



## Avaliação da qualidade das águas termais das Caldas da Rainha (Portugal): contribuição de traçadores geoquímicos e isotópicos



Centro Hospitalar  
Caldas da Rainha

J.M. MARQUES <sup>1\*</sup>, H. GRAÇA <sup>2</sup>, H.G.M. EGGENKAMP <sup>1</sup>, P.M. CARREIRA <sup>3</sup>, M.J. MATIAS <sup>1</sup>,  
B. MAYER <sup>4</sup>, D. NUNES <sup>3</sup>, V.N. TRANCOSO <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Petrologia e Geoquímica, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal [jose.marques@ist.utl.pt](mailto:jose.marques@ist.utl.pt)

<sup>2</sup> Centro Hospitalar das Caldas da Rainha, Rua Diário de Notícias, 2500-176, Caldas da Rainha, Portugal

<sup>3</sup> Instituto Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional nº 10, 2685 Sacavém, Portugal.

<sup>4</sup> University of Calgary, Depart. of Geoscience, 2500 Univ. Drive NW, Calgary, Alberta, Canada, T2N 1N4



## 1. Introdução

Este estudo teve como principal **objectivo** aprofundar o conhecimento acerca do modelo de circulação das águas termais das Caldas da Rainha e avaliar a sua vulnerabilidade à poluição de origem antrópica.

Os **isótopos ambientais** oxigénio-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ), deutério ( $\delta^2\text{H}$ ) e trítio ( $^3\text{H}$ ) foram utilizados como traçadores do fluxo subterrâneo.

A determinação dos **isótopos do carbono** ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ ) veio dar um contributo para a identificação da origem do carbono nas águas termais, tendo sido igualmente utilizada como ferramenta na “**datação**” das águas termais.

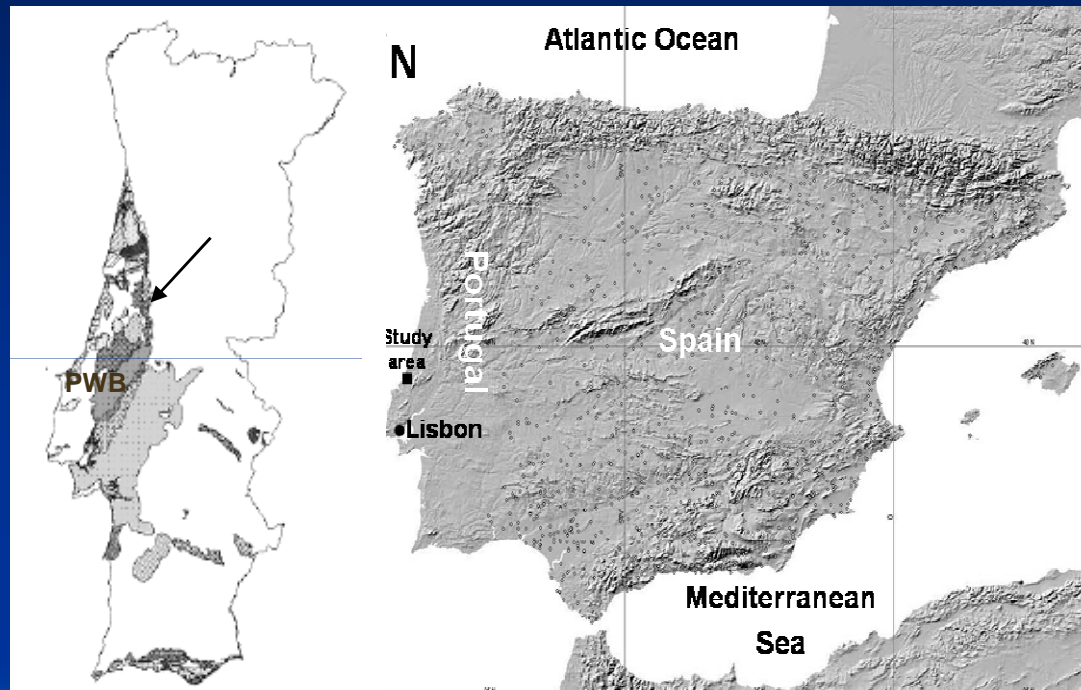
A análise dos **valores**  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$  no sulfato presente nas águas termais contribuiu para a determinação da origem do sulfato quer nas águas termais quer nas águas “normais” da região.

A **geoquímica convencional** permitiu, conjuntamente com a geoquímica isotópica e estudos de interacção água-rocha a elaboração de um modelo hidrogeológico consistente.



## 2. Enquadramento geológico-estrutural e hidrogeológico

Os recursos hidrotermais das Caldas da Rainha encontram-se localizados na Orla Meso-Cenozoica Ocidental Portuguesa (Fig. 1).



