentrações na ordem dos 0,02 mg/L e o Mn teores entre 0,007 mg/L (NT) e 0,009 mg/L (NAD).

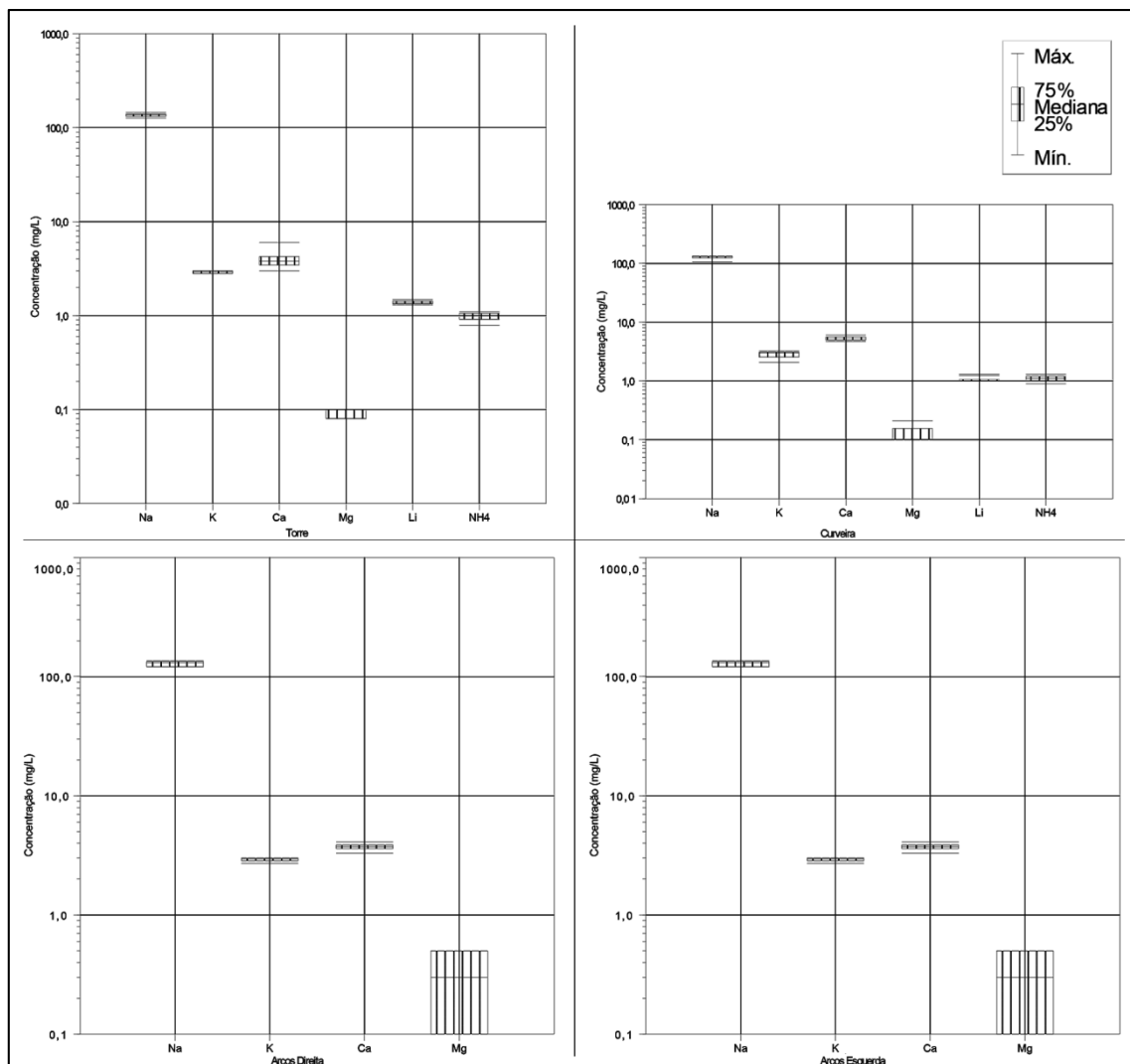


Figura 52. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos aos principais catiões, Na, K, Ca, Mg, Li e NH₄, para a água das 4 nascentes no período de 1/1/1938 a 9/3/2012.

Elementos vestigiários

Relativamente aos elementos vestigiários, apenas foi possível obter dados correspondentes ao ano de 1986, para a NT, NC, NAE e NAD e 2006, para a NAE e NAD.

Constata-se pela observação da Figura 53 que há uma dominância do chumbo com concentrações superiores a 100 µg/L, que chegam a atingir 168 µg/L, com excepção das análises referentes a 2006 nas NAE e NAD, nas quais se registaram valores muito baixos (0,0025 µg/L). O antimónio e o molibdénio surgem com concentrações máximas de 9 µg/L (NC) e 3 µg/L (NAD), respectivamente. Os restantes elementos surgem com concentrações inferiores a 1 µg/L.

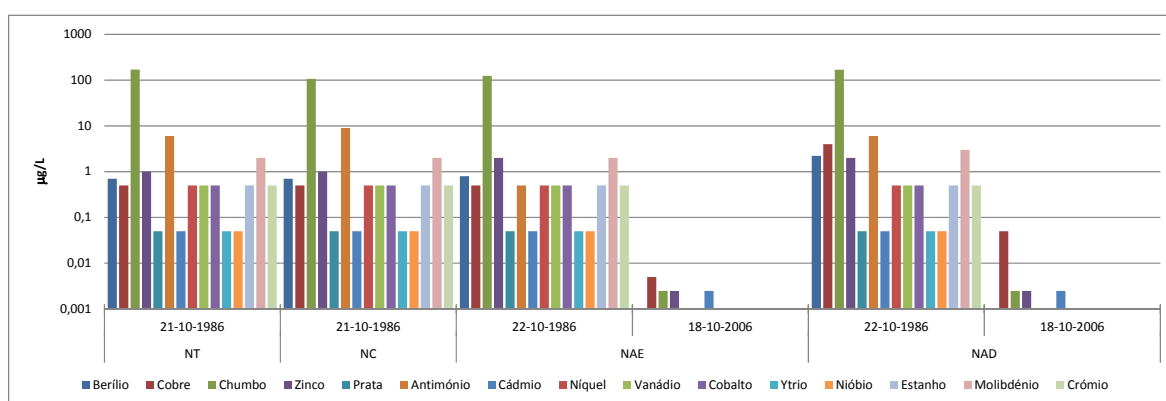


Figura 53. Teores de alguns dos elementos vestigiários na água das 4 nascentes no ano de 1986 (NT, NC, NAE e NAD) e 2006 (NAE e NAD).

Retomam-se aqui as análises históricas de 1896 e 1909, apresentadas no início deste tópico (ver Quadro 8), para avaliar as variações ocorridas no espaço temporal superior a 100 anos. Denota-se que a maioria dos parâmetros não sofreram variações significativas, com excepção do bicarbonato (\approx *ácido carbonico total*), do tiosulfato (\approx *ácido hyposulfuroso*), da sulfuração total (\approx *ácido sulfurico*), do resíduo seco (\approx *peso do resíduo seco a 180°*) e do lítio (\approx *lithio*). Há 100 anos atrás, o bicarbonato e o resíduo seco apresentavam valores ligeiramente mais elevados e as concentrações de tiosulfato e da sulfuração eram significativamente maiores; por seu turno, o lítio apresentava teores bastante mais baixos.

Fácies hidrogeoquímica

Relativamente à fácies hidrogeoquímica das nascentes clássicas, verifica-se, pela análise da Figura 54, que as nascentes dos Arcos Direita e da Torre se situam, claramente, no campo das bicarbonatadas sódicas; por outro lado, as nascentes dos Arcos Esquerda e da Curveira posicionam-se no domínio das sulfatadas-bicarbonatadas sódicas. Este facto foi igualmente evidenciado por Teixeira (2011) para a nascente dos Arcos Esquerda.

Estas fácies sublinham as conclusões evidenciadas na análise dos principais aniões e catiões e corroboram as características, apontadas pelos diversos autores, da tipologia das águas sulfúreas.

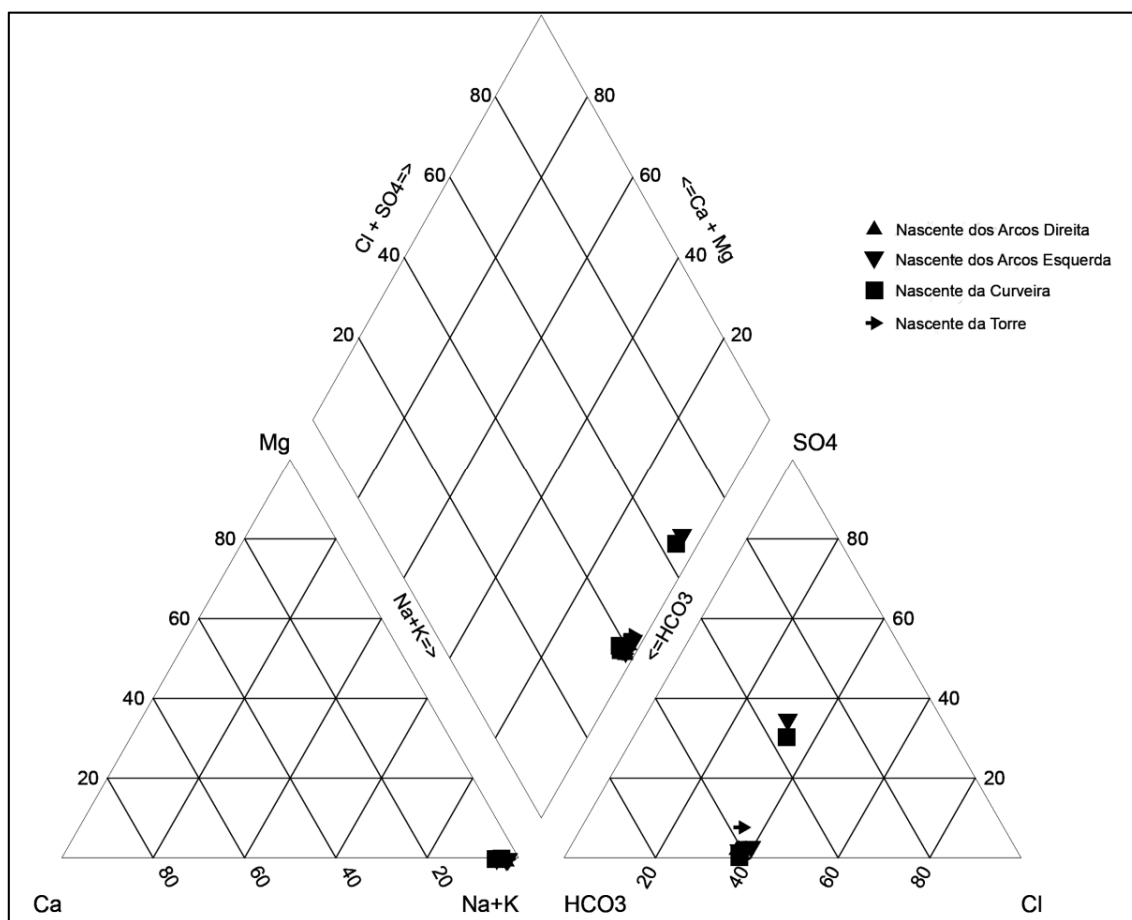


Figura 54. Diagrama de Piper com a tipologia das águas das nascentes clássicas de Entre-os-Rios.

5.5.2. Furo Barbeitos

Características organolépticas

Relativamente aos parâmetros organolépticos, a água do furo AC2 apresenta de forma sistemática um cheiro a gás sulfídrico, uma coloração nula e, em termos de turvação, é límpida.

Temperatura

Relativamente à temperatura, não foi possível obter o seu valor para todas as datas analisadas, tal como se pode observar na Figura 55. Relativamente aos valores registados constata-se que estas águas apresentam uma temperatura mediana de 20,5°C, atingindo um valor máximo de 23°C, em Outubro de 2011, e um mínimo de 17,2°C, em Abril de 1991 ().

Uma vez que a temperatura média anual do ar nesta região é de 14°C, estas águas classificam-se como ortotermais, de acordo com o critério de Schöeller (1962).

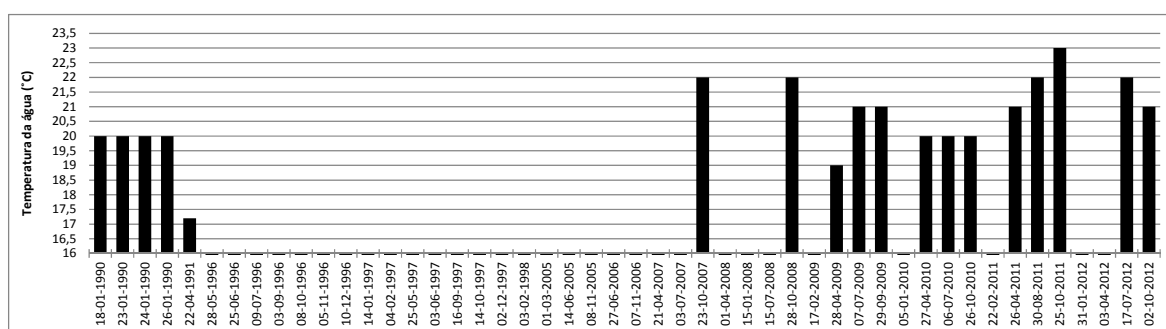


Figura 55. Valores da temperatura da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

pH

No que diz respeito ao pH, recorreu-se sempre que possível aos valores determinados “in situ”, sendo utilizados os valores medidos em laboratório para os restantes casos.

A água do furo AC2 apresenta uma baixa variabilidade temporal (Figura 56), oscilando os valores entre 8,63 e 9,18, com uma mediana de 8,81 ().

Desta forma, estas águas classificam-se como alcalinas e enquadram-se, tal como definido por Machado (1988), no sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00.