**Fig. 1** – Localização da area de estudo. Adaptado de [snig.igeo.pt](http://snig.igeo.pt) e [www.ucm.es/](http://www.ucm.es/). A seta indica a Orla Meso-Cenozoica Ocidental Portuguesa (PWB – Portuguese Western Border).

## 2. Enquadramento geológico-estrutural e hidrogeológico (cont.)

As águas termais emergem através de nascentes junto a uma falha inclinada ( $60^\circ$  E), cartografada localmente com direcção aproximadamente N-S.

Esta falha encontra-se mapeada como o contacto entre as rochas detríticas do Jurássico Superior ( $J^{3-4}$ ) e as margas do Hetangiano-Retiano ( $J^1_{ab}$ ).

As camadas aflorantes do Jurássico Superior ( $J^{3-4}$ ) são formadas por uma série de rochas detríticas, grés e argilas de cor diversa (Zbyszewski & Moitinho de Almeida, 1960).

A maiores profundidades encontramos principalmente rochas calcárias ( $J^3_c/J^3_b$  e  $J^2_{abc}$ ).

Os furos de exploração de água termal captam este recurso hidromineral a partir dos calcários Jurássicos.

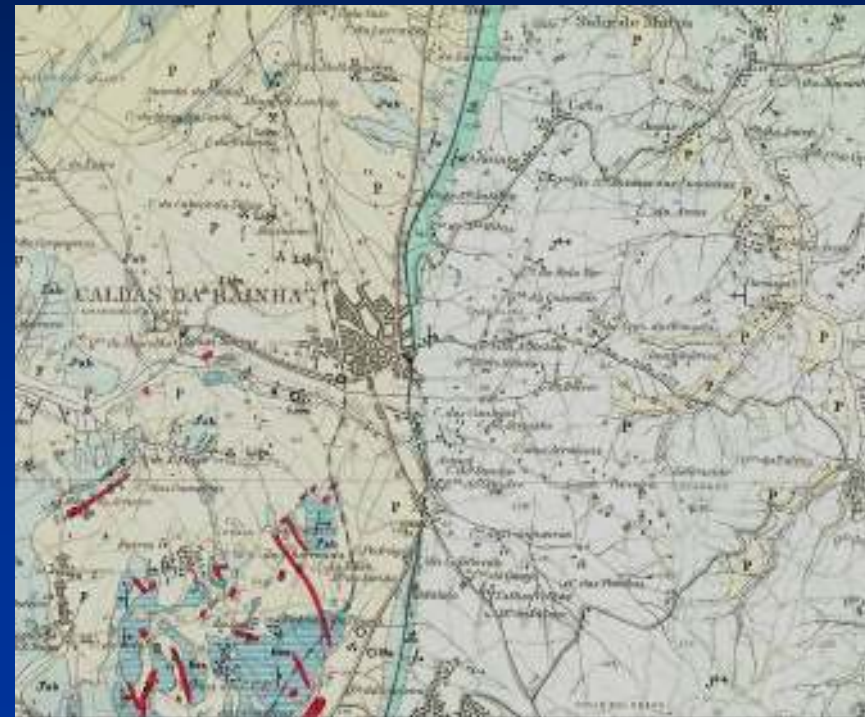


Fig. 2 – Extracto da Carta Geológica de Portugal – Folha 26-D – Caldas da Rainha. Serviços Geológicos de Portugal.

## 2. Enquadramento geológico-estrutural e hidrogeológico (cont.)

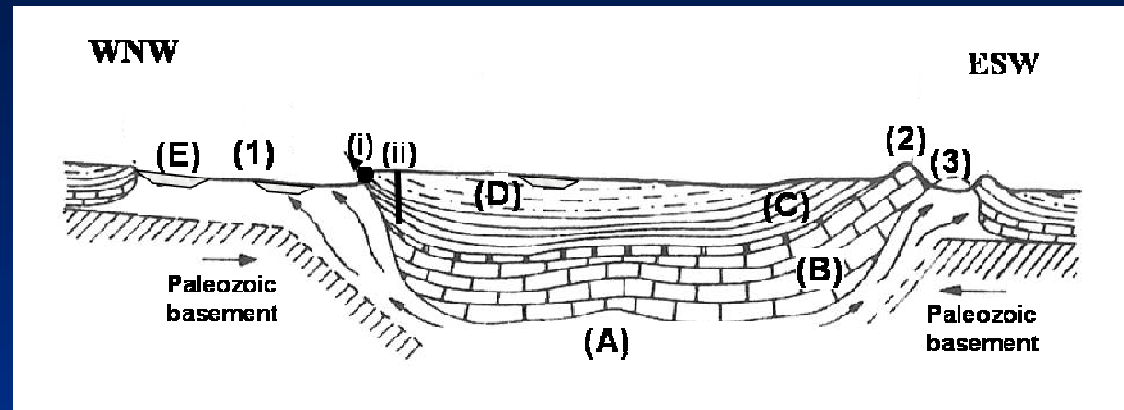


Fig. 3 - Corte geológico-estrutural esquemático da região em estudo. Adaptado de Zbyszewski (1959).

- (A)  $J^1_{ab}$  - margas - Hetangiano-Retiano
- (B)  $J^2_{abc}$  - calcários - Jurássico
- (C)  $J^3_c / J^3_b$  - calcários - Jurássico Superior
- (D)  $J^{3-4}$  - rochas detríticas do Jurássico Superior
- (E) P - depósitos sedimentares - Pliocénico

(1) Diapiro das Caldas da Rainha; (2) Serra dos Candeeiros; (3) Diapiro da Fonte da Bica. As setas indicam a direcção dos movimentos.

(i) Nascente termomineral; (ii) Furo de captação de água termomineral.

### 3. Metodologia adoptada e técnicas analíticas

Os trabalhos de campo tiveram a seguinte orientação:

- i) amostrar **águas** subterrâneas **não termais**, associadas às diferentes formações geológicas da região em estudo.
- ii) tentar que esta amostragem fosse efectuada, tanto quanto possível, a **diferentes cotas** por forma a permitir a posterior determinação das potenciais áreas de recarga do sistema hidromineral das Caldas da Rainha.
- iii) recolher igualmente amostras de **águas termais**, provenientes de diversos locais de amostragem, para a caracterização do sistema hidromineral em estudo.
- iv) proceder a **amostragem sazonal** (ao longo do período de execução deste estudo) de modo a fazer coincidir os trabalhos de campo com o decorrer da época das chuvas e da estação seca.
- v) **Seleccionar os melhores locais para amostragem**, tendo em vista a determinação da idade das águas ( $^{14}\text{C}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) e da origem do sulfato presente nas águas termais ( $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$ ).

### 3. Metodologia adoptada e técnicas analíticas (cont.)

O pH, a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e a condutividade eléctrica das águas foram determinados *in-situ*.

A determinação das concentrações dos elementos maiores e menores nas águas foi efectuada no Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico (LAMPIST).

Os isótopos ambientais ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  e  $^3\text{H}$ ) foram determinados no Instituto Tecnológico e Nuclear / ITN / Portugal.

A datação das águas ( $^{14}\text{C}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) foi efectuada no Center for Applied Isotope Studies, The University of Georgia, USA.

A análise dos valores  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$  no sulfato presente nas águas termais e “normais” da região foi efectuada no Isotope Science Laboratory, Department of Physics and Astronomy, University of Calgary, Canadá.

### 3. Metodologia adoptada e técnicas analíticas (cont.)



Locais de amostragem de águas da região em estudo. Casal dos Chãos (poço); Quinta das Janelas (nascente  $\approx 31^{\circ}\text{C}$ ); Ribeira da Tornada (a água flui por debaixo da ponte; Moitas (poço).



## 4. Geoquímica das águas termais das Caldas da Rainha

As **águas termais das Caldas da Rainha** apresentam as seguintes assinaturas geoquímicas:

1) Temperatura de emergência  $\approx 33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

2) Pertencem à *facies* Cl-Na;

3) Valores de sulfato elevados  $\approx 600\text{ mg/L}$

4) Presença de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  and  $\text{S}^{2-}$ .

As espécies reduzidas de enxofre podem estar associadas à presença de bactérias redutoras do sulfato.

5) Resíduo seco  $\approx 2800\text{mg/L}$ .