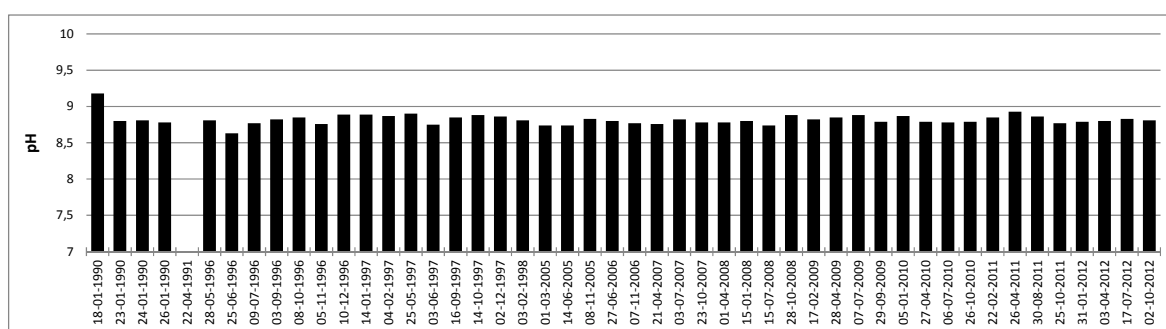


Figura 56. Valores de pH da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

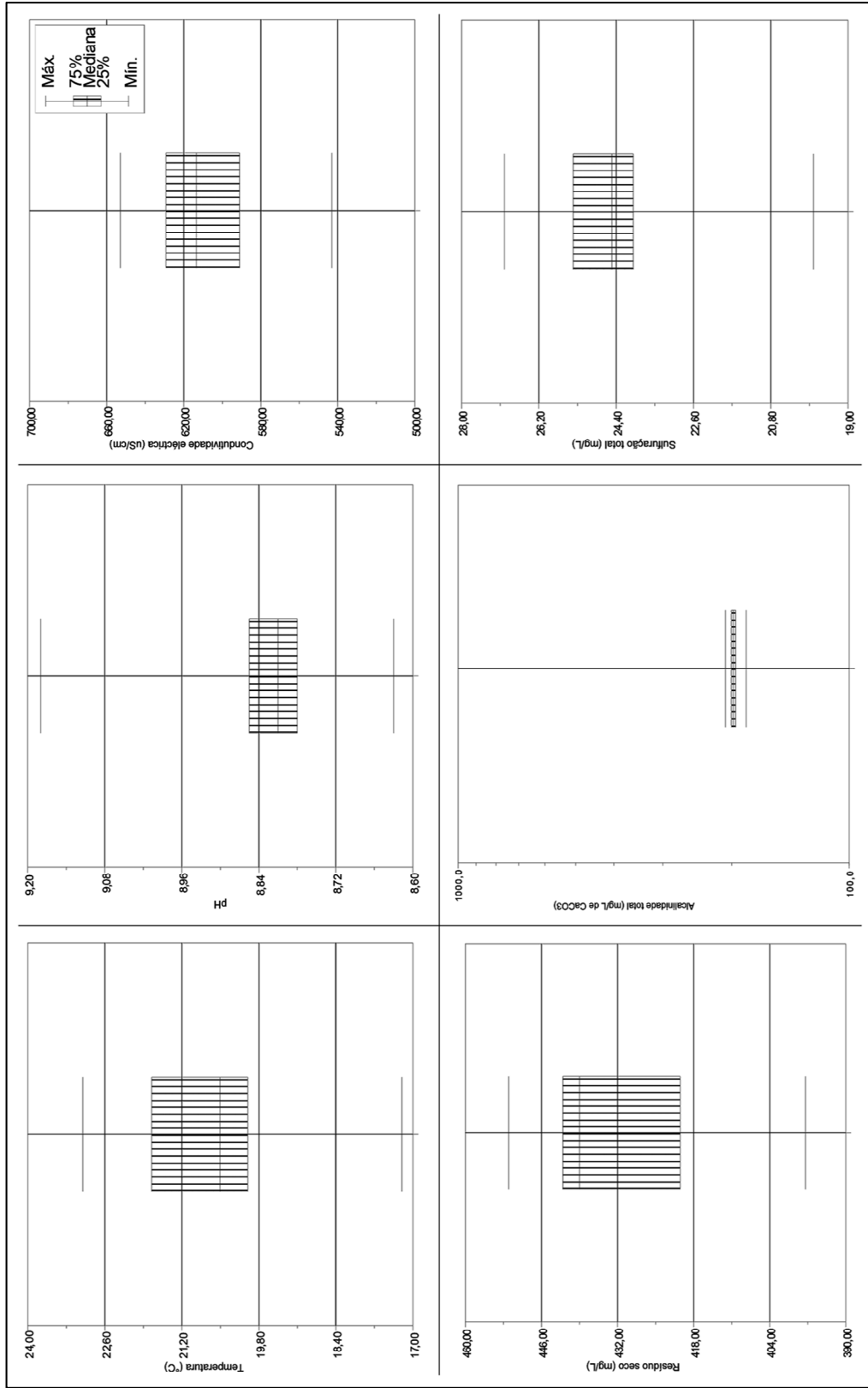


Figura 57. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à temperatura (°C), pH, condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), resíduo seco (mg/L), alcalinidade total (mg/L) e sulfuração total (mg/L) para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Condutividade eléctrica

Em relação à condutividade eléctrica, a água do furo AC2 apresenta uma constância ao longo do tempo (Figura 58), estando os valores compreendidos entre $543 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, em Janeiro de 1990, e $653 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, em Maio de 1996, com uma mediana de $614 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ().

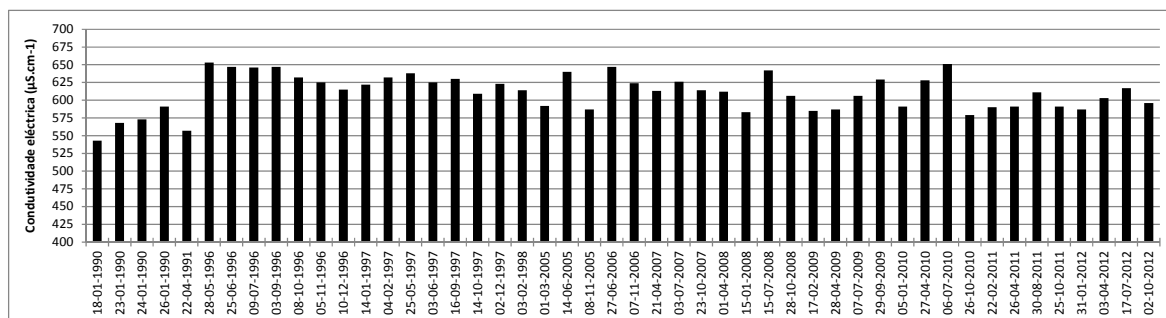


Figura 58. Valores de condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Resíduo Seco

Quanto ao resíduo seco, é possível verificar que estas águas possuem uma concentração mediana de 439 mg/L , sendo que os teores registados nunca ultrapassaram os 452 mg/L (Figura 59). Verifica-se ainda a baixa dispersão dos valores deste parâmetro ao longo do período analisado ().

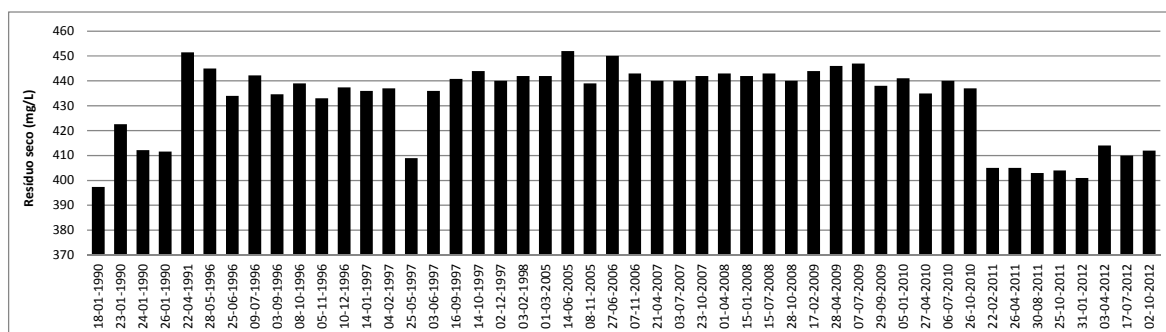


Figura 59. Valores de resíduo seco a 180°C (mg/L) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Relativamente à mineralização total, esta água apresenta valores que variam entre 444 mg/L e 523 mg/L e uma concentração mediana de 489 mg/L . Estes valores são consistentes com os referidos por Machado (1988) para o sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00: $432 \pm 123 \text{ mg/L}$.

Segundo Mendes & Oliveira (2004), esta água classifica-se como muito mineralizada, face aos valores de condutividade eléctrica. No entanto, de acordo com outros autores, tais como Lepierre (1930-31), Acciaiuoli (1952/53) e Herculano de Carvalho et al. (1961), esta água cataloga-se como fracamente mineralizada, uma vez que o total de sólidos dissolvidos se situa entre 200 e 1000 mg/L.

Alcalinidade total

Os valores de alcalinidade referentes ao furo AC2 oscilam entre 183,7 mg/L, em Janeiro de 1990, e 207,2 mg/L, em Janeiro de 1997 (Figura 60), com uma mediana de 197,9 mg/L. Verifica-se uma baixa dispersão dos valores deste parâmetro ao longo do período analisado ().

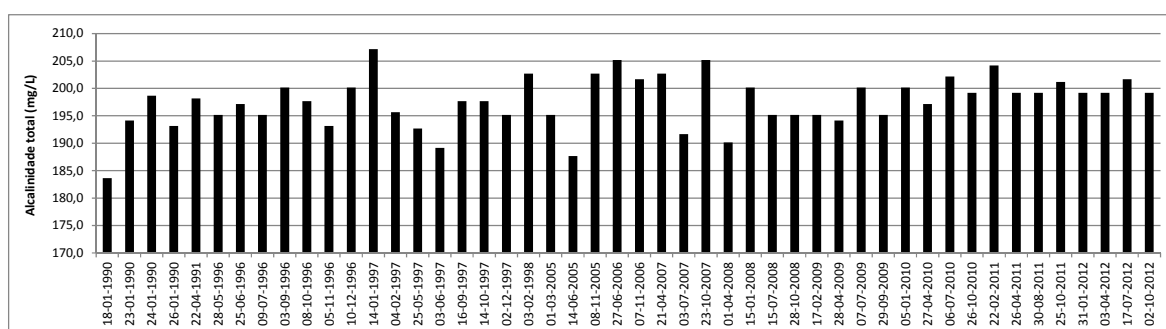


Figura 60. Valores de alcalinidade total (mg/L de CaCO₃) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Sulfuração total

Constata-se que a água do furo AC2 apresenta uma concentração mediana de 24,5 mg/L (Figura 61), um valor mínimo de 19,8 mg/L, em Janeiro de 1990, e um valor máximo de 27,0 mg/L, em Junho de 2005 ().

Tal como foi referido anteriormente para as nascentes clássicas, estes valores de sulfuração são os mais elevados no sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00, com valores médios de $1,1 \pm 0,7$ mg/L (Machado, 1988), constituindo assim uma anomalia neste sub-grupo.

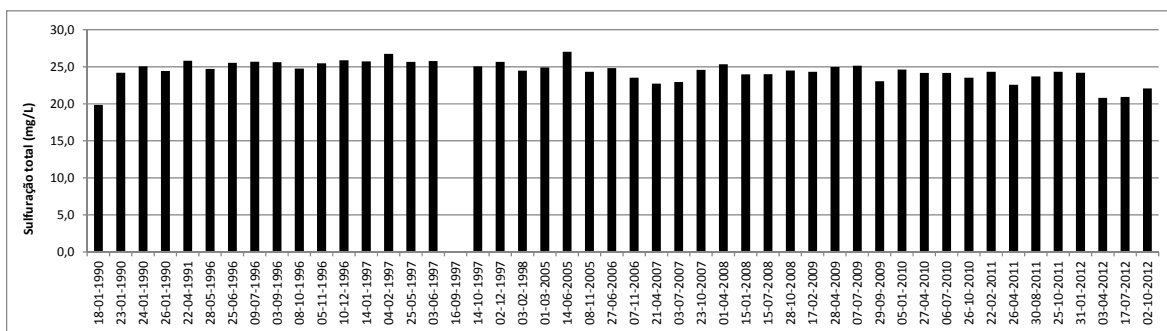


Figura 61. Valores de sulfuração total (mg/L) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Dureza total

Este parâmetro apresenta uma variabilidade baixa no decurso do período analisado (Figura 62) sendo os valores mínimo e máximo de, respectivamente, 0,7 ppm de CaCO_3 , em Janeiro de 1997, e 0,95 ppm de CaCO_3 , em Janeiro de 1990. O valor da mediana situa-se em 0,8 ppm de CaCO_3 (Figura 63). Estes valores são superiores aos apresentados por Machado (1988) para o sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00: $0,35 \pm 0,23$ ppm de CaCO_3 .

De acordo com Mendes & Oliveira (2004) esta água é considerada muito branda.

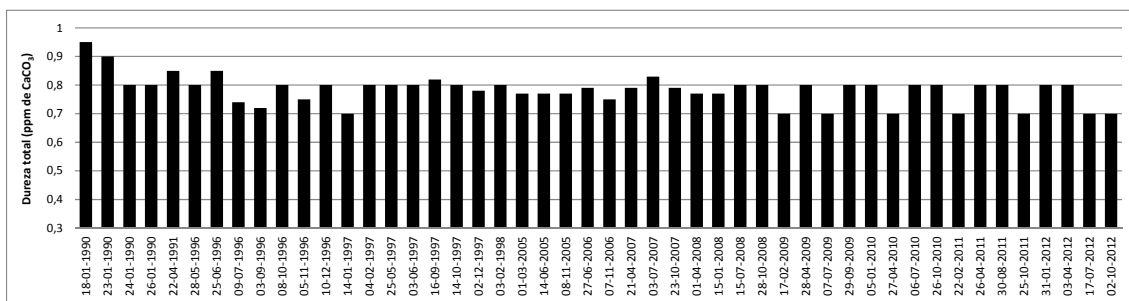


Figura 62. Valores de dureza total (ppm de CaCO_3) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

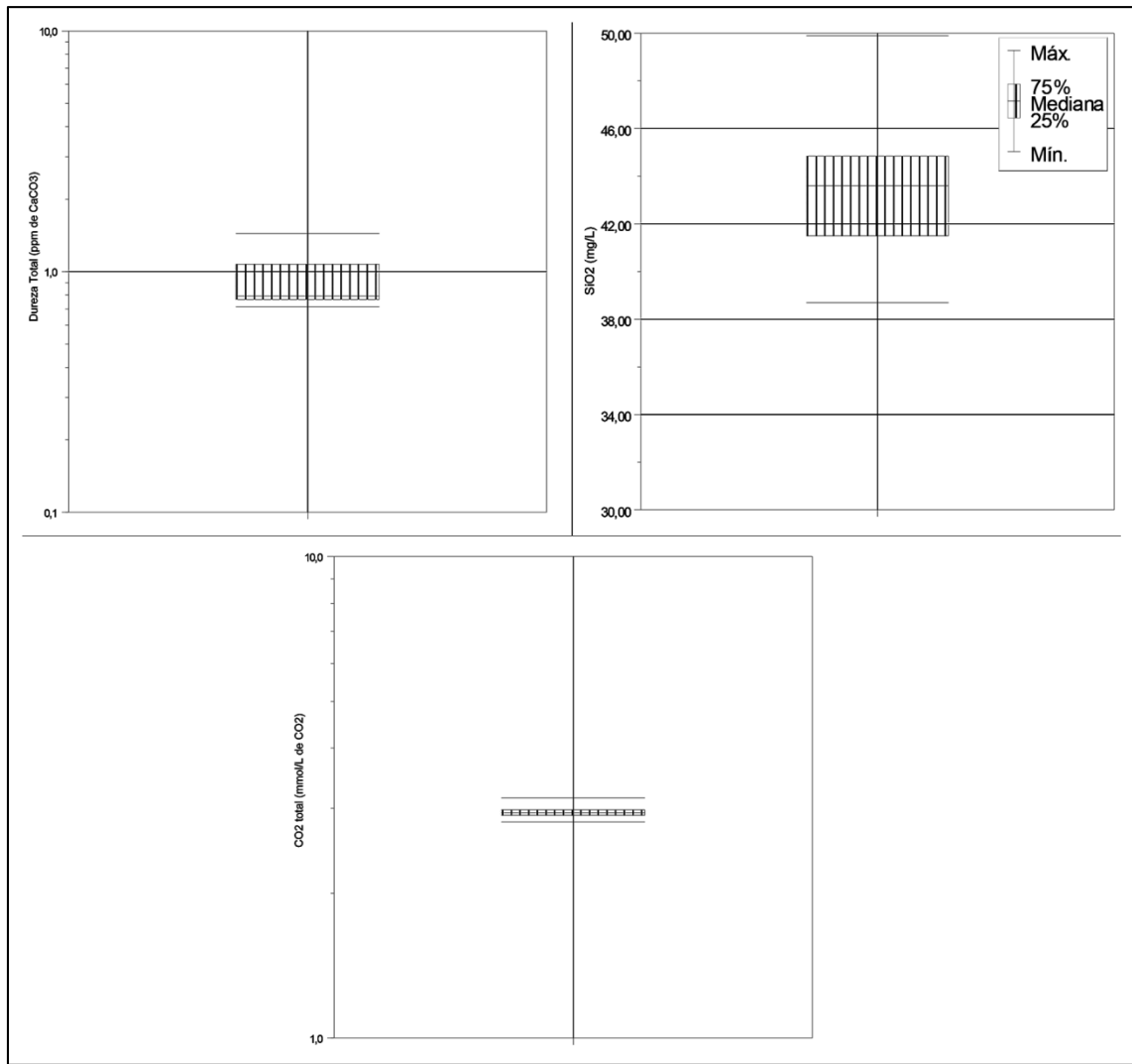


Figura 63. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos à dureza total (ppm de CaCO₃), sílica (mg/L) e CO₂ total (mmol/L de CO₂) para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Sílica

Os teores de sílica mantiveram-se relativamente constantes ao longo do período analisado (Figura 64), oscilando entre 38,7 mg/L, em Janeiro de 1990, e 49,9 mg/L, apresentando uma concentração mediana de 43,5 mg/L (Figura 63). As concentrações de sílica aproximam-se dos 10% da mineralização total, percentagem apontada por Machado (1988) como característica das águas sulfúreas.

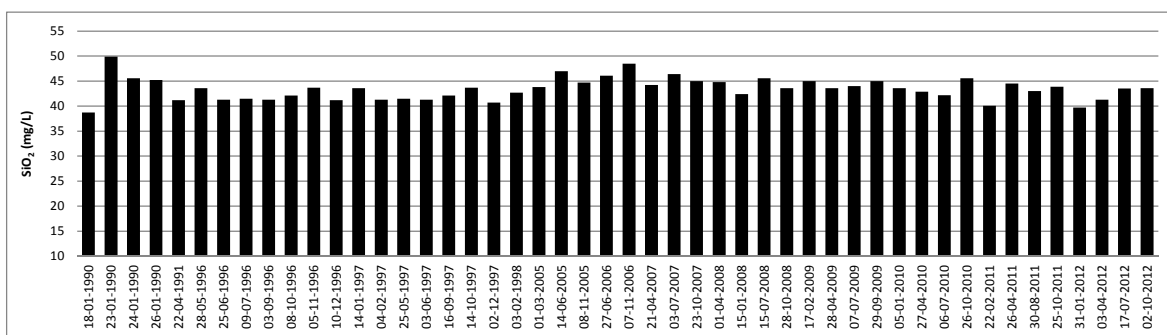


Figura 64. Valores de sílica (mg/L) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

CO₂ Total

Estas águas apresentam uma concentração mediana de CO₂ total de 2,95 mmol/L de CO₂ (Figura 65), tendo sido registado o valor mínimo de 2,81 mmol/L de CO₂, em Maio de 1996 e Janeiro de 1997, e o valor máximo de 3,15 mmol/L de CO₂, em Abril de 2012 (Figura 63).

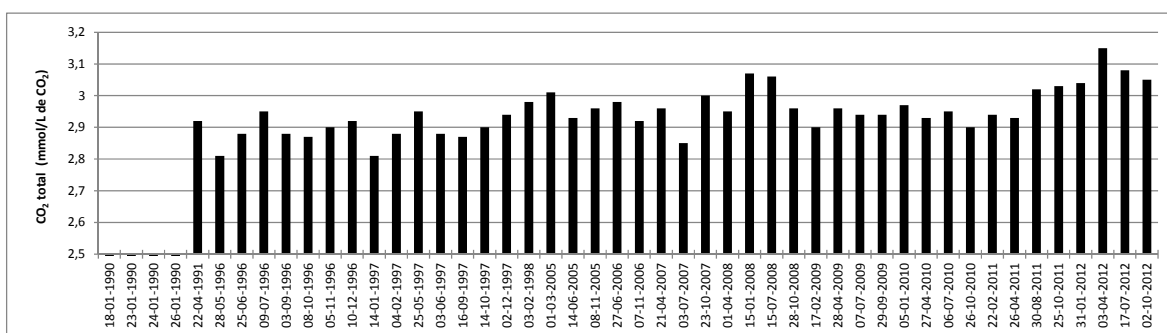


Figura 65. Valores de CO₂ total (mmol/L de CO₂) da água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Componente maioritária: Aniões

No que diz respeito ao grupo dos aniões (Figura 66 e), destacam-se o bicarbonato (HCO₃), com teores na ordem dos 129,9 mg/L a 192 mg/L e o cloreto (Cl), com concentrações entre 56,1 mg/L e 62,5 mg/L.

Com concentrações muito próximas entre si surgem o sulfidrato (HS), com uma mediana de 25,3 mg/L e o fluoreto (F), com uma mediana de 21 mg/L. Os teores de F são superiores a 5 mg/L, pelo que sublinham as características gerais, apontadas por Machado (1988) e Calado (2001), para as águas sulfúreas.

Com concentrações mais baixas ocorrem o silicato (H_3SiO_4), o carbonato (CO_3) e o sulfato (SO_4) com medianas de 7,6 mg/L, 5,6 mg/L e 5,4 mg/L, respectivamente.

O nitrato (NO_3) é o anião com concentrações mais baixas, apresentando uma mediana de 0,22 mg/L. No entanto, em Janeiro de 2010 atingiu o valor 3 mg/L.

Conforme se pode constatar através da análise das concentrações de bicarbonato, cloreto, fluoreto, sulfidrato e silicato, contrariamente aos teores de carbonato, sulfato e nitrato, apresentam uma baixa variabilidade ao longo do tempo.

O nitrito vigora nas análises químicas, mas de forma sistemática com valores inferiores ao limite de detecção do método utilizado, em geral inferior a 0,01 mg/L, pelo que não foi representado nos gráficos.

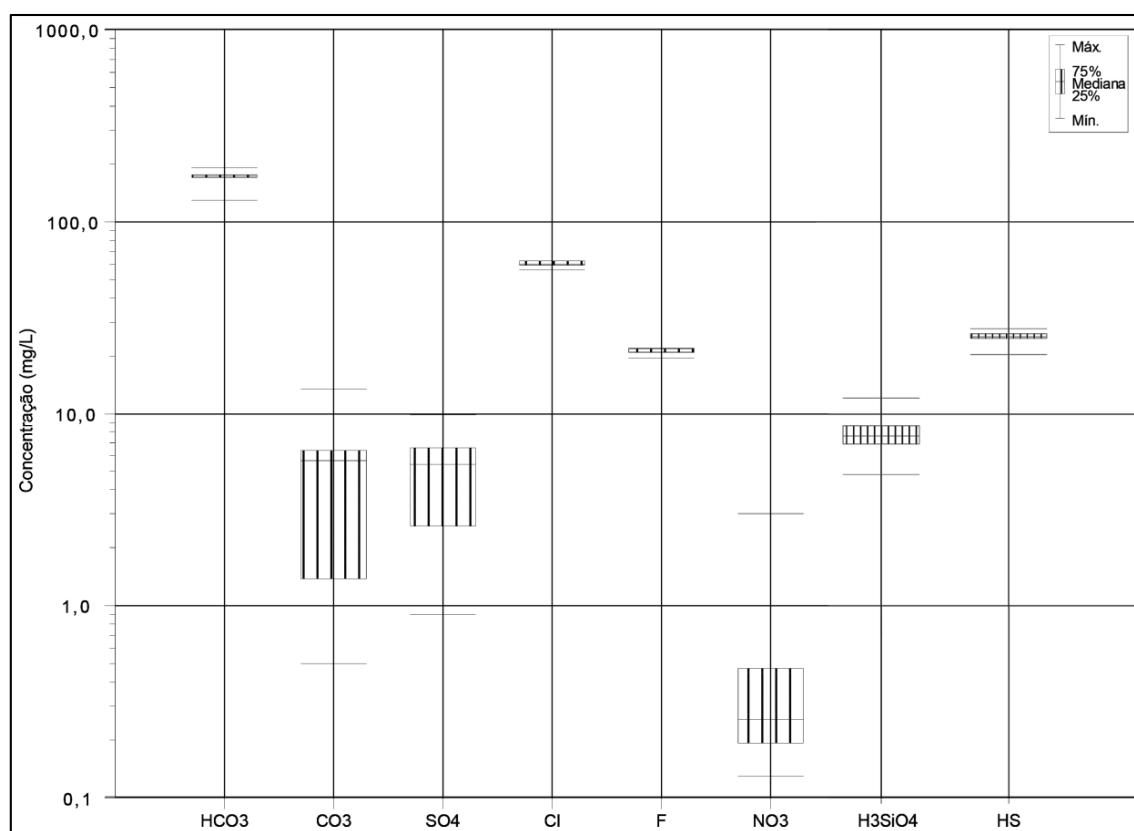


Figura 66. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartil relativos aos principais aniões, HCO_3 , CO_3 , SO_4 , Cl, F, NO_3 , H_3SiO_4 e HS, para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

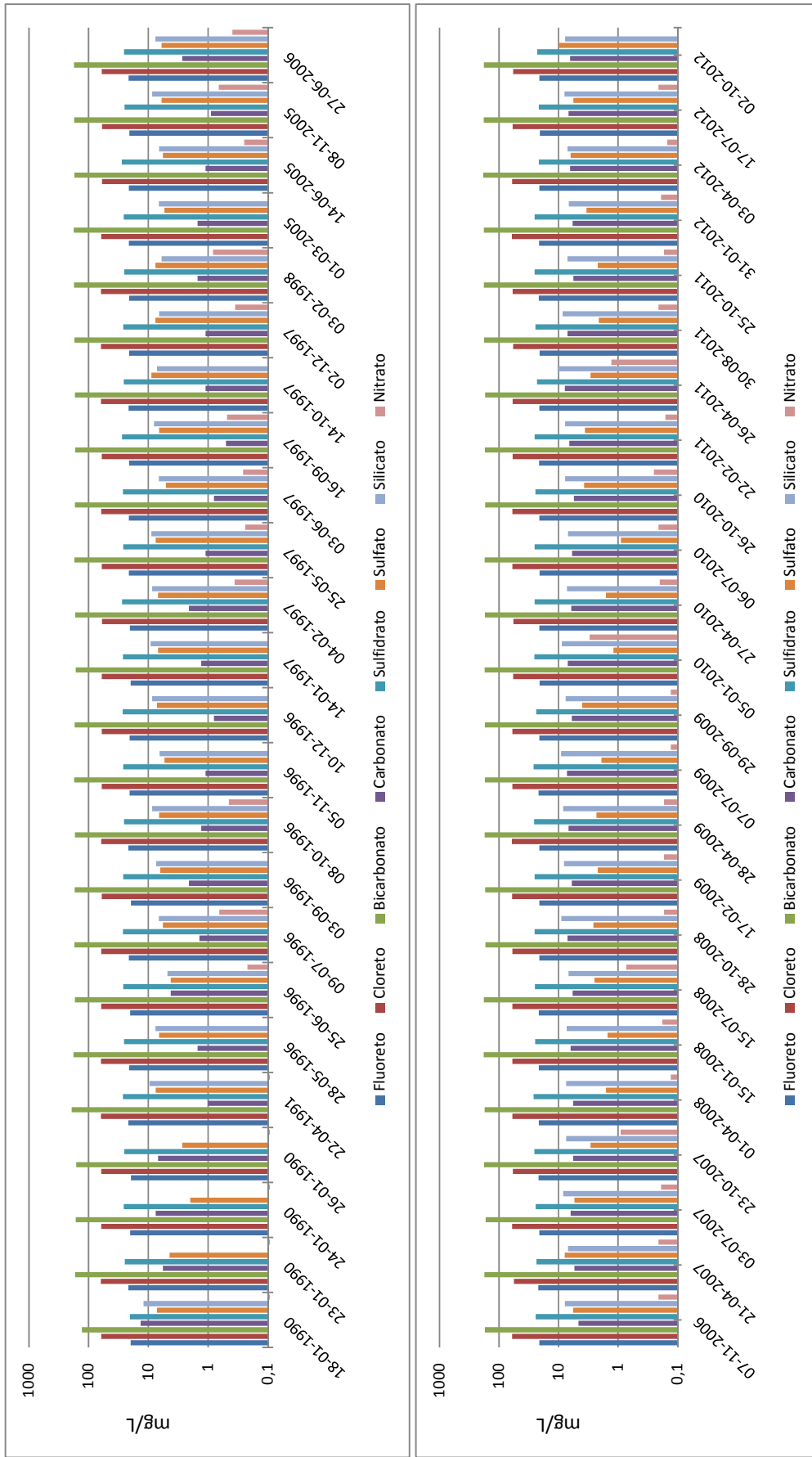


Figura 67. Valores de HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , H_3SiO_4 e HS para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Componente maioritária: Catiões

Quanto ao grupo dos catiões (Figura 68 e Figura 69), destaca-se o sódio (Na) com uma concentração mediana de 142 mg/L, muito superior à dos restantes, apresentando um teor máximo de 153 mg/L e um mínimo de 130,5 mg/L.

Estes valores corroboram as análises apresentadas por Machado (1988) e Calado (2001), os quais referem o Na como catião largamente maioritário nas águas sulfúreas.

Segue-se o cálcio (Ca) com concentrações entre 2,8 mg/L e 5,6 mg/L, sendo a mediana de 3 mg/L. O potássio (K) auferiu uma mediana de 2,8 mg/L, com concentrações mínima e máxima de, respectivamente, 2 mg/L e 3,2 mg/L. O lítio (Li) apresenta valores muito pouco dispersos com concentrações entre 1,2 mg/L e 1,5 mg/L e uma mediana de 1,3 mg/L.

Com uma grande dispersão de valores ao longo do tempo, surgem o magnésio (Mg) e o amónio (NH₄) com o mesmo valor máximo, 1,2 mg/L, e medianas de, respectivamente, 0,2 mg/L e 1,1 mg/L. À semelhança do que foi referido para as nascentes clássicas, o NH₄ constitui uma característica destas águas (Machado, 1988; Calado, 2001).

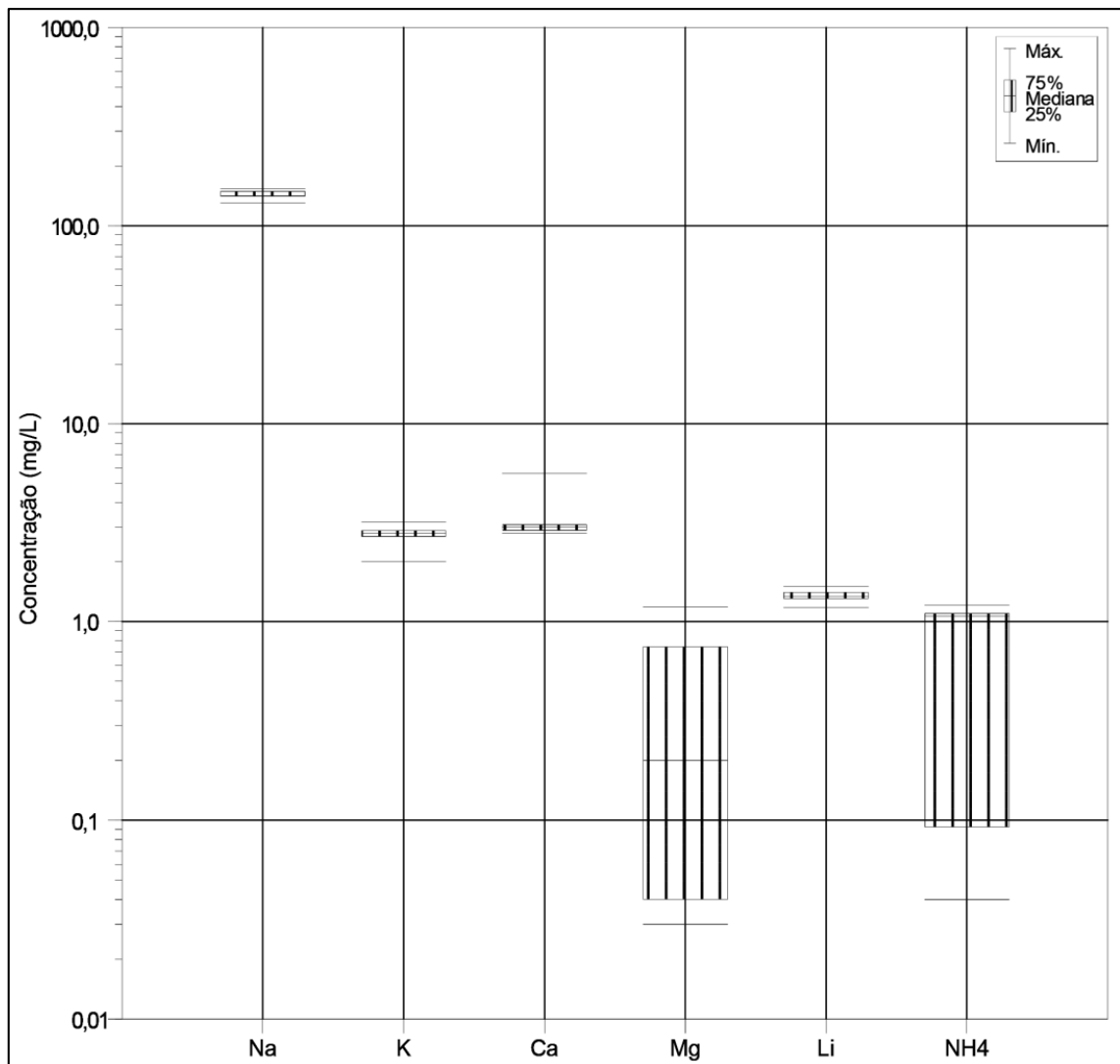


Figura 68. Valor mínimo, máximo e mediana, e intervalo inter-quartis relativos aos principais cátions, Na, K, Ca, Mg, Li e NH₄, para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