**Águas termominerais da “Quinta das Janelas”**



## 5. Geoquímica das águas da região em estudo

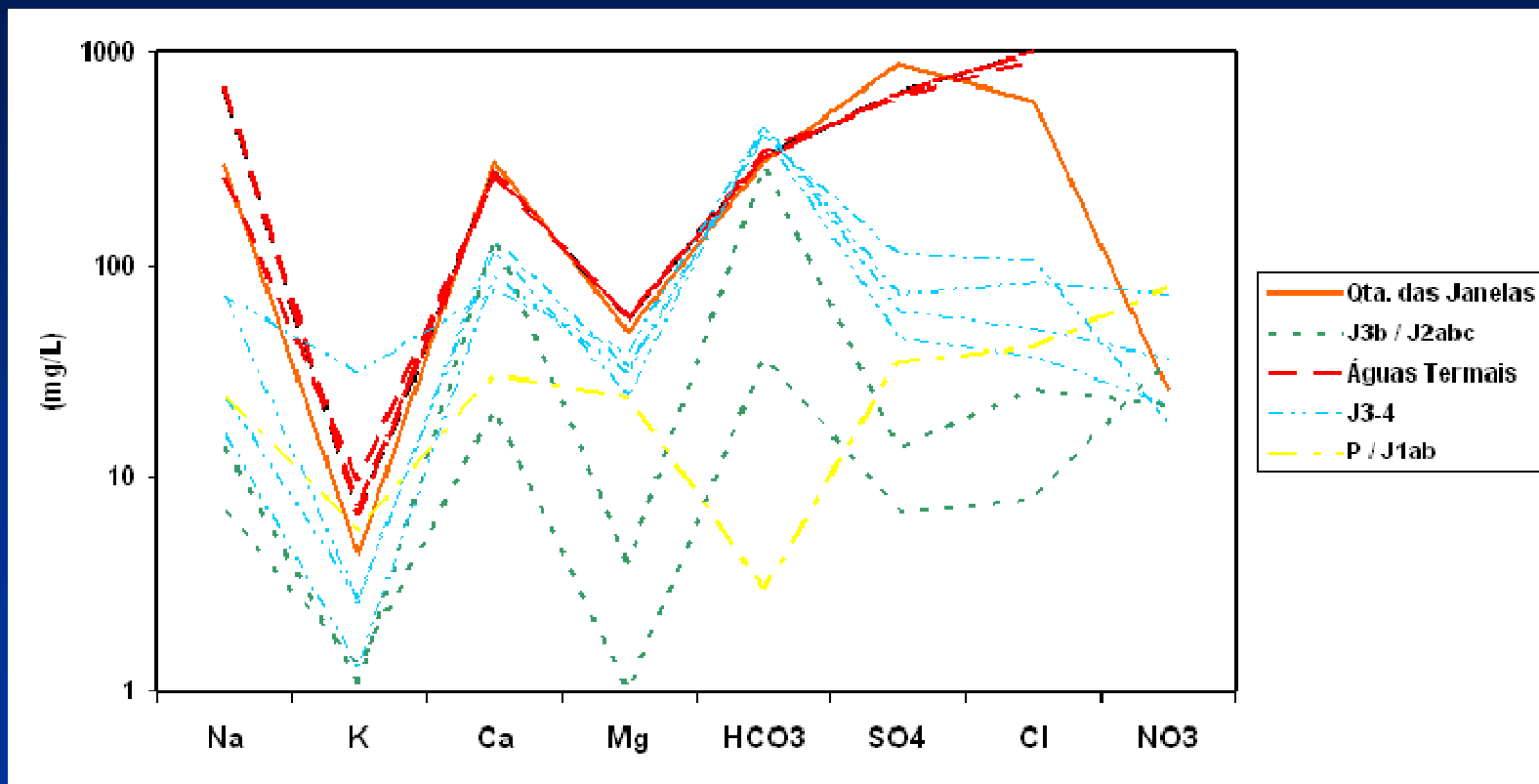


Fig. 4 - Diagrama Schoeller-Berkaloff modificado para águas representativas dos diferentes sistemas aquíferos da região em estudo.

O impacto antrópico nas águas subterrâneas associadas à formação J<sup>3-4</sup> é evidenciado pelo aumento das concentrações em SO<sub>4</sub>, Cl e NO<sub>3</sub>.

## 6. Geoquímica isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ; $\delta^2\text{H}$ )

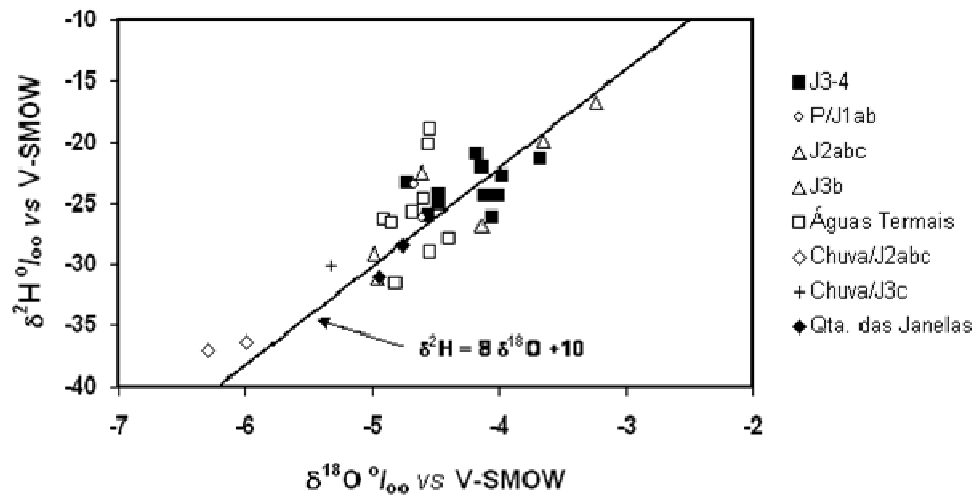
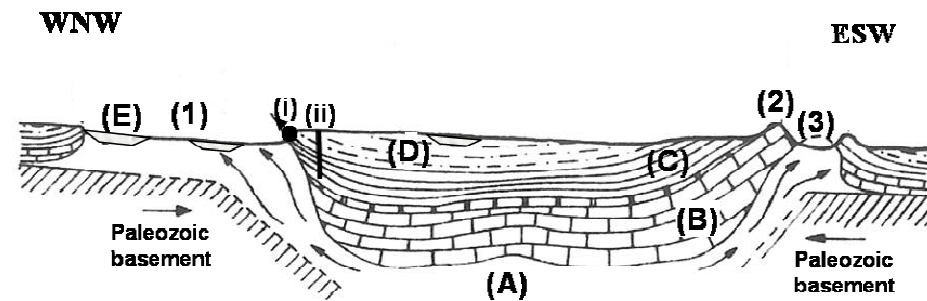