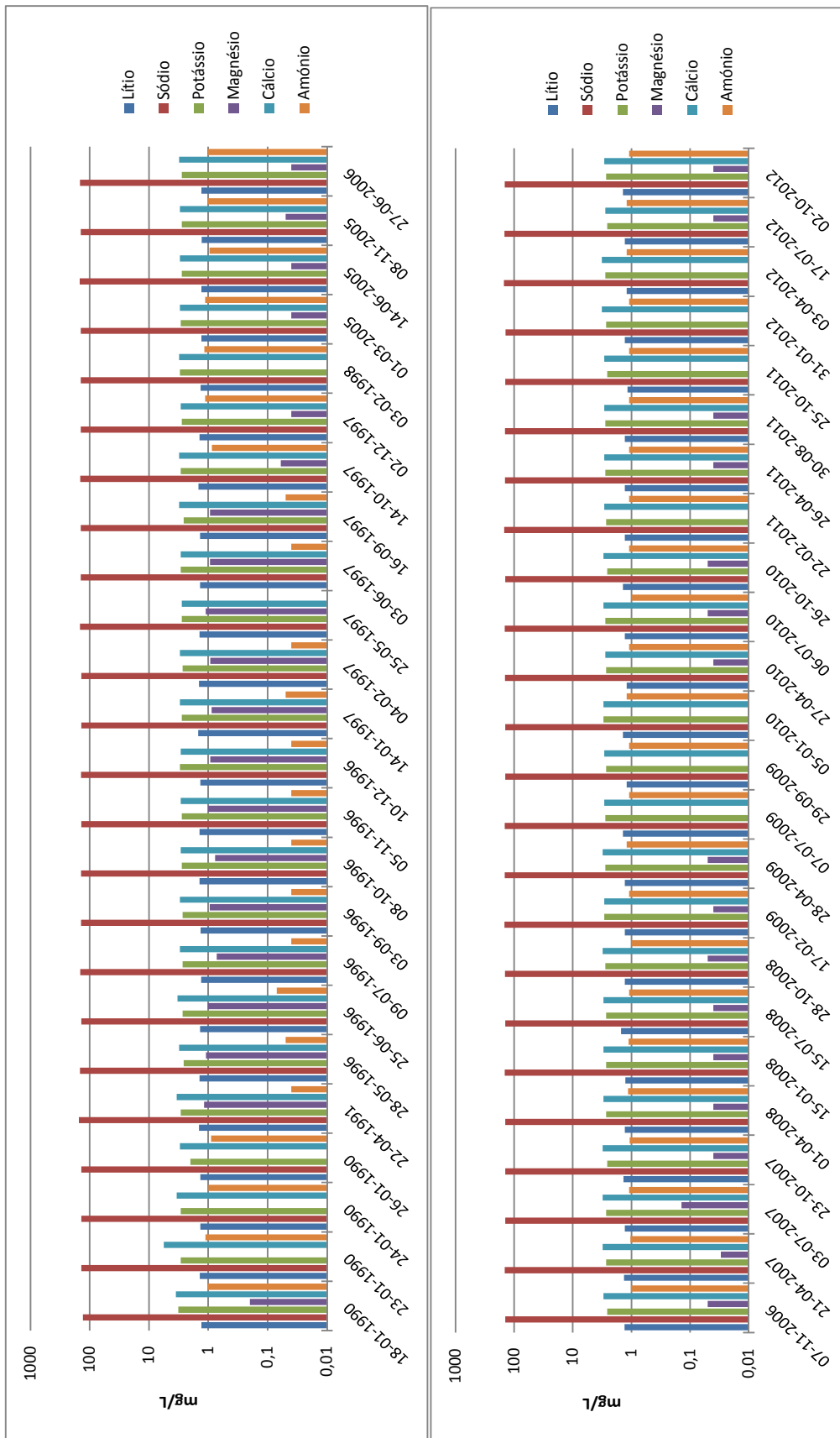


Figura 69. Valores de Li, Na, K, Mg, Ca e NH₄ para a água do furo AC2 no período de 18/1/1990 a 2/10/2012.

Elementos vestigiários

Relativamente aos elementos vestigiários, apenas foi possível obter dados correspondentes ao período de 1/3/2005 a 2/10/2012. Para a análise destes elementos, uma vez que a maioria apresentava concentrações inferiores aos limites de detecção, foram considerados valores correspondentes a metade desses limites de detecção. No Quadro 9 apresentam-se os parâmetros estatísticos mínimo, máximo e mediana para cada um dos elementos e na Figura 70 apresentam-se as concentrações medianas para o período referido.

Quadro 9. Valor mínimo, máximo e mediana relativo aos elementos vestigiários da água do furo AC2 no período de 1/3/2005 a 2/10/2012.

Elementos vestigiários (µg/L)	Mínimo	Máximo	Mediana
Boro (B)	795	1156	986
Césio (Cs)	114	273	244
Tungsténio (W)	143	252	187
Estrôncio (Sr)	1,4	96,2	89,1
Rubídio (Rb)	0,7	43,2	40,2
Ferro (Fe)	11,95	43,45	24,4
Alumínio (Al)	1,15	8,4	4
Manganês (Mn)	3	3,8	3,4
Selénio (Se)	0,35	12,5	1,35
Níquel (Ni)	0,045	7	1,025
Vanádio (V)	0,275	4,6	0,895
Zinco (Zn)	0,035	4	0,73
Crómio (Cr)	0,035	3	0,65
Arsénio (As)	0,05	1,1	0,65
Berílio (Be)	0,3	2	0,49
Zircónio (Zr)	0,025	87	0,245
Cobre (Cu)	0,025	2	0,2125
Bário (Ba)	0,045	1,2	0,2
Mercurio (Hg)	0,015	2	0,18
Prata (Ag)	0,015	0,6	0,09
Molibdénio (Mo)	0,015	0,3	0,0875
Telúrio (Te)	0,025	0,9	0,065
Estanho (Sn)	0,015	0,8	0,05
Chumbo (Pb)	0,02	0,6	0,05
Urânio (U)	0,015	0,165	0,045
Antimónio (Sb)	0,01	0,8	0,04
Tântalo (Ta)	0,01	0,12	0,04
Cádmio (Cd)	0,01	1,1	0,035
Nióbio (Nb)	0,01	0,06	0,03
Bismuto (Bi)	0,01	0,86	0,03
Cobalto (Co)	0,005	0,2	0,0225
Ytrio (Y)	0,005	39	0,02
Tálio (Tl)	0,01	0,15	0,02

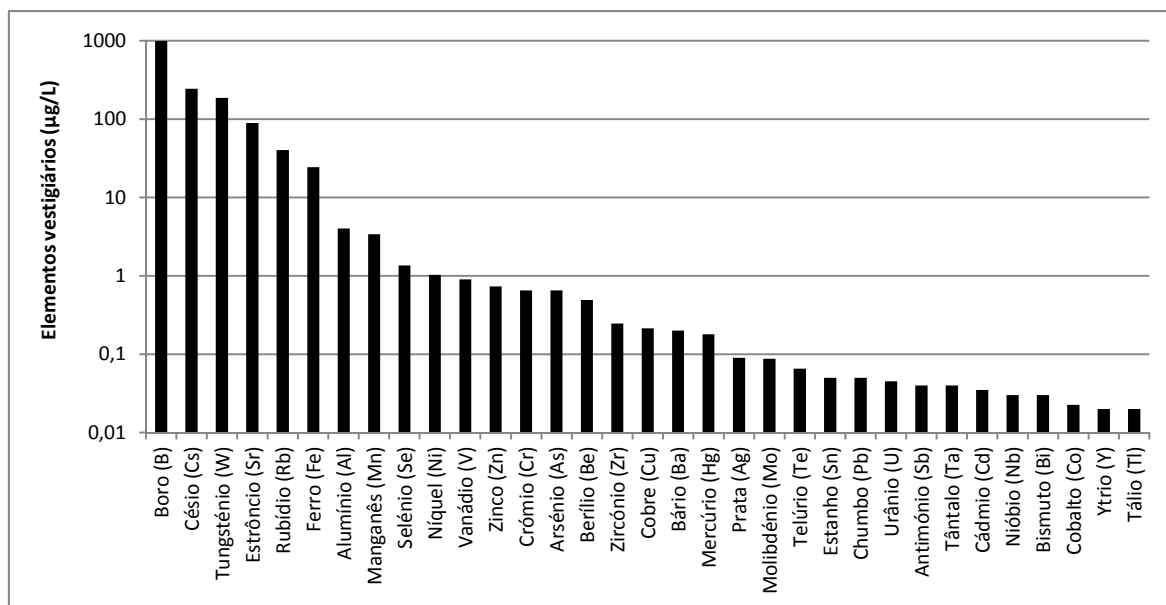


Figura 70. Concentrações medianas ($\mu\text{g/L}$) dos elementos vestigiários da água do furo AC2 no período de 1/3/2005 a 2/10/2012.

Com concentrações medianas superiores a $100 \mu\text{g/L}$ evidenciam-se o Boro ($986 \mu\text{g/L}$) o Césio ($244 \mu\text{g/L}$) e o Tungstênio ($187 \mu\text{g/L}$). Os valores significativos de Boro corroboram a análise apresentada por Machado (1988), referindo esta autora que as águas de Entre-os-Rios constituem uma anomalia no grupo das águas sulfúreas com pH inferior a 9,00.

Seguidamente, com medianas situadas entre 10 e $100 \mu\text{g/L}$, encontram-se o Estrôncio ($89,1 \mu\text{g/L}$), o Rubídio ($40,2 \mu\text{g/L}$) e o Ferro ($24,4 \mu\text{g/L}$).

Por seu turno, no intervalo de 1 a $10 \mu\text{g/L}$, encontram-se o Alumínio ($4 \mu\text{g/L}$), o Manganês ($3,4 \mu\text{g/L}$), o Selênio ($1,35 \mu\text{g/L}$) e o Níquel ($1,03 \mu\text{g/L}$).

Incluídos na classe de 0,1 a $1 \mu\text{g/L}$, e com valores muito próximos entre si, surgem o Vanádio, o Zinco, o Crômio, o Arsênio, o Berílio, o Zircônio, o Cobre, o Bário e o Mercúrio.

Os restantes elementos, Prata, Molibdênio, Telúrio, Estanho, Chumbo, Urânio, Antimônio, Tântalo, Cádmio, Nióbio, Bismuto, Cobalto e o Ytório, exibem concentrações muito baixas, isto é, medianas entre 0,01 e $0,1 \mu\text{g/L}$.

Fácies hidrogeoquímica

Relativamente à fácies hidrogeoquímica da água do furo Barbeitos (AC2), verifica-se, pela análise da Figura 71, que esta se situa no campo das bicarbonatadas sódicas.

Esta fácies apoia a análise prévia dos principais aniões e catiões e corrobora, igualmente, a tipologia das águas sulfúreas.

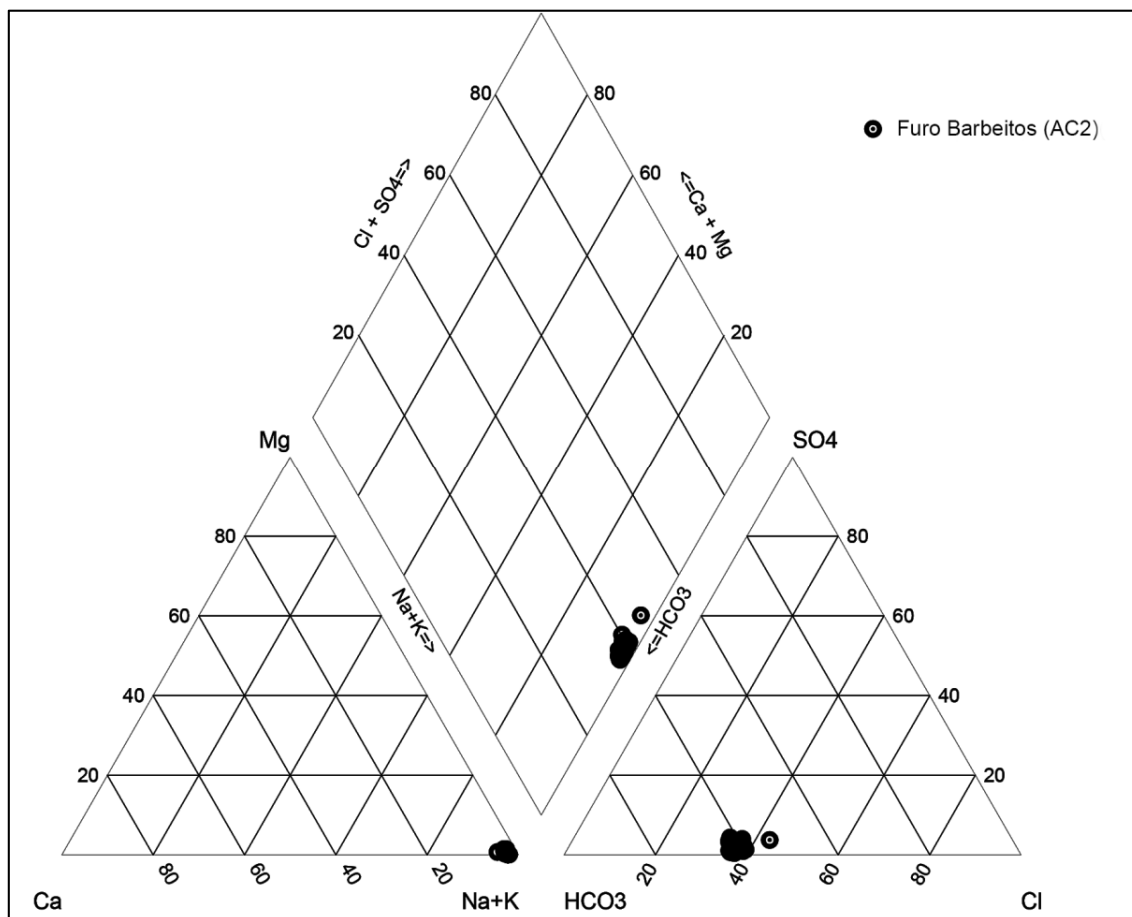


Figura 71. Diagrama de Piper com a tipologia da água do furo Barbeitos (AC2) de Entre-os-Rios.

5.5.3. Nascentes clássicas versus furo Barbeitos

Tal como foi referido anteriormente, apresenta-se seguidamente uma breve comparação dos principais parâmetros analisados nas nascentes clássicas e no furo Barbeitos.

Relativamente à temperatura da água, denota-se que esta é superior no furo AC2, em cerca de 2°C a 4°C, à das nascentes.

Quanto ao pH, os valores são muito idênticos entre si, oscilando entre os 8,4 e os 8,8.