Fig. 5 - Diagrama  $\delta^2\text{H}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  para as águas subterrâneas associadas a diferentes formações geológicas da região em estudo.

A **área de recarga** do sistema hidromineral das Caldas da Rainha é **bastante indiferenciada**, encontrando-se fundamentalmente localizada na zona da Serra dos Candeeiros, infiltrando-se em diferentes formações geológicas ( $J^3_b/J^2_{abc}$ ).



Corte geológico-estrutural esquemático da região em estudo. Adaptado de Zbyszewski (1959).

- (A)  $J^1_{ab}$  - margas - Hetangiano-Retiano
- (B)  $J^2_{abc}$  - calcários - Jurássico
- (C)  $J^3_c / J^3_b$  - calcários - Jurássico Superior
- (D)  $J^{3-4}$  - rochas detríticas do Jurássico Superior
- (E) P - depósitos sedimentares - Pliocénico

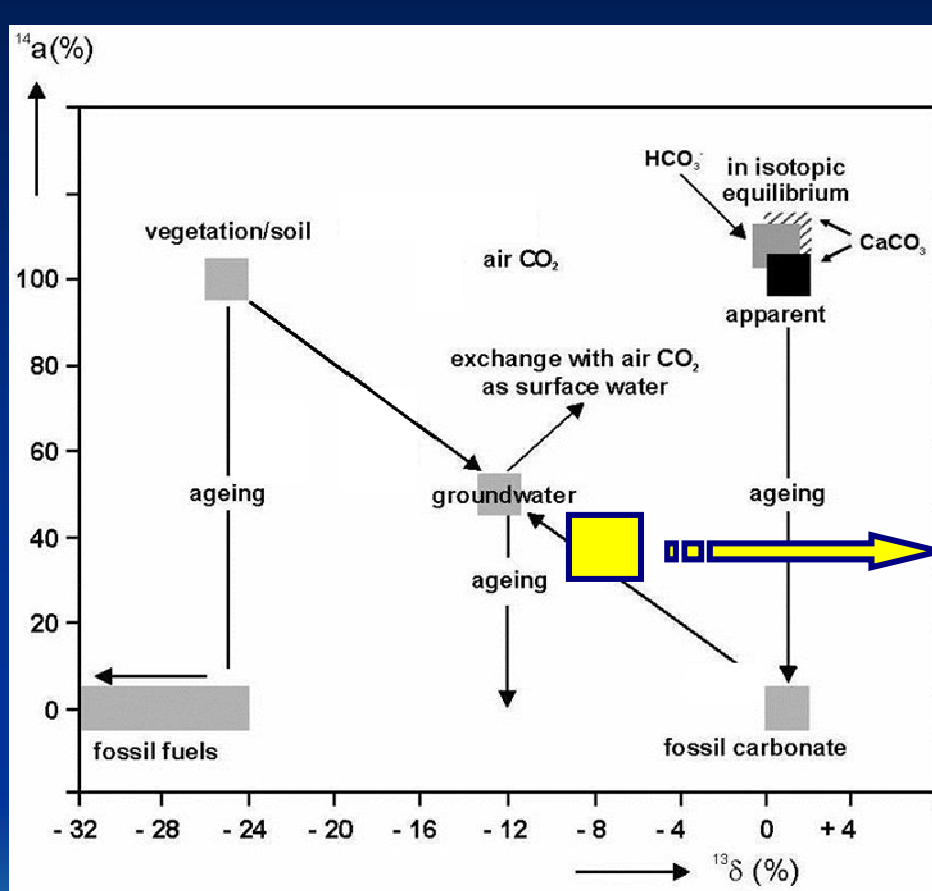
## 7. "Idade" das águas termais das Caldas da Rainha

Tabela 1 – Idade aparente das águas termais das Caldas da Rainha.