No que diz respeito à condutividade eléctrica, ao resíduo seco e à alcalinidade total, verifica-se que os valores obtidos para o furo AC2 são ligeiramente superiores aos das nascentes.

Relativamente à sulfuração total, as concentrações são muito idênticas, cerca de 24 mg/L.

De forma idêntica, os valores de dureza total são próximos, rondando 1 ppm de CaCO₃, e, ainda, os teores de sílica, com cerca de 44 mg/L.

Relativamente aos principais aniões, as concentrações são idênticas, apresentando, no entanto, o furo AC2 teores mais elevados de bicarbonato e de fluoreto.

Quanto aos principais catiões, os teores são igualmente próximos nas nascentes e no furo AC2, registando o furo concentrações mais elevadas de sódio, magnésio e ferro.

No que diz respeito aos elementos vestigiários analisados, quer nas nascentes, quer no furo AC2, destacam-se os valores mais elevados de chumbo nas nascentes, superiores a 100 µg/L, relativamente aos do furo AC2, com concentrações inferiores a 0,1 µg/L.

Por fim, quanto à fácies hidrogeoquímica das águas das nascentes e do furo AC2, constata-se que esta é a mesma, bicarbonatada sódica, observando-se, como se viu, um desvio para o domínio da sulfatada-bicarbonatada sódica das nascentes da Curveira e dos Arcos Esquerda.

5.6. Águas de Entre-os-Rios *versus* outras águas sulfúreas

Com o objectivo de comparar as águas sulfúreas de Entre-os-Rios com outras águas sulfúreas portuguesas, seleccionaram-se duas, enquadradas por Machado (1988) no sub-grupo das águas sulfúreas com valores de pH entre 8,35 e 9,00, as águas de S. Vicente e as águas das Caldas da Saúde (ou Caldinhas).

As águas de S. Vicente são exploradas desde o tempo dos Romanos (e.g., Lepierre, 1906, 1930-1931; Torres et al., 1930-1935; Acciaiuoli, 1952/53), tendo um contrato de concessão de exploração da água mineral natural com o número HM-41, denominada “Termas de São Vicente”. Ficam localizadas na freguesia de São Vicente do Pinheiro, concelho de Penafiel, distrito do Porto, distando cerca de 2,5 km para Norte das Termas de Entre-os-Rios. As captações deste recurso hidromineral correspondem à nascente termal e ao Furo de Santo Agostinho (Portaria nº 284/2005, de 21 de Março). Em termos geotectónicos, estas águas apresentam um enquadramento muito semelhante ao das águas de Entre-os-Rios.

Por seu turno, as águas das Caldas da Saúde localizam-se na freguesia de Areias, 3 km a Norte de Santo Tirso, concelho de Santo Tirso e distrito do Porto, tendo um contrato de concessão de exploração da água mineral natural com o número HM-44, com a denominação “Caldas da Saúde”. As captações deste recurso hidromineral correspondem aos furos AC1A e AC2A (Portaria nº 80/2008, de 7 de Fevereiro; Lima, 2010). Em termos de quadro geológico-estrutural, as

emergências deste recurso hidromineral ocorrem nas imediações do contacto entre duas fácies graníticas (Lima, 2010): um granito porfiróide de grão grosseiro, essencialmente biotítico (Granito de Guimarães e Santo Tirso) e um granito monzonítico de grão médio, porfiróide, de duas micas (Granito de Burgães, Selho e Arões). Alinhamentos estruturais com direcções NNE-SSW a ENE-WSW, NW-SE a NNW-SSE e N-S parecem estar envolvidas na circulação da água mineral.

No Quadro 10 sintetizam-se os principais parâmetros físico-químicos obtidos para as nascentes clássicas e o furo Barbeitos de Entre-os-Rios, bem como os parâmetros disponíveis em Machado (1988), para as águas de S. Vicente e das Caldas da Saúde, em Calado (2001) para S. Vicente e em Lima (2010) para as águas das Caldas da Saúde.

Relativamente à comparação entre as águas de Entre-os-Rios e as de S. Vicente não se denotam, em geral, grandes variações, apresentando-se a Nascente da Torre com as características mais próximas das águas de S. Vicente.

No que diz respeito, à temperatura, pH, potencial redox, condutividade eléctrica, resíduo seco, alcalinidade total, sulfuração total, e mineralização total, os valores são muito idênticos. Quanto à dureza total, as águas de S. Vicente apresentam valores um pouco mais elevados.

Quanto ao grupo dos aniões, as concentrações são muito próximas em ambas as ocorrências hidrominerais (Figura 72). No entanto, as concentrações de carbonato nas águas de S. Vicente são um pouco superiores às de Entre-os-Rios e os teores de sulfato em Entre-os-Rios são mais elevados que em S. Vicente.

Relativamente ao grupo dos catiões, pode dizer-se que as concentrações são, à semelhança dos aniões, muito semelhantes (Figura 73). No entanto, as concentrações de potássio e amónio em S. Vicente são cerca de duas vezes mais elevadas do que em Entre-os-Rios.

Por último, relativamente aos elementos vestigiários, destaca-se o boro e o arsénio, com concentrações bastante mais elevadas em S. Vicente. Por outro lado, o bário e o chumbo apresentam teores claramente inferiores em S. Vicente.

Quadro 10. Síntese dos principais parâmetros físico-químicos para as águas de Entre-os-Rios, S. Vicente e Caldas da Saúde.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	ENTRE-OS-RIOS					S. VICENTE		CALDAS DA SAÚDE		
	Nascente da Torre (NT)	Nascente da Curveira (NC)	Nascente dos Arcos Esquerda (NAE)	Nascente dos Arcos Direita (NAD)	Furo Barbelitos (FB)	Nascente termal (Machado, 1988)	Nascente termal (Calado 2002)	Nascente termal (N. CS) (Machado, 1988)	ACIA (Lima, 2010)	ACZA (Lima, 2010)
Temperatura da água (°C)	19	17	16,9	16,4	20,5	18,5	18,6	26,5	35,5	27,4
pH (in situ)	8,72	8,185	8,32	8,84	8,9	8,74	8,64	8,81	8,74	8,9
Potencial redox (mV)	-332	-174	-182	-147	n.d.	-250	-381	-246	n.d.	n.d.
Condutividade eléctrica (µS.cm ⁻¹)	552	596	564	589	614	618	n.d.	638	874	873
Resíduo seco (a 180°C, mg/L)	415,6	423,2	404,6	402,4	439,0	457,6	n.d.	563,5	591	567
Alcalinidade total (mg/L de CaCO ₃)	190,2	188,2	187,2	177,7	197,9	207,2	n.d.	109,1	110,0	113,5
Sulfuração total (mg/L)	24,9	24,0	23,8	18,0	24,5	27,1	27,0	14,6	12,2	12,1
Dureza total (ppm de CaCO ₃)	0,95	1,55	1	1	0,8	1,4	n.d.	1,7	1,64	1,23
Silica (SiO ₂ , mg/L)	45,2	57,4	43,4	44,1	43,6	n.d.	n.d.	n.d.	98,4	76,8
CO ₂ total (mmol/L de CO ₂)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,9	n.d.	n.d.	n.d.	1,55	1,57
Mineralização total (mg/L)	479	490	469	465	491,4	501,3	n.d.	564	n.d.	n.d.
Aniões (mg/L)										
Fluoreto (F ⁻)	19,7	18,1	19,2	18,9	21	18,9	n.d.	17,6	19,8	19,4
Cloreto (Cl ⁻)	60,4	44,4	52,8	57,0	60,4	61,1	n.d.	129,6	131,0	128,0
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	163,8	162,3	146,4	162,1	173	166,5	n.d.	76,1	91,5	90,9
Carbonato (CO ₃ ⁻)	3,8	6,0	6,5	8,8	5,7	8,4	n.d.	7,3	3,0	4,2
Sulfidrato (HS ⁻)	25,15	25,2	26,5	18,2	25,25	27,9	n.d.	15	12,6	12,4
Sulfato (SO ₄ ⁻²)	5,9	2,9	6,4	6,45	5,4	1,4	n.d.	47,9	59,1	59,2
Silicato (H ₂ SiO ₄ ⁻)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,6	n.d.	n.d.	n.d.	15,2	17,1
Nitrato (NO ₃ ⁻)	<0,07	<10	15	<0,07	0,215	<0,007	n.d.	<0,07	0,34	0,31
Nitrito (NO ₂ ⁻)	0,005	0,003	<0,01	<0,002	0,036	<0,002	n.d.	<0,002	<0,01	<0,01
Brometo (Br ⁻)	0,276	0,24	0,248	1,0205	n.d.	0,319	n.d.	1,02	1,12	n.d.
Iodeto (I ⁻)	0,003	0,003	0,003	0,003	n.d.	0,004	n.d.	0,007	0,017	n.d.
Catiões (mg/L)										
Lítio (Li ⁺)	1,36	1,27	1,30	1,29	1,34	1,4	n.d.	0,54	0,46	0,44
Sódio (Na ⁺)	137	131,5	134,5	130,4	142	134	n.d.	157,5	172	175
Potássio (K ⁺)	2,9	3	2,8	2,95	2,8	5	n.d.	7,3	7,9	5,1
Manganés (Mn ²⁺)	7	8	8	9	3,40	10	n.d.	7	5,3	0,2
Magnésio (Mg ²⁺)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	n.d.	0,2	0,2	<0,03
Cálcio (Ca ²⁺)	3,8	5,2	4	3,75	3	5,2	n.d.	6,4	6,2	4,9
Amónio (NH ₄ ⁺)	0,92	1,1	1,1	0,97	1,07	2,33	<1,2	1,58	1,65	1,34
Elementos vestigiários (µg/L)										
Berílio (Be)	0,7	0,7	0,8	2,2	0,49	0,6	n.d.	<0,1	0,09	0,02
Boro (B)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	986	2460	n.d.	1860	831	852
Alumínio (Al)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,00	n.d.	n.d.	6	4	5
Vanádio (V)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,90	<1	n.d.	<1	1,1	0,9
Crómio (Cr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,65	<1	n.d.	<1	2,65	3
Níquel (Ni)	0,5	0,5	0,5	0,5	1,03	<1	n.d.	<1	5,8	n.d.
Cobre (Cu)	0,5	0,5	0,5	4	0,21	<1	n.d.	8	0,25	0,1
Zinco (Zn)	1	1	2	2	0,73	2	n.d.	3	0,45	0,4
Arsénio (As)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,65	8	n.d.	4	1,05	1
Molibdénio (Mo)	2	2	2	3	0,09	3	n.d.	3	0,6	0,5
Bário (Ba)	29	14	27	26	0,20	<3	n.d.	<3	1,8	0,8
Tungsténio (W)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	187	n.d.	n.d.	86	122	117
Chumbo (Pb)	169	106	124	168	0,05	10	n.d.	17	n.d.	n.d.

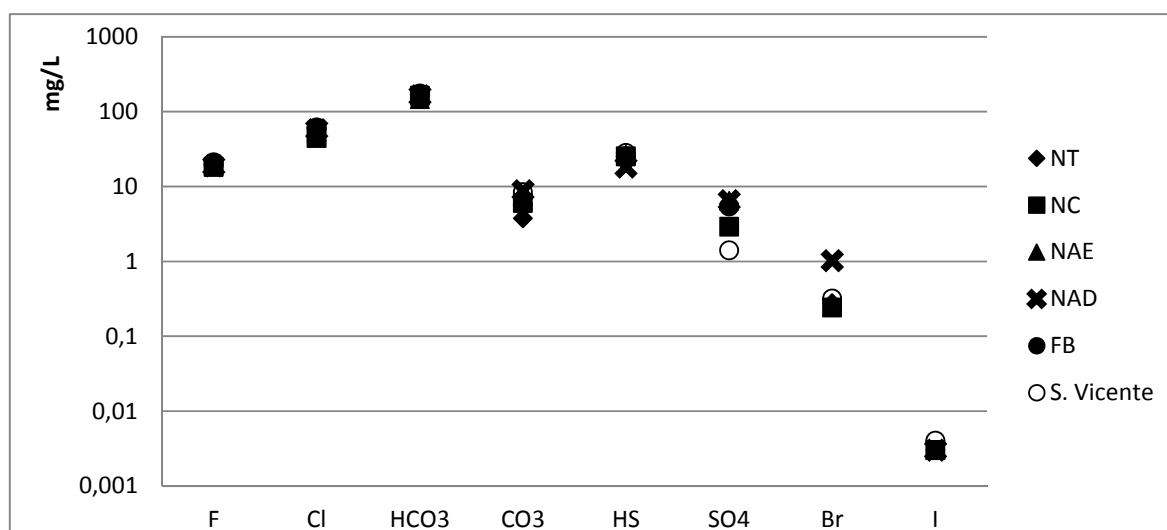


Figura 72. Análise comparativa dos principais aniões nas águas de Entre-os-Rios e de S. Vicente.

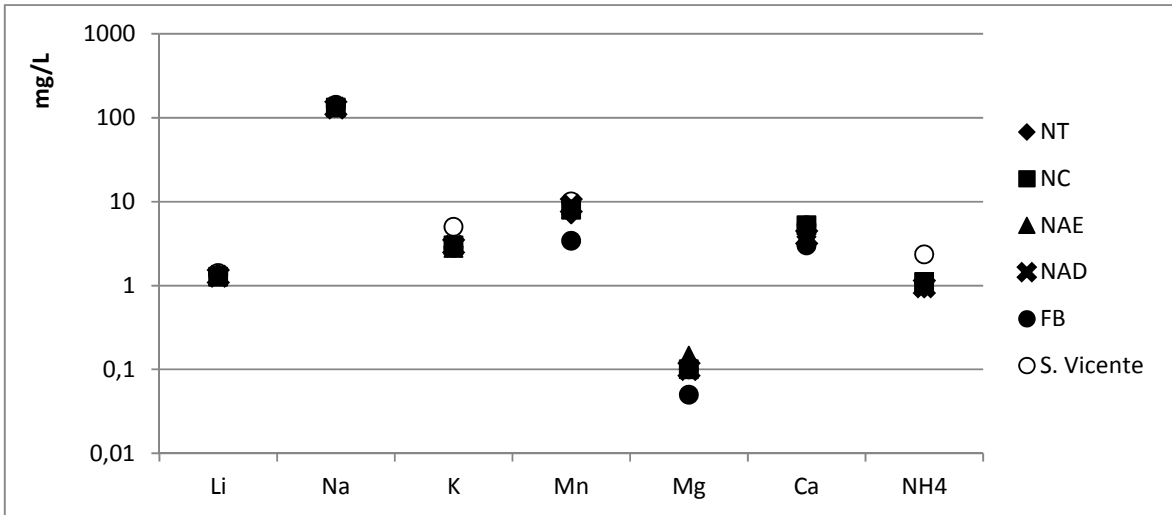


Figura 73. Análise comparativa dos principais catiões nas águas de Entre-os-Rios e de S. Vicente.

As semelhanças hidroquímicas identificadas nesta análise, entre as águas minerais de Entre-os-Rios e de S. Vicente, corroboram as conclusões de Machado (1988) e Calado (2001).

Quanto à comparação entre as águas de Entre-os-Rios e as das Caldas da Saúde, denotam-se diversas diferenças que se explanam de seguida.

Relativamente à temperatura, as águas das Caldas da Saúde são superiores em cerca de 10°C às de Entre-os-Rios (Figura 74).