Ref <sup>a</sup>	Idade aparente, anos BP	pmC, % de carbono moderno	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ vs V-PDB
Caldas da Rainha AC2 (*)	7710 ± 40	38,29 ± 0.18	-8,6
Caldas da Rainha AC3 (*)	6520 ± 40	44,39 ± 0.20	-9,9
Piscina da Rainha (**)	7860 ± 40	37,58 ± 0.18	-7,8
Quinta das Janelas (**)	9850 ± 40	29,33 ± 0.14	-6,6

Notas: (\*) furo de captação; (\*\*) nascente.

## 7. "Idade" das águas termais das Caldas da Rainha (cont.)



Domínio das águas termais das Caldas da Rainha

Fig. 6 - Diagrama esquemático mostrando as relações entre os valores  $\delta^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{a}(\%)$  na natureza. Adaptado de Mook (2000).

## 7. “Idade” das águas termais das Caldas da Rainha (cont.)

### Algumas considerações:

- i) As águas termais da “Piscina da Rainha” não apresentam  $^3\text{H}$ , o que indica um tempo de circulação (“idade”) relativamente longo e demorado.
- ii) As águas subterrâneas associadas a sistemas cársticos regionais usualmente apresentam uma “idade”  $> 1000$  anos (Criss et al. 2007).
- iii) Nestes casos a determinação da “idade” das águas pelo método do  $^{14}\text{C}$  deverá ser corrigida pelos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (tal como no caso em estudo) – Gonfiantini & Zuppi (2003).
- iv) Combinando os valores de  $^{14}\text{C}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  podemos obter uma medida da interacção água-rocha carbonatada.



**As águas termais das Caldas da Rainha são “antigas” – factor fundamental para uma gestão sustentável deste georrecurso.**