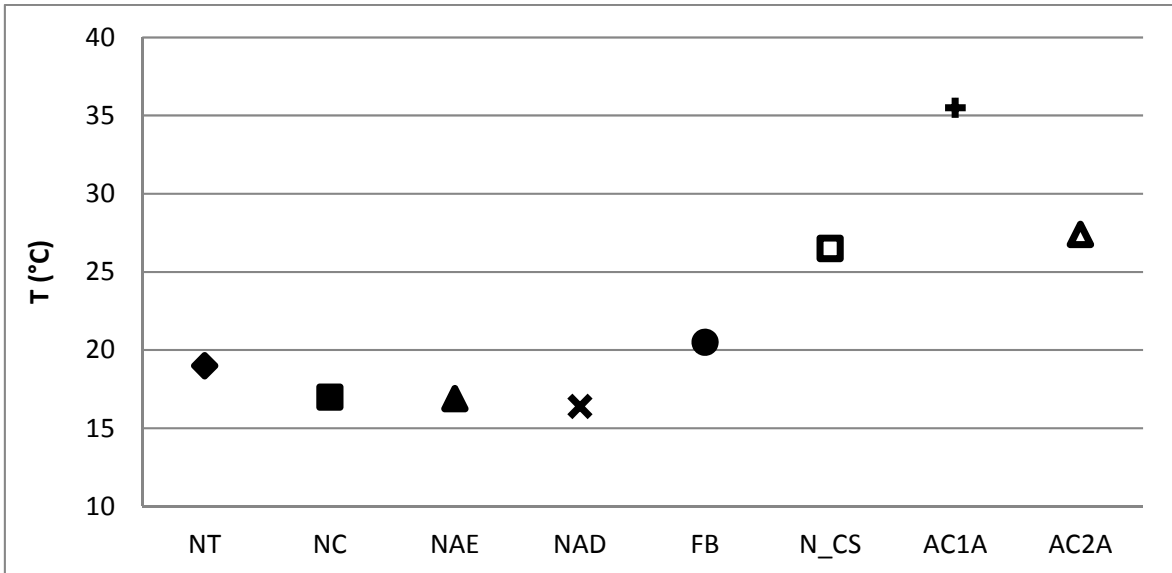


Figura 74. Análise comparativa da temperatura (°C) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

Os parâmetros pH e potencial redox apresentam valores idênticos em ambas as águas minerais. No que respeita à condutividade eléctrica, os valores são superiores, em cerca de $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, aos das Caldas da Saúde (Figura 75).

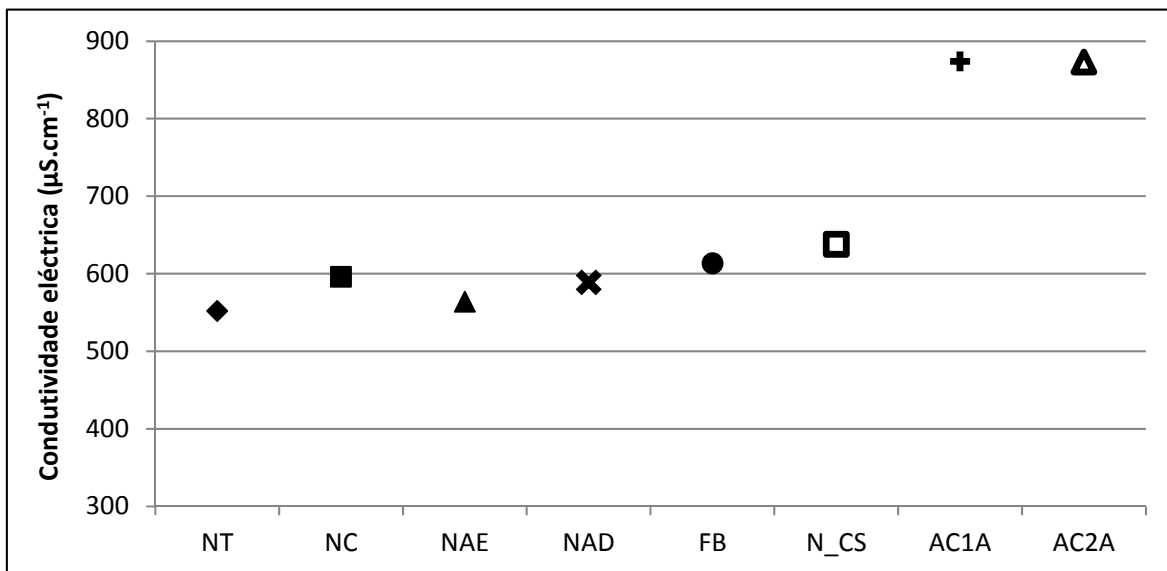


Figura 75. Análise comparativa da condutividade eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

Quanto ao resíduo seco, as concentrações são inferiores nas águas de Entre-os-Rios, na ordem de 200 mg/L (Figura 76).

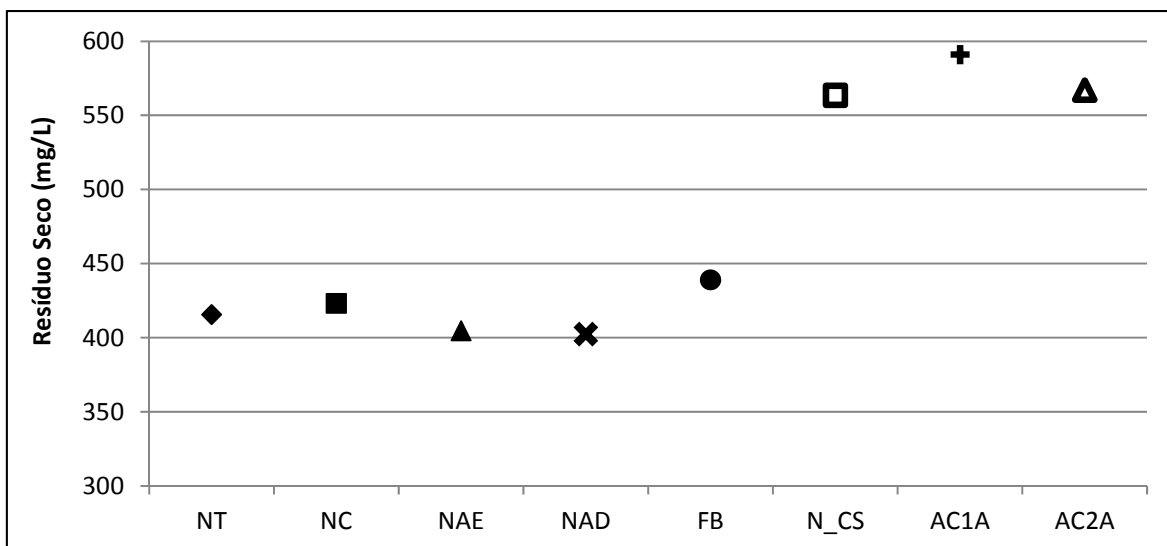


Figura 76. Análise comparativa do resíduo seco (mg/L) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

No que diz respeito à alcalinidade total, constata-se que as águas de Entre-os-Rios apresentam valores mais elevados, cerca de 100 mg/L aos das Caldas de Saúde (Figura 77).

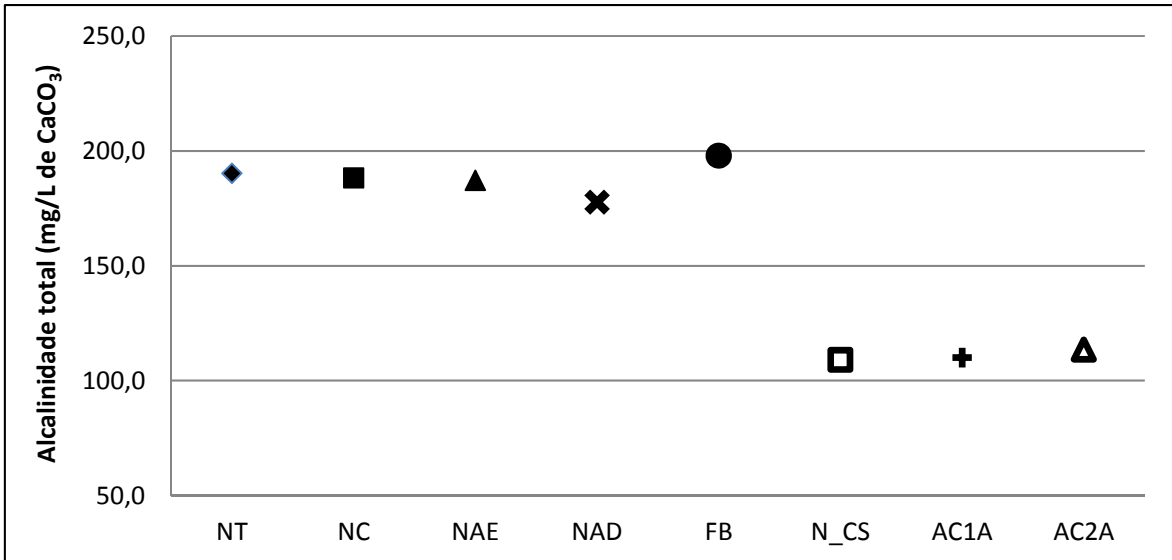


Figura 77. Análise comparativa da alcalinidade total (mg/L de CaCO₃) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

Quanto à sulfuração total, as águas de Entre-os-Rios apresenta concentrações correspondentes ao dobro dos das águas das Caldas da Saúde (Figura 78).

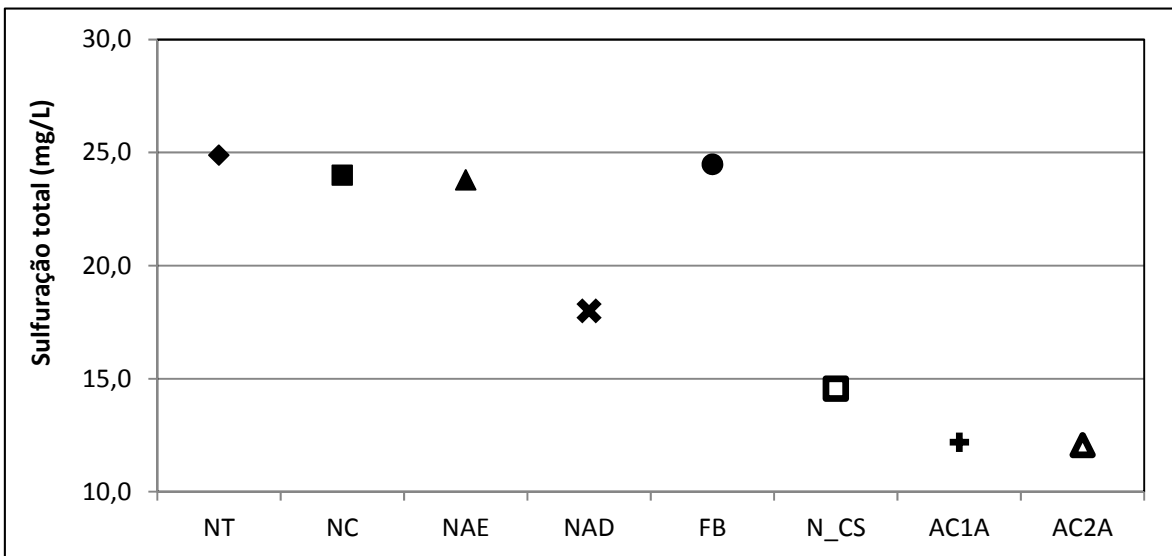


Figura 78. Análise comparativa da sulfuração total (mg/L) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

Relativamente à dureza total, as águas das Caldas da Saúde apresentam teores relativamente mais elevados.

Quanto às concentrações de sílica, as Caldas da Saúde apresentam concentrações superiores, cerca de duas vezes, às de Entre-os-Rios (Figura 79).

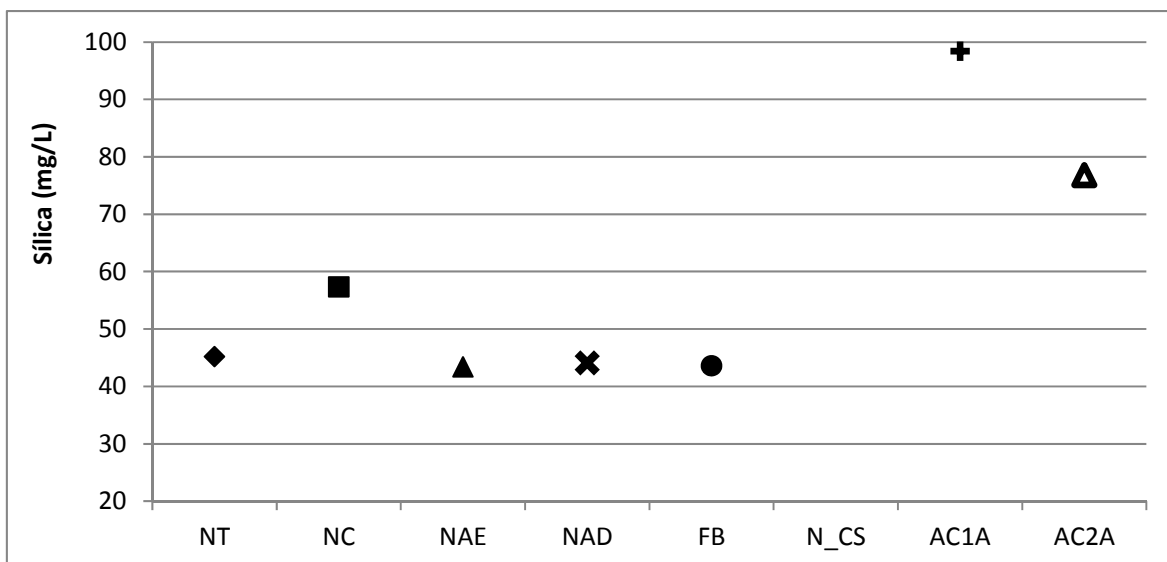


Figura 79. Análise comparativa da sílica (mg/L) nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

Quanto aos teores de CO_2 , estes são muito próximos em ambas as águas. Por outro lado, a mineralização total é um pouco superior nas Caldas da Saúde.

Quanto ao grupo dos aniões, a análise da Figura 80 permite retirar as seguintes conclusões:

- O fluoreto apresenta concentrações idênticas em ambas as águas minerais;
- O cloreto apresenta concentrações mais elevadas, cerca do dobro, nas águas das Caldas da Saúde;
- O bicarbonato, o carbonato e o sulfidrato têm concentrações mais elevadas em Entre-os-Rios;
- O sulfato apresenta teores nas Caldas da Saúde de cerca de 10 vezes superiores aos de Entre-os-Rios;

O silicato, o brometo e o iodeto apresentam concentrações mais elevadas nas águas das Caldas da Saúde. Relativamente ao grupo dos catiões, as conclusões são as seguintes (Figura 81):

- O lítio exibe concentrações mais baixas nas Caldas da Saúde, com valores iguais ou inferiores a 50% dos de Entre-os-Rios;
- O sódio, o potássio, o magnésio, o cálcio e o amónio apresentam concentrações mais elevadas nas Caldas da Saúde, destacando-se o potássio, o cálcio e o amónio, com diferenças mais relevantes.