## 8. Aspectos ambientais (problemas de contaminação)

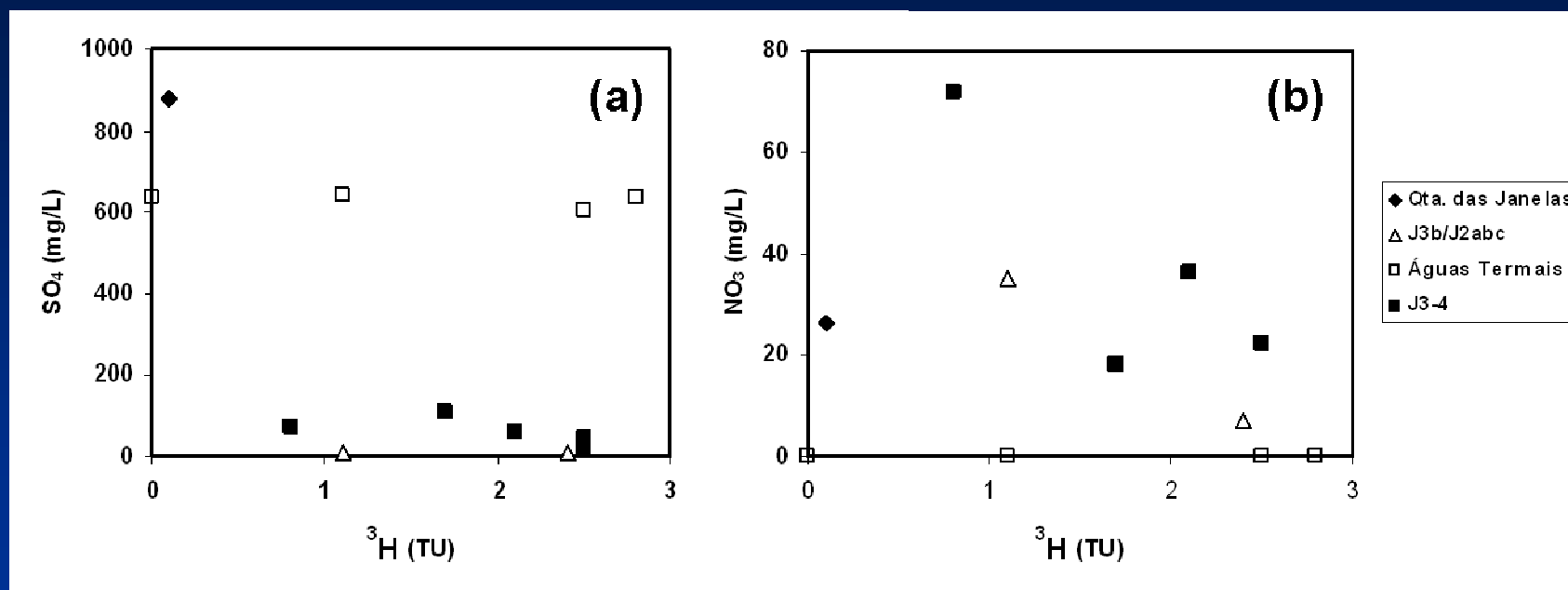


Fig. 7 - Diagramas (a)  $\text{SO}_4$  vs  $^3\text{H}$  e (b)  $\text{NO}_3$  vs  $^3\text{H}$  para as águas subterrâneas atribuídas a diferentes formações geológicas

Os resultados obtidos indicam que as águas termais das Caldas da Rainha parecem estar “isoladas” dos processos de contaminação antrópica detectados nas águas subterrâneas mais superficiais associadas à formação geológica (■) J<sup>3-4</sup>.

As concentrações em  $^3\text{H}$  determinadas nas águas dos furos AC1-B, AC2 e JK1 deverão ser atribuídas à existência de um eventual processo mistura entre águas pertencentes a sistemas distintos.

## 9. Isótopos de enxofre e oxigénio no sulfato ( $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$ e $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$ ) das águas em estudo

Tabela 2 – Valores  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$  e  $\text{SO}_4$  nas águas em estudo.

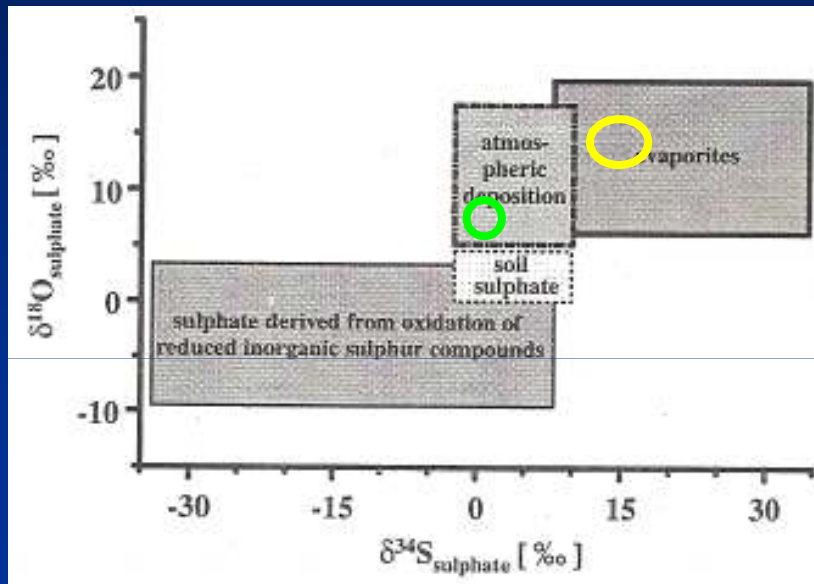


Fig. 8 – Variações dos valores  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$  observados nos sulfatos de origem atmosférica, pedogénica e geogénica. Adaptado de Herczeg & Cook (2001).

Ref. <sup>a</sup>		$\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$ ‰	$\text{SO}_4$ (mg/l)
Quinta das Janelas	Grupo 1	19,1	16,2	802
Piscina da Rainha		17,1	13,3	600
AC2		17,8	11,1	604
AC3		14,9	14,8	600
Moitas	Grupo 2	4,1	9,3	56
Casal da Marinha		1,5	8,6	48



## 10. Modelo conceptual das águas termais das Caldas da Rainha

A **área recarga** deverá ser atribuída às formações geológicas localizadas no **bordo W da Serra dos Candeeiros** (com base nos resultados dos isótopos estáveis  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ).

A **estrutura sinclinal regional** será a grande responsável pelo **escoamento subterrâneo** deste sistema hidromineral. As águas meteóricas infiltradas escoam subterraneamente ao longo do chamado sinclinal de A-dos-Francos ( $\approx 15$  km de extensão). Ao longo da sua trajectória subterrânea as águas meteóricas infiltradas irão adquirir temperatura relativamente elevada promovendo a **interacção água-rocha e a dissolução das rochas carbonatadas e evaporíticas (gesso e halite)**.

A **zona de descarga** localiza-se no **bordo W do sinclinal**, é caracterizada pela ocorrência de diversos locais de captação de águas termais (nascentes e furos) na área das Caldas da Rainha.

Conjugando a informação da datação das águas Termais das Caldas da Rainha (através do método do  $^{14}\text{C}$  (c/ correcção dos valores com base no  $\delta^{13}\text{C}$ ) e as concentrações em  $^3\text{H}$  obtidas nas águas termais (ex. nascente da “Piscina da Rainha”), podemos afirmar estarmos na presença de um sistema hidromineral com um **tempo de circulação considerável**, o que vai ao encontro da **extensão do sinclinal** de A-dos-Francos.

## 10. Modelo conceptual das águas termais das Caldas da Rainha (cont.)

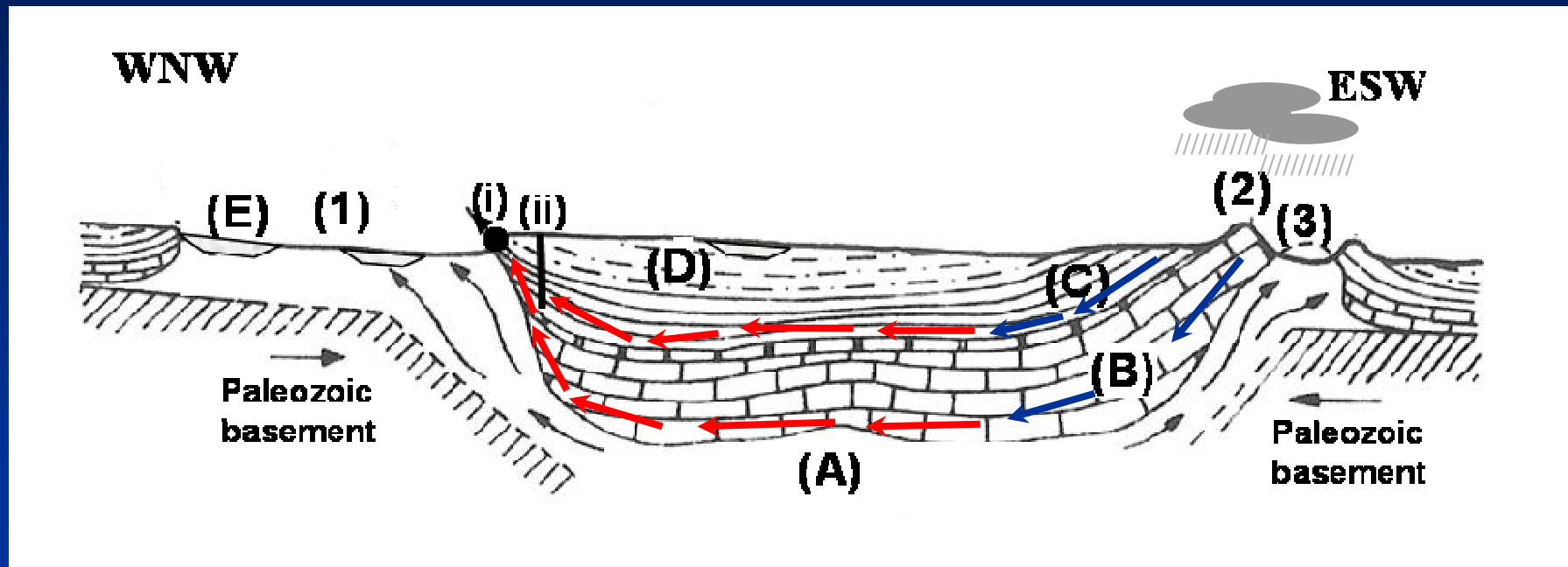


Fig. 9 - Corte geológico-estrutural esquemático da região em estudo. Adaptado de Zbyszewski (1959).

## Equipa de investigação

### Equipa de investigação do CEPGIST envolvida no Estudo:

Prof. Auxiliar José Manuel Marques (*Investigador Responsável pelo Estudo*)

Prof<sup>a</sup>. Associada c/ Agregação Maria José Matias

Investigadora Auxiliar Eng<sup>a</sup>. Maria João Basto

Investigador Auxiliar Dr. Rui Córes Graça

Investigador Auxiliar Dr. Hermanus Eggenkamp (*Programa Ciência 2007*)

Prof. Catedrático Jubilado Luís Aires-Barros

Maria de Lurdes Silva (*Técnica de Laboratório*)

### *Consultores:*

*Dr. PhD. Bernhard Mayer – University of Calgary / Canadá*

*Doutora Paula Carreira - Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) / Portugal*

*Agradecimento especial* ao Dr. Henrique Graça (*Director Técnico das Caldas da Rainha*)

## Agradecimento

**Este Estudo foi solicitado e financiado pelo Centro Hospitalar das Caldas da Rainha, tendo sido executado no âmbito do Protocolo estabelecido entre o Centro Hospitalar das Caldas da Rainha e o Instituto Superior Técnico (IST), através do Centro de Petrologia e Geoquímica do IST.**



*Obrigado pela vossa atenção*