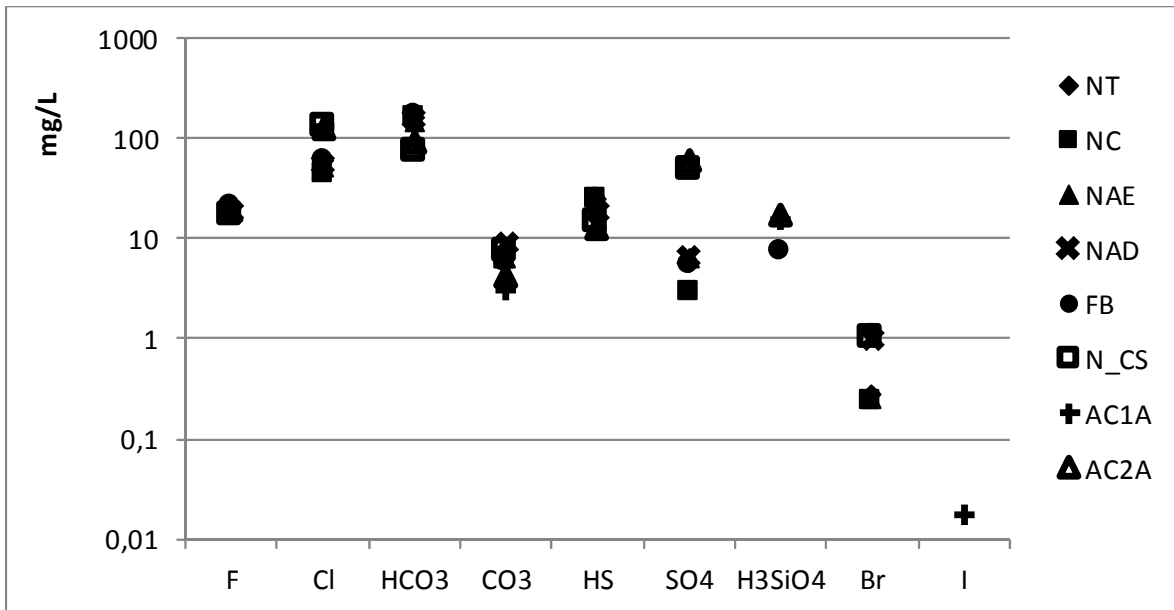


Figura 80. Análise comparativa dos principais aniões nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

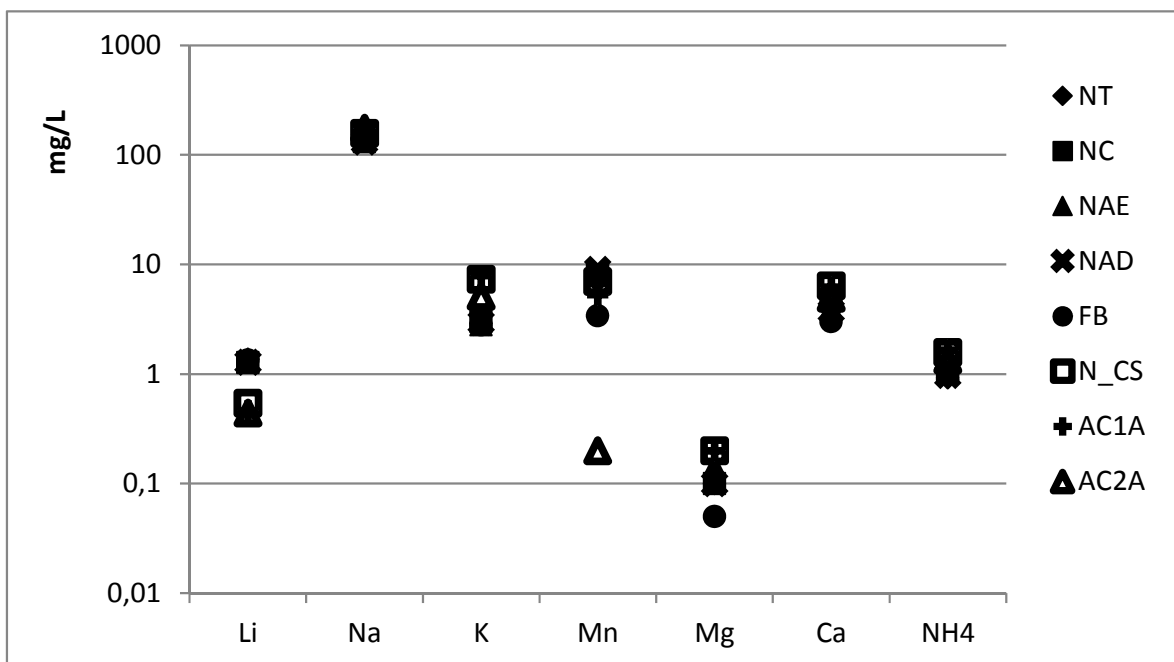


Figura 81. Análise comparativa dos principais catiões nas águas de Entre-os-Rios e das Caldas da Saúde.

Por fim, no que diz respeito aos elementos vestigiários, destaca-se o crómio, o arsénio e o níquel, com concentrações mais elevadas nas Caldas da Saúde. Por outro lado, o bário e o chumbo apresentam teores claramente inferiores nas Caldas da Saúde.

5.7. Águas minerais versus águas normais em Entre-os-Rios

No intuito de comparar a fácies hidrogeoquímica das águas minerais de Entre-os-Rios com as águas normais da região, projectaram-se ambas no diagrama de Schoeller-Berkaloff apresentado na Figura 82.

Verifica-se que as águas normais se enquadram no domínio das cloretadas a sulfatadas sódico-cálcicas. Uma vez que as águas representadas (nascente, mina, poço), são águas de circulação relativamente superficial, com valores de pH entre 4 e 6, condutividades eléctricas inferiores a $150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e mineralizações muito baixas (Teixeira, 2011), a sua tipologia poderá estar relacionada com fenómenos de contaminação, nomeadamente agrícola.

Assim, as características das águas minerais são claramente distintas das águas normais da região envolvente.

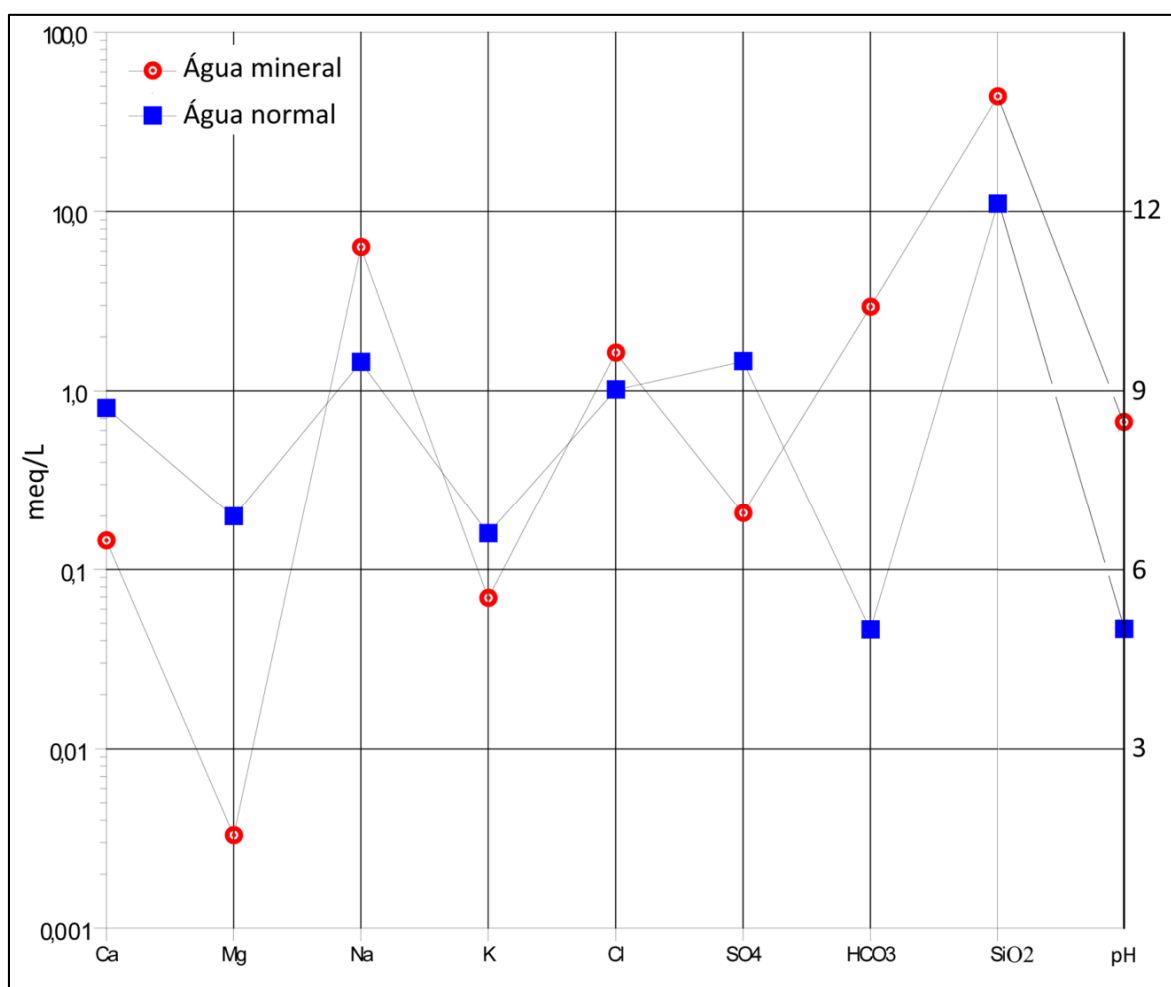


Figura 82. Diagrama de Schoeller-Berkaloff com a tipologia das águas minerais de Entre-os-Rios e as águas normais da região.

5.8. Origem e idade das águas minerais de Entre-os-Rios

Para avaliar a origem e a idade das águas minerais de Entre-os-Rios recorreu-se aos dados apresentados por Calado (2001) para o furo Barbeitos (AC2). Assim, no Quadro 11 apresenta-se uma síntese de alguns dados isotópicos, quer para o furo AC2, quer para uma nascente de água “normal” na envolvente das termas de Entre-os-Rios.

Quadro 11. Dados isotópicos das águas minerais e normais de Entre-os-Rios e profundidade do reservatório de água mineral (compilado e adaptado de Calado, 2001).

ID	Cota (m)	Data	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	^3H (TU)	Profundidade do reservatório (m)
Furo Barbeitos	167	Julho de 1995	18,2	-4,53	-32,2	$0,45 \pm 0,65$	3226
Nascente da Biquinha (água normal)	140		18,0	-3,24	-25,1	n.d.	n.d.

n.d.: não determinado; compilado e adaptado de Calado (2001)

No diagrama da Figura 83 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 do Porto (Serra do Pilar), referido no ponto 4.2. ($\delta^{18}\text{O} = -4.54$ ‰ e $\delta^2\text{H} = -26.9$ ‰); a Recta das Águas Meteóricas Mundiais (RAMM; Craig, 1961) e a Recta das Águas Meteóricas Locais (RAML; Carreira et al., 2005), referidas, igualmente, no ponto 4.2.

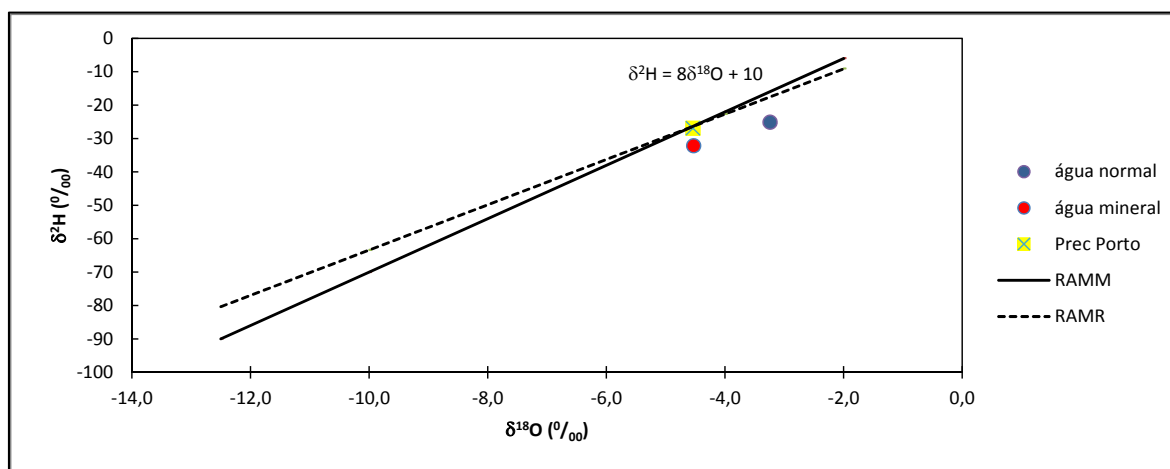


Figura 83. Diagrama de $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ relativo às águas minerais e normais de Entre-os-Rios.

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 locais (RAML). Contudo, ambas as águas se projectam à direita destas rectas, indicando um enriquecimento em ^{18}O , sendo as águas minerais mais pobres em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Desta forma, os resultados obtidos permitem concluir que as águas de Entre-os-Rios serão de origem meteórica, e têm um longo tempo de permanência no sistema profundo (localizado a cerca de 3,2 km de profundidade). Estes dados corroboram as conclusões de Calado (2001) e os dados inéditos obtidos por J. Teixeira (*comun. pess.*).

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 submodernas. 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). A conclusões idênticas chegou Lima (2010) para as águas das Caldas da Saúde.

5.9. Modelo hidrogeológico conceptual

A conceptualização constitui uma prioridade absoluta na modelação de sistemas hidrogeológicos, pois só assim é possível delinear cenários possíveis de intervenção posterior. O modelo conceptual deve ser dinâmico, devendo ser adaptado à medida que evolui o conhecimento hidrogeológico sobre uma dada área.

O modelo hidrogeológico conceptual proposto por Teixeira (2011) para Entre-os-Rios pode agora ser refinado, com base nos novos dados hidroquímicos e isotópicos apresentados nesta dissertação (Figura 84).

Os diferentes sistemas aquíferos que concorrem na área de Entre-os-Rios são os seguintes (adaptado de Teixeira, 2011):

- i) Um aquífero livre (ou não-confinado), localizado no nível superficial, muito alterado a decomposto, da rocha granítica e no solo residual granítico, o qual desempenhará um papel importante na recarga dos aquíferos subjacentes;
- ii) 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 caracterizam-se por valores de pH compreendidos entre 4 e 6, condutividades eléctricas inferiores a $150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,

- mineralizações muito baixas, e por caudais, em regra, inferiores a 0,2 L/s. As águas normais da região apresentam uma fácies cloretada sódica a sulfatada sódico-cálcica;
- iii) Um aquífero mineral de características confinadas, localizado em profundidade, excepto no local da emergência, junto às captações, condicionado por uma zona de fraqueza estrutural em profundidade. O furo Barbeitos está localizado no granito porfiróide de grão grosseiro, próximo a um contacto com os granodioritos, atingindo uma profundidade máxima de 114 m na rocha granítica, com um caudal de exploração de cerca de 2,5 L/s; nas restantes emergências de água mineral os caudais são inferiores a 0,1 L/s; a água do furo Barbeitos apresenta uma temperatura que ronda os 21°C, sendo da ordem dos 16° a 19°C nas restantes emergências (Nascentes da Torre, da Curveira, dos Arcos Esquerda e dos Arcos Direita). O pH varia entre 8.4 e 8.9 e as condutividades eléctricas oscilam entre 550 e 620 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A fácies hidrogeoquímica das águas minerais de Entre-os-Rios é bicarbonatada sódica.

As nascentes clássicas (Torre, Curveira, Arcos Direita, Arcos Esquerda e Ardias) parecem estar na dependência dos contactos litológicos entre o granito porfiróide de grão grosseiro e os granodioritos/quartzodioritos de grão fino. Além disso, as estruturas das rochas micrograníticas parecem condicionar, igualmente, algumas das emergências, em especial, a Curveira e as Ardias. A conjugação das evidências geológicas e morfotectónicas (em especial, contactos litológicos tectonizados, convergência de sistemas de fracturação, controlo morfoestrutural) permite inferir a existência de nós tectónicos que poderão constituir boas armadilhas hidrogeológicas, das quais resultam a actual captação e as emergências naturais de água mineral de Entre-os-Rios (Teixeira, 2011).

De acordo com os dados isotópicos, a água mineral de Entre-os-Rios será de origem meteórica, e tem um longo tempo de permanência no sistema profundo, localizado a cerca de 3,2 km de profundidade. Além disso, segundo Calado (2001), a ascensão destas águas, desde o reservatório até à sub-superfície faz-se com um gradiente de arrefecimento de 3°C/100m. Segundo o referido autor, este gradiente é idêntico ao das águas minerais de S. Vicente, estando ambas as águas entre as mais lentas no conjunto das águas sulfúreas do País.

Conclusões

6. Conclusões

Neste trabalho apresenta-se e discute-se um estudo hidrogeoquímico das ocorrências hidrominerais de Entre-os-Rios no sentido de avaliar a sua evolução química no decurso dos últimos 100 anos. Este estudo baseou-se, essencialmente, em parâmetros hidroquímicos convencionais, mas também nalguns dados isotópicos.

O recurso hidromineral de Entre-os-Rios está condicionado, quer pela litologia, quer pelas condições tectónicas. As nascentes clássicas (Torre, Curveira, Ardias, Arcos Direita e Arcos Esquerda) parecem estar na dependência dos contactos entre o granito grosseiro porfiróide e os granitóides de grão médio a fino. O microgranito parece, igualmente, condicionar as nascentes da Torre e das Ardias. 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).

Do estudo, presentemente desenvolvido, resultam os seguintes aspectos conclusivos para as águas minerais de Entre-os-Rios:

- i) Têm um odor fétido a gás sulfídrico, uma coloração nula e, em termos de turvação, são límpidas; são ortotermais (Nascentes da Curveira, dos Arcos Esquerda e dos Arcos Direita) a hipertermais (Nascente da Torre e furo Barbeitos); francamente alcalinas, com valores de pH na ordem de 8,6-8,8; carácter claramente reductor, face à existência de espécies reduzidas de enxofre, sulfidrato e tiosulfato;
- ii) Fracamente mineralizadas, com condutividades eléctricas na ordem de 550-650 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e resíduo seco entre 415 e 440 mg/L; valores de alcalinidade total na ordem de 175-200 mg/L; elevados teores de sulfuração total, que rondam os 25 mg/L; concentrações de sílica que oscilam entre 8 e 10% da mineralização total;
- iii) Bicarbonato como anião dominante, com concentrações na ordem dos 170 mg/L; muito fluoretadas, com teores que rondam os 20 mg/L; sódio como catião dominante, com teores na ordem de 140 mg/L; presença de lítio e amónio, em concentrações que rondam 1 mg/L; nos elementos vestigiários, destacam-se o boro (986 $\mu\text{g/L}$), o céσιο (244 $\mu\text{g/L}$) e o tungsténio (187 $\mu\text{g/L}$); fácies hidrogeoquímica bicarbonatada sódica;

- iv) No período temporal de cerca de 100 anos, as águas minerais de Entre-os-Rios revelaram uma boa estabilidade química ao longo do tempo;
- v) A análise comparativa estabelecida entre as águas de Entre-os-Rios e as de S. Vicente e das Caldas da Saúde, permitiu verificar que existe uma grande semelhança entre as duas primeiras. Por seu turno, as Caldas da Saúde apresentam, diversas diferenças, a saber: são mais quentes; mais mineralizadas; com teores de alcalinidade, sulfuração, bicarbonato, carbonato, sulfidrato e lítio mais baixos; com concentrações de sílica, cloreto, sulfato, silicato, brometo e iodeto mais elevadas;
- vi) Os dados isotópicos permitiram avaliar que as águas de Entre-os-Rios serão de origem meteórica e têm um longo tempo de permanência no sistema profundo, que está localizado a cerca de 3,2 km de profundidade. Além disso, a sua recarga terá sido anterior a 1952, pelo que se podem classificar como águas submodernas;
- vii) Refinamento do modelo hidrogeológico conceptual proposto por Teixeira (2011) para Entre-os-Rios.

Em síntese, as águas minerais de Entre-os-Rios são claramente distintas das águas normais da região, enquadrando-se no conjunto das águas sulfúreas portuguesas, as quais se localizam, na sua maioria, a Norte do rio Mondego, apresentando características químicas concordantes com aquele conjunto de águas, a saber (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 (sulfidrato e tiosulfato); presença de sódio como catião dominante.

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

- i) O desenvolvimento de uma análise estatística mais robusta com uma avaliação multivariada;
- ii) O aprofundamento dos estudos de hidrogeoquímica isotópica, no sentido de avaliar a(s) origem (s) das mineralizações, a idade “real”, bem como a(s) zona(s) de recarga das águas minerais de Entre-os-Rios;
- iii) Analisar o papel que a composição química desempenha na acção terapêutica destas águas.

Referências bibliográficas

7. Referências bibliográficas

- A. Cavaco (1987) Estudo Hidrogeológico das Caldas de Entre-os-Rios. Sondagens e Fundações A. Cavaco Lda, Lisboa, 14 pp. + anexos. (relatório inédito)
- A. Cavaco (1989) Estudos e prospecções para captação e aumento de caudais de Água Sulfurosa e potável no Centro do INATEL em Entre-os-Rios. Sondagens e Fundações A. Cavaco Lda, Lisboa, 5 pp. + anexos. (relatório inédito)
- A. Cavaco (1990) Furos de pesquisa e eventual captação de água mineral no Centro do INATEL em Entre-os-Rios. Sondagens e Fundações A. Cavaco Lda, Lisboa, 6 pp. + anexos. (relatório inédito)
- 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.).
- Albu, M., Banks, D. & Nash, H. (1997) Mineral and thermal groundwater resources. Chapman & Hall. 447 pp.
- Aires-Barros, L. (1979) Termometria Geoquímica: Princípios Gerais, Aplicações Geotérmicas a Casos Portugueses. Comunic. Serviços Geológicos de Portugal, LXIV: 103-132. Lisboa.
- Almeida, C. & Calado, C. (1993) Chemical Components of Deep Origin in Sulphide Waters of the Portuguese Sector of the Hesperian Massif, in Sheila and David Banks (eds.), "Hydrogeology of Hard Rocks", Memoires of the XXIVth Congress IAH, 28th June-2nd July 1993, As (Oslo), Norway, Geological Survey of Norway, pp. 377-387.
- Almeida, F. M. (1979) Termómetros hidrogeotérmicos aplicados a águas de Portugal Comunic. 1º Encontro de Geociências. Fac. Ciências da Univ. Lisboa.
- Almeida, F. M. (1982) Novos Dados Geotermométricos sobre Águas de Chaves e de S. Pedro do Sul, Comunic. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, Vol. 68 (Fasc. 2):179-190.
- Amorim, H. (1900) Therapeutica Thermal (aguas de Entre-os-Rios). Dissertação Inaugural apresentada á Escóla Medico-Cirurgica do Porto, Typographia de A. F. Vasconoellos, Succ, Porto, 95pp.
- 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.
- Bastos, C.; Quintela, M.M. & Matos, A.P. (2008) O novo aquilégio. Instituto de Ciências Sociais da Universidade de Lisboa. (<http://www.aguas.ics.ul.pt/>)
- Brassington, R. (2007) Field hydrogeology, 3rd edition. The geological field guide series. John Wiley & Sons. 264 pp.
- Brum Ferreira, A. (1979) Os mantos de alteração e o modelado das regiões graníticas: ideias recentes e orientações de pesquisa. Finisterra, Lisboa, 14 (28): 218-244.

- 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).
- Calado, C. & Almeida, C. (1993) Geoquímica do Flúor em Águas Minerais da Zona Centro Ibérica. In F. Noronha, M. Marques & P. Nogueira (eds.), Comunic. IX Semana de Geoquímica e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Porto 14-20 Novembro 1993, Memórias 3: 319-323. FCUP. Porto.
- 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. In: Teixeira et al. (coord.) Cadernos Didáticos de Ciências. Ministério da Educação. 2: 21-38.
- 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.
- Carvalho, J. M., Plasencia, N., Chaminé, H. I., Rodrigues, B. C., Dias, A. G. & Silva, M. A. (2000) Recursos hídricos subterrâneos em formações cristalinas do Norte de Portugal. in AIH-Grupo Español & APRH (ed.), Jornadas Hispano-Lusas sobre 'Las Aguas Subterráneas en el Noroeste de la Península Ibérica'. A Coruña, Madrid, Textos de las Jornadas, Mesa Redonda y Comunicaciones, pp. 163-171.
- 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.
- 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.
- 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.
- Daveau, S. (1988) Comentários e actualizações ao regime do rios por Orlando Ribeiro. In: Ribeiro, O., Lautensach, H. & Daveau, S. Geografia de Portugal: o ritmo climático e a paisagem. Editor João Sá da Costa, Lisboa, 2: 483-535.

- Daveau, S., Coelho, C., Gama e Costa, V. & Carvalho, L. (1977) Répartition et rythme des précipitations au Portugal, Lisboa, 192 pp.
- DGGM – Direcção Geral de Geologia e Minas (1998) Decreto-Lei nº 156/98, de 6 de Junho
- DGGM – Direcção Geral de Geologia e Minas (1990) Decreto-lei nº 90/90, de 16 de Março
- Domenico, P.A. & Schwartz, F.W. (1998) Physical and chemical hydrogeology. 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, 506 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 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.
- Fetter, C.W. (2001) Applied hydrogeology. 3rd edition Prentice-Hall USA.
- Franko, O., Gazda, S. & Michalíček, 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).
- Geosurveys (2003) Estudos geológico, hidrogeológico e geofísico para definição de locais favoráveis à realização de sondagens de pesquisa e eventual captação de água mineral. Lda., G. c. e. g., Lisboa, 41 pp. + anexos. (relatório inédito)
- 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.
- IGeoE – Instituto Geográfico do Exército (1997) Carta Militar de Portugal, Folha 124 (Marco de Canavezes), escala 1/25.000, série M888, Lisboa.
- IGeoE – Instituto Geográfico do Exército (1999) Carta Militar de Portugal, Folha 135 (Castelo de Paiva), escala 1/25.000, série M888, Lisboa.
- IGM - Instituto Geológico e Mineiro (2001) Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro. Instituto Geológico e Mineiro. Versão online no site do INETI:
http://e-Geo.ineti.pt/geociencias/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/indice.htm
- 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

- INAG – Instituto da Água (2001) Plano de bacia hidrográfica do rio Douro. Relatório final. 583 pp.
- INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (2006) Caracterização preliminar hidrogeológica e avaliação da qualidade das águas na área envolvente ao posto de gasolina da REPSOL da Torre, INETI, Lisboa, 41pp. + anexos (relatório inédito)
- 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.
- Kruseman, G.P. & de Ridder, N.A. (1990) Analysis and evaluation of pumping test data. 2nd edition. International Institute for Land Reclamation and Improvement, publication 47, 377 pp.
- LABCARGA - Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada (2009) Estudo geomorfológico e geológico-estrutural 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. (1906) Analyse chimica e bacteriologica da agua sulfurea de S. Vicente (bacia hydrographica de Entre-os-Rios). Cooperativa Graphica, Porto, 31 p.
- Lepierre, C. (1930-31) Chimie et Physico-Chimie des Eaux. In: Le Portugal Hydrologique et Climatique, Indústrias Gráficas (Ed.), Lisboa: 75-106.
- Lima, A. (2001) Hidrogeologia de terrenos graníticos, Minho-Portugal. Universidade do Minho, Braga, 451 pp. (tese de doutoramento).
- Lima, A. (2010) Composição e origem das águas minerais naturais: exemplo das Caldas da Saúde. Edições Almedina. 256 pp.
- LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil (2008) Análise e parecer sobre a situação originada pelo derrame de hidrocarbonetos em Entre-os-Rios, LNEC, Lisboa, 88 pp. + anexos. (relatório inédito)
- Lopes, A.L. (1892) Águas minero-medicinais de Portugal. Lisboa. 476 p.
- Machado, M.J.C. (1985) Análise química de elementos maiores das diferentes emergências das Termas de Entre-os-Rios. Ministério da Indústria Energia e Exportação, Direcção-Geral de Geologia e Minas, Laboratório da DGGM, São Mamede Infesta, 14pp.
- Machado, M.J.C. (1987) Estudo químico completo das águas das várias nascentes das Termas de Entre-os-Rios. Ministério da Indústria Energia e Exportação, Direcção-Geral de Geologia e Minas, Laboratório da DGGM, Secção de Hidroquímica, Relatório n.º11, São Mamede Infesta, 38pp.
- Machado, M.J.C. (1988) O quimismo das águas sulfúreas portuguesas. Estudos Notas Trab. Serv. Fom. Min., Porto, 30: 37-49.
- Machado, M.J.C. (1991) Estudo físico-químico completo da água do furo de Barbeitos das Termas de Entre-os-Rios. Ministério da Indústria Energia e Exportação, Direcção-Geral de Geologia e Minas, Laboratório da DGGM, Secção de Hidroquímica, Relatório n.º11, S. Mamede de Infesta, 9pp.

- Machado, M.J.C. (1992) Aspectos do Quimismo das Águas Gasocarbónicas da Zona de Vidago. in APRH (ed.) "O Estado da Água em Portugal". Comunic. 1º Congresso da Água, 1992 (Lisboa), Vol. 3:255-270. Assoc. Port. dos Recursos Hídricos. Lisboa.
- Marques, J.M. (2012) O Papel dos recursos hidrominerais e geotérmicos na economia Portuguesa. Revista *Ingenium*, 131: 31-33.
- 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.
- 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.
- 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.
- Matos Fernandes, M. (2006) *Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais, Volume I*. Edições FEUP. Porto.
- Medeiros, A.C., Pereira, E. & Moreira, A. (1980) Carta Geológica de Portugal, na escala 1/50000. Notícia Explicativa da Folha 9-D (Penafiel). *Serviços Geológicos de Portugal*. Lisboa, 46pp.
- Medeiros, A.C., Pilar, L. & Fernandes, A.P. (1964) Carta Geológica de Portugal, na escala 1/50000. Notícia Explicativa da Folha 13-B (Castelo de Paiva). *Serviços Geológicos de Portugal*. Lisboa, 61pp.
- Mendes, B. & Oliveira, J.F.S. (2004) *Qualidade da água para consumo humano*. Lidel-Edições Técnicas Lda, Lisboa, 626 pp.
- Monteiro, A. [coord.] (2005) *Atlas Agroclimatológico do Entre Douro e Minho – Relatório Final*. Projecto POCTI/GEO/14260/1998. 286pp.
- 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.
- Mook, W.G. (2000) *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications*. Volume I.
- Moret, L. (1946) *Les sources thermominérales*. Masson. 146 pp.
- Nordstrom, D.K. & Munoz, J.L. (1994) *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Publs. 493p.
- Ortigão, R. (1875) *Banhos de Caldas e águas minerais*. Livraria Universal, Magalhães & Moniz Editores, Porto. 135 pp.
- Pereira, E., Ribeiro, A., Carvalho, G.S., Noronha, F., Ferreira, N. & Monteiro, J.H. (1989) Carta Geológica de Portugal, escala 1/200.000. Folha 1. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.

- Press, F., Siever, R., Grotzinger, J. & Jordan, T.H. (2004) *Understanding Earth*. 4th Edition. W. H. Freeman & Company, 567 pp.
- Ribeiro, O., Lautensach, H. & Daveau, S., 1987, *Geografia de Portugal - Vol. I. A posição geográfica e o território*. Edições João Sá da Costa, Lisboa, pp. 1-334 p.
- Ribeiro, O., Lautensach, H. & Daveau, S., 1988, *Geografia de Portugal - Vol II. O ritmo climático e a paisagem*. Edições João Sá da Costa, Lisboa, pp. 336-623.
- Ribeiro, A. & Almeida, F. M. (1981) Geotermia de baixa entalpia em Portugal continental. *Geonovas*, 1(2): 60-71.
- Sanders, L.L. (1998) *A manual of field hydrogeology*. Prentice Hall. 381 pp.
- Singhal, B.B.S. & Gupta, R.P. (2010) *Applied hydrogeology of fractured rocks*. Second edition. Springer, Dordrecht, 408 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.
- Tavares, F. (1810) *Instruções e cautelas practicas sobre a natureza, diferentes especies, virtudes em geral, e uso legitimo das águas mineraes, 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, J. (2011) *Hidrogeomorfologia e sustentabilidade de recursos hídricos subterrâneos*. Universidade de Aveiro, 504 pp. (Tese de Doutoramento).
- TERMARED (2011) *Catálogo de águas termais do espaço SUDOE*. SUDOE - Programa de Cooperação Territorial do Espaço Sudoeste Europeu, 135 pp.
- 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.

Páginas da internet

<http://sniamb.apambiente.pt/atlas/>

<http://snirh.pt